

# ANORGANIKUM

ANORGANISCH-CHEMISCHES  
LEHR- UND PRAKTIKUMSBUCH



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

# **ANORGANIKUM**

**LEHR- UND PRAKTIKUMSBUCH  
DER ANORGANISCHEN CHEMIE  
MIT EINER EINFÜHRUNG  
IN DIE PHYSIKALISCHE CHEMIE**

**VON EINEM AUTORENKOLLEKTIV  
HERAUSGEGEBEN VON PROF. DR. LOTHAR KOLDITZ**



**VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN  
BERLIN 1967**

Dem Autorenkollektiv gehören an:

Dr. G. Blumenthal, Dr. S. Engels, Dr. I. Fitz, Prof. Dr. W. Haberditzl, Dr. K. H. Heckner,  
Dr. D. Heinz, Dr. G. Henrion, Prof. Dr. R. Landsberg, Dr. W. Schmidt, G. Scholz,  
Dr. R. Stange †, P. Starke, Dr. K.-Th. Wilke, Dr. I. Wilke.

ES 18 C 4

Verantwortlicher Lektor: I. Wenig

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967

Alle Rechte vorbehalten

Printed in the German Democratic Republic

Lizenz-Nr. 206-435/109/67

Gesamtherstellung: Druckerei Fortschritt Erfurt

Schutzumschlag: Hartwig Hoefmann

## Vorwort

An vielen Hochschulen und Universitäten wird versucht, eine Umgestaltung der Praktika zu erreichen. Man geht vom klassischen Vorbild ab, das sich viele Jahrzehnte bewährt hat, aber doch nun einer Veränderung bedarf, und ist bestrebt, eine neue Form zu finden. Auch an den Chemischen Instituten der Humboldt-Universität sind seit längerer Zeit Diskussionen und Versuche im Gange, zu einer möglichst effektiven Umgestaltung zu gelangen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß es viele Wege gibt, die Erfolg versprechen, und damit die Entscheidung für eine bestimmte Richtung nicht leichtfällt. Aus den jeweiligen Vorschlägen, die im einzelnen immer wieder abgewandelt wurden, scheinen sich aber zwei wesentliche Dinge herauszukristallisieren. Es ist zu fordern, daß eine verstärkte Durchdringung der anorganischen und organischen Praktika mit theoretischen Grundlagen — ohne Vernachlässigung der praktischen Arbeit — erfolgt und daß die Studenten bereits während ihrer Ausbildung in den ersten Jahren zu einer forschenden Tätigkeit erzogen werden.

Die Vermittlung allgemeiner chemischer Grundlagen ist schon seit längerem die Aufgabe der Anorganiker bei der Betreuung der ersten Semester gewesen. Dabei gehen aber die Ansichten, was zum Bereich der allgemeinen Chemie gehört, auseinander. Es ist wohl an der Zeit, nicht mehr von allgemeiner Chemie zu sprechen, sondern möglichst früh eine Einführung in die physikalische Chemie auf exakter Grundlage zu geben. Das kann am wirksamsten in direkter Zusammenarbeit mit den Physikochemikern geschehen. So ist auch dieses Buch aus einer solchen Zusammenarbeit heraus entstanden. Die Verzahnung zwischen anorganischer und physikalischer Chemie ist in der Ausbildung stärker zu beachten als im Falle der organischen Chemie, die zu späterer Zeit vermittelt wird, wo die Grundlagen der physikalischen Chemie dem Studenten bekannt sein müssen. Damit ist es erklärlich, daß ein anorganisches Praktikumsbuch breiter aufgebaut sein muß als ein organisches und nicht als spezifisch anorganisches Buch erscheinen kann.

Unser Buch ist aus acht Abschnitten aufgebaut, die keineswegs in der gegebenen Reihenfolge durchgearbeitet werden sollen, sondern zum größten Teil nebeneinander zu benutzen sind. Der erste Abschnitt wurde von Frau Dr. I. Wilke und Herrn Dr. K.-Th. Wilke geschrieben und behandelt die wichtigsten einfachen Geräte und Arbeitsmethoden zusammen mit Arbeitsschutzvorschriften. Dieser Teil ist leicht faßbar und muß eindeutig zu Anfang des Studiums behandelt werden. Alle übrigen Teile sind entsprechend den persönlichen Neigungen der Lehrenden nebeneinander zu gebrauchen. Grundlegend ist das von Herrn Prof. Dr. W. Haberditzl verfaßte Kapitel über „Bausteine der Materie“, dem wegen seiner Bedeutung für ein wirkliches Verständnis chemischer Vorgänge relativ viel Platz eingeräumt wurde. Obwohl es sich um ein einführendes Buch handelt, ist der Versuch unternommen worden, vom Bohrschen Atommodell abzugehen und von vorn-

herein die Hilfsmittel der Quantenchemie anzuwenden. Dabei wird lediglich etwas Übung im Differenzieren vorausgesetzt und auch nur soweit, wie es im Lehrplan der Erweiterten Oberschule vorgesehen ist. Breiten Raum erhielten auch die folgenden Kapitel „Chemische Kinetik und Reaktionsmechanismen“, „Gleichgewichte und chemische Thermodynamik“ und „Elektrochemie“. Die beiden ersten Kapitel wurden von Herrn Dr. R. Stange begonnen und von Herrn Dr. K. H. Heckner und Herrn Prof. Dr. R. Landsberg (Elektrochemie) zu Ende geführt. Herrn Dr. Stange hat ein plötzlicher Tod mitten aus seiner Arbeit gerissen.

Der Abschnitt „Verbindungen und Reaktionen in der anorganischen Chemie“ wurde von Herrn Dr. W. Schmidt geschrieben und gibt mit der Einteilung nach Stoffklassen und Reaktionstypen einen Überblick über die anorganische Chemie.

Die Abschnitte über „Nichtmetalle“ von Herrn Dr. I. Fitz und über „Metalle“ von Herrn Dr. S. Engels haben speziellen Charakter und dienen der Bearbeitung einzelner Gruppen des Periodensystems. Diese Teile sind in Verbindung mit dem präparativen Abschnitt von Frau Dr. I. Wilke und Herrn Dr. K.-Th. Wilke zu verwenden, der z. T. tabellenmäßig die Stoffklassen nach präparativen Operationen zusammenstellt.

Im Kapitel „Qualitative Analyse“ von Herrn Dipl.-Chem. G. Scholz und Herrn Dipl.-Chem. P. Starke stehen ebenfalls die Arbeitsmethoden im Vordergrund. Der klassische Analysengang tritt demgegenüber zurück, im Hinblick auf seinen großen didaktischen Wert wird er aber trotzdem vollständig behandelt. Das Kapitel über „Quantitative Analyse“ gliedert sich auf in „Grundlagen der quantitativen Analyse“ (Herr Dr. G. Blumenthal) und „Elektrochemische Methoden der quantitativen Analyse“ (Herr Dr. G. Henrion). Es wurde auch in diesem Teil Wert darauf gelegt, das Wesen der Methoden in Verbindung mit einer gründlichen theoretischen Fundierung herauszustellen.

Im Anschluß an unsere Grundausbildung (3 Jahre) nach dem organischen Praktikum wird eine Arbeit durchgeführt, die Forschungscharakter besitzt. In der Regel stammen die Themen aus der Industrie, sie können aber auch mit den Forschungsvorhaben der Institute zusammenhängen. Nach unseren Erfahrungen ist eine solche Aufgabe für die Ausbildung der Studenten von großem Nutzen. Sie erfordert eine komplexe Anwendung der im ersten Ausbildungsabschnitt erworbenen Kenntnisse und geht in die Bewertung der vor der praktischen Diplomarbeit abgelegten Hauptprüfung ein. Das kurze Kapitel, das darauf Bezug nimmt, wurde von Herrn Dr. D. Heinz verfaßt.

Wir haben bewußt nicht ein Buch geschrieben, das in chronologischer Reihenfolge den anorganischen Ausbildungsabschnitt behandelt. Der Student sollte ein Buch in die Hand bekommen, das zum Nachdenken anregt und ihn nicht verführt, eine Anzahl von Aufgaben der Reihe nach mechanisch zu erledigen. Das Anorganikum ist eine Anleitung zum Studium, das die Mitwirkung des Lehrpersonals in starkem Maße erfordert. In bezug auf die Kombination der einzelnen Teile sollte dem Lehrpersonal eine große Variationsmöglichkeit offengelassen werden.

Dem VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, besonders den Mitarbeiterinnen des Lektorats Chemie, sprechen wir unseren besten Dank für die gute Gestaltung des Buches aus, ebenso den beteiligten Mitarbeitern der Druckerei Fortschritt Erfurt.

# Inhalt

Verzeichnis der verwendeten Symbole .....	XXIX
<b>A. Laboratoriumsausrüstung und Laboratoriumsmethoden .....</b>	<b>1</b>
A.1. Werkstoffe und Geräte .....	1
1.1. Glas .....	1
1.2. Glasgeräte .....	4
1.3. Keramiken und Quarz als Gerätematerialien .....	6
1.4. Metalle und Graphit als Gefäßmaterialien .....	7
1.5. Laboratoriumsgeräte und Zubehör .....	8
1.6. Hilfsmittel für Laborarbeiten .....	8
1.7. Reinigen der Geräte .....	9
A.2. Erzeugung, Messung und Regelung von Temperaturen .....	10
2.1. Temperaturerzeugung .....	10
2.1.1. Wärmeerzeugung und Geräte .....	10
2.1.2. Kälteerzeugung und Kältemittel .....	11
2.2. Temperaturmessung .....	11
2.3. Temperaturregelung .....	13
A.3. Laborarbeiten .....	13
3.1. Zerkleinern .....	13
3.2. Lösen und Mischen .....	14
3.3. Trennen .....	15
3.3.1. Abdampfen .....	15
3.3.2. Kristallisation .....	16
3.3.3. Sorption und Ionenaustausch .....	16
3.3.4. Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren .....	17
3.3.5. Destillieren .....	19
3.3.6. Sublimieren .....	22
3.3.7. Extrahieren und Verteilen .....	22
3.3.8. Trocknen .....	24
3.4. Erzeugung und Behandlung von Gasen .....	27
3.4.1. Gaserzeugung .....	27
3.4.2. Reinigen und Trocknen der Gase .....	28
3.4.3. Gase aus Stahlflaschen .....	29
3.4.4. Auffangen und Aufbewahren von Gasen .....	31
3.4.5. Mengenummessung von Gasen .....	31
3.5. Versuche unter veränderten Druckbedingungen .....	31
3.5.1. Anwendung von Vakuum .....	31
3.5.2. Anwendung von Druck .....	34
3.6. Protokollführung .....	35
A.4. Arbeitsschutz .....	36

<b>B. Bausteine der Materie</b> .....	39
B.1. Die atomistische Struktur der Materie .....	39
1.1. Die Erhaltung der Masse .....	39
1.2. Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen .....	40
1.3. Gesetze von GAY-LUSSAC, HUMBOLDT und AVOGADRO, chemische Gleichungen .....	40
1.4. Ideale Gase, Zustandsgleichung, Bestimmung von Molmassen .....	41
1.5. Ideale Festkörper .....	43
B.2. Kinetische Theorie der Materie .....	45
2.1. Molwärme idealer Gase .....	48
2.2. Stoßzahl und mittlere freie Weglänge, Diffusion und Wärmeleitung .....	50
2.3. Molwärme idealer Festkörper .....	51
B.3. Grundlagen der Quantentheorie .....	51
3.1. Klassische Physik und atomare Struktur der Materie .....	52
3.2. Wirkungsquantum. Quantentheorie der Molwärmern .....	52
3.3. Lichtelektrischer Effekt. Photonen .....	53
3.4. Elektronen .....	54
3.5. Quantentheorie und klassische Physik .....	56
3.6. Einige Grundgedanken der Quantenmechanik in elementarer Darstellung .....	56
B.4. Elementarteilchen und Atomkerne .....	58
4.1. Elementarteilchen .....	59
4.1.1. Übersicht über einige der wichtigsten Elementarteilchen .....	59
4.2. Atomkerne .....	61
4.3. Radioaktivität, Kernreaktionen .....	62
4.4. Stabile und instabile Nuklide .....	63
B.5. Die Elektronenhülle der Atome .....	65
5.1. Stationäre Zustände des Atoms: Experimentelle Grundlagen .....	65
5.1.1. Elektronenstoßuntersuchungen .....	65
5.1.2. Röntgenspektren .....	66
5.1.3. Optische Spektren .....	68
5.2. H-Atom: Grundzustand .....	70
5.3. H-Atom: Angeregte Zustände .....	74
5.4. Drehimpuls, H-Atom im Magnetfeld .....	75
5.5. Elektronenkonfigurationen, Atomzustände, Periodensystem .....	77
5.6. Grenzen des Einelektronenmodells, Atome und Molekeln .....	79
B.6: Erscheinungsformen der chemischen Bindung .....	83
6.1. Energiestufen und Struktur von Molekeln .....	83
6.1.1. Rotationsspektren .....	83
6.1.2. Rotations-Schwingungs-Spektren .....	88
6.1.3. Elektronensprungspektren .....	90
6.1.4. Lösungsspektren .....	91
6.1.5. RAMAN-Spektren .....	92
6.1.6. Kernresonanzspektren .....	93
6.1.7. Beugungsmethoden .....	97

6.2. Chemische Bindung. Die Wasserstoffmolekel .....	98
6.2.1. Austauschentartung.....	98
6.2.2. Einschaltung der elektrostatischen Wechselwirkung.....	100
6.2.3. Die Elektronenpaarbindung.....	103
6.2.4. Molekülzustände (MO-Verfahren) .....	104
6.3. Molekeln mit vorwiegend kovalenten Bindungen.....	105
6.3.1. Valenz, Valenzwinkel, Hybridisierung .....	106
6.3.2. Mehrfachbindungen .....	108
6.3.3. Mesomerie .....	110
6.3.4. Anwendung der MO-Methode.....	111
6.3.5. Polare Molekeln, Dipolmomente .....	115
6.3.6. Elektronegativität, Ionenbindungsanteil .....	117
6.3.7. Atom- und Molekülgitter, zwischenmolekulare Kräfte .....	122
6.4. Ionen in Gitterstrukturen .....	123
6.4.1. Kristallstrukturanalyse .....	124
6.4.2. Gitterenergie .....	127
6.4.3. Ionenradien und Gittertypen .....	130
6.4.4. Übergänge zu anderen Arten der Kristallbildung .....	131
6.5. Ionen in Ligandenfeldern .....	133
6.5.1. Symmetrien .....	133
6.5.2. Komplexverbindungen: Experimentelle Grundlagen .....	138
6.5.3. Grundzüge der Magnetochemie .....	139
6.5.4. Elektrostatische Theorie der Komplexe .....	142
6.5.5. Kovalenzbindungen in Komplexen .....	146
6.6. Metallbindung .....	149
6.6.1. Metallbindung und Metallgitter, Ferro- und Antiferromagnetismus	149
6.6.2. Das Elektronengas .....	150
6.6.3. Bändermodell .....	151
6.6.4. Mischkristalle und intermetallische Phasen .....	152
6.6.5. Zusammenfassende Übersicht: Bindungsarten in Festkörpern ...	153
<b>C.I. Chemische Kinetik und Reaktionsmechanismen .....</b>	<b>156</b>
C.1. Gegenstand und Betrachtungsweise der chemischen Kinetik .....	156
C.2. Grundbegriffe der chemischen Kinetik (Ordnung, Molekularität und Geschwindigkeitskonstanten).....	158
2.1. Reaktionsordnung .....	160
C.3. Einfache kinetische Gesetzmäßigkeiten und die Analyse kinetischer Ergebnisse .....	161
3.1. Geschwindigkeitsgleichungen erster Ordnung .....	162
3.2. Reaktionen zweiter Ordnung .....	165
3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung .....	167
3.3.1. Bestimmung der Reaktionsordnung aus der Konzentrations- abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit .....	167
3.3.2. Halbwertszeitmethode .....	168
C.4. Experimentelle Gesichtspunkte zur chemischen Kinetik .....	169
C.5. Über den Aufbau der Geschwindigkeitskonstanten .....	171
5.1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit .....	171
5.2. Zur Interpretation des Häufigkeitsfaktors.....	172
5.3. Zur Eyringschen Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ..	174

C.6.	Kompliziertere Reaktionen	177
6.1.	Berücksichtigung der Rückreaktionen	177
6.2.	Parallelreaktionen	179
6.3.	Folgereaktionen	180
6.4.	Kettenreaktionen	182
C.7.	Homogene Reaktionen in Lösungen	185
7.1.	Allgemeine Gesichtspunkte zum Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf einer Reaktion	185
7.2.	Der Einfluß der Ionenstärke auf chemische Reaktionen in Lösungen (primärer Salzeffekt)	186
C.8.	Heterogene Reaktionen	188
8.1.	Rolle von Adsorptionserscheinungen bei Grenzflächenreaktionen	189
8.2.	Anwendung der Adsorptionsisotherme auf heterogene Reaktionen	191
C.9.	Katalyse	192
9.1.	Allgemeine Gesichtspunkte	192
9.2.	Homogene Katalyse	194
9.2.1.	Andere Beispiele für homogene Katalyse	196
9.3.	Heterogene Katalyse	198
C.10.	Isotopenmethoden in der chemischen Kinetik	198
10.1.	Allgemeine Gesichtspunkte	198
10.2.	Kinetische Isotopieeffekte	199
10.2.1.	Solventisotopieeffekt	202
10.3.	Isotopentraceruntersuchungen	202
10.4.	Isotopenaustauschuntersuchungen	203
10.4.1.	Elektronenaustauschreaktionen	204
10.4.2.	Ligandenaustausch	206
<b>C.II.</b>	<b>Gleichgewichte und chemische Thermodynamik</b>	<b>207</b>
C.1.	Gegenstand und Aufgaben der chemischen Thermodynamik	207
C.2.	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	209
2.1.	Allgemeine Gesichtspunkte	209
2.2.	Isotherme, isobare und adiabatische Vorgänge	212
2.2.1.	Isotherme Expansion oder Kompression	213
2.2.2.	Isotherm-isobare Prozesse	214
2.2.3.	Adiabatische Prozesse	215
C.3.	Thermochemie	217
3.1.	Reaktions- und Bildungsenthalpie	217
3.2.	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie (KIRCHHOFF-scher Satz)	221
C.4.	Konzentrationsmaße und partielle molare Größen	224
C.5.	Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik	227
5.1.	Die Entropie als Zustandsfunktion	227
5.1.1.	Entropieänderung bei isothermen Prozessen	229
5.1.2.	Abhängigkeit der Entropie von den Zustandsvariablen ( $p, v, T$ )	230
5.2.	Weitere Zustandsfunktionen des zweiten Hauptsatzes (maximale Nutzarbeit)	235

C.6. Chemische Gleichgewichte und Phasengleichgewichte .....	238
6.1. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen .....	238
6.2. Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz .....	240
6.3. Weitere Anwendungen des MWG auf homogene und heterogene Vorgänge .....	244
6.3.1. Diskussion einer homogenen Gasreaktion .....	244
6.3.2. Diskussion einer heterogenen chemischen Reaktion .....	245
6.3.3. Diskussion einer heterogenen Reaktion in flüssiger Phase....	245
6.3.4. Phasenumwandelgleichgewicht.....	246
6.3.5. Erstes <small>RAOULTS</small> ches Gesetz .....	246
6.3.6. Löslichkeitsgleichgewicht .....	247
6.3.7. <small>NERNST</small> scher Verteilungssatz .....	247
6.3.8. Gaslöslichkeit .....	248
6.3.9. Elektrolytische Dissoziation gelöster Gase .....	248
6.3.10. Ionenprodukt des Wassers .....	249
C.7. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und ihre Anwendung auf homogene Reaktionen .....	252
7.1. Druckabhängigkeit des Dampfdrucks.....	253
7.2. Erste <small>ULICH</small> sche Näherung .....	255
7.3. Zweite <small>ULICH</small> sche Näherung .....	255
C.8. Anwendung des MWG auf Gasreaktionen (Ausbeutebestimmungen) .....	258
C.9. Heterogene Vorgänge .....	265
9.1. Phasengleichgewichte .....	265
9.1.1. Phasengleichgewichte in Einstoffsystemen .....	265
9.1.2. Gleichgewicht zwischen Lösung und reiner Phase des Lösungsmittels .....	268
9.1.3. Gleichgewicht zwischen Lösung und reiner Phase des gelösten Stoffes bzw. zwischen zwei Lösungen .....	272
9.1.3.1. Dampfdruck- und Siedediagramme .....	272
9.1.3.2. Schmelzdiagramme .....	275
C.10. Elektrolytgleichgewichte .....	279
<b>C.III. Elektrochemie .....</b>	<b>289</b>
C.1. Ionentheorie .....	289
C.2. Die <small>FARADAY</small> schen Gesetze .....	289
C.3. Auf der Thermodynamik beruhende Grundlagen.....	290
3.1. <small>NERNST</small> sche Gleichung .....	290
3.2. Kompensationsschaltung zur Messung von Zellspannungen .....	291
3.3. Die Aktivität .....	292
3.4. Die Spannungsreihe. Standardpotentiale .....	293
3.5. Elektroden zweiter Art. Löslichkeitsprodukt .....	295
3.6. Konzentrationskette .....	295
3.7. Beweglichkeit, Überföhrungszahl und Ketten mit Überföhrung ....	296
3.8. Das Diffusionspotential .....	298
3.9. Ionenaustauscher, <small>DONNAN</small> -Gleichgewicht. Elektrochemisches Potential .....	299
3.10. Zellspannung als Summe von Potentialsprüngen. Doppelschicht ....	300
3.11. Grundlagen der potentiometrischen Titration .....	302

C.4. Kinetische Erscheinungen .....	304
4.1. Elektrolytische Leitfähigkeit.....	304
4.2. Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit .....	306
4.3. Schwache Elektrolyte .....	307
4.4. Starke Elektrolyte .....	308
4.5. Elektrodenkinetik .....	311
4.5.1. Diffusionsüberspannung .....	312
4.5.2. Grundlagen der Polarographie .....	315
4.5.3. Durchtrittsüberspannung .....	316
<b>D. Verbindungen und Reaktionen in der anorganischen Chemie.....</b>	<b>321</b>
D.I. Allgemeiner Teil .....	321
D.1. Isolierung und Einteilung der reinen Stoffe .....	321
1.1. Heterogene und homogene Systeme .....	321
1.2. Die Trennung heterogener Systeme in homogene Bestandteile ..	322
1.3. Die Überführung homogener Mischungen in reine Stoffe .....	325
Durchführung einer einfachen Destillation .....	326
Durchführung einer Rektifikation .....	327
Allgemeine Arbeitsmethodik bei der Umkristallisation .....	328
1.4. Eigenschaften und Identifizierung reiner Stoffe.....	329
1.5. Reinheitskriterien .....	330
1.6. Problematik des Reinheitsbegriffes .....	331
1.7. Einteilung der reinen Stoffe in Elementverbindungen und Ver-	
bindungen .....	332
D.2. Charakteristische Eigenschaften der wichtigsten Bausteine chemischer	
Verbindungen .....	335
2.1. Atome und Atomionen .....	335
2.1.1. Einteilung der Elemente auf Grund der Elektronenkon-	
figuration der Atome .....	335
2.1.1.1. Hauptgruppenelemente .....	336
2.1.1.2. Nebengruppenelemente.....	336
2.1.1.3. Lanthanide und Actinide .....	337
2.1.2. Gesetzmäßigkeiten der Ionisierungsenergie der Elemente.	338
2.1.2.1. Abstufung bei konstantem Element .....	339
2.1.2.2. Änderung der Ionisierungsenergie innerhalb einer	
Periode und Familie .....	339
2.1.3. Elektronenaffinitäten .....	341
2.1.4. Elektronenkonfiguration der Atomionen .....	342
2.1.5. Atom- und Ionenradien .....	343
2.1.5.1. Atomradien.....	344
2.1.5.2. Ionenradien .....	346
2.2. Molekeln und Molekülonen .....	347
2.2.1. Atomzusammensetzung und Molekülgröße .....	348
2.2.2. Atomverknüpfung und Molekülgestalt .....	350
2.2.2.1. Struktur- und Konstitutionsformel .....	350

2.2.2.2.	Der Konstitutionsbeweis mit Hilfe chemischer Methoden .....	351
2.2.2.3.	Strukturaufklärung mit Hilfe physikalischer Methoden .....	353
2.2.2.4.	Geometrische Strukturformeln .....	353
2.2.3.	Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Molekeln .....	354
2.2.3.1.	Symbolisierung des Elektronenzustandes durch Elektronenformeln.....	354
2.2.3.2.	Grenzen der Elektronentheorie von Lewis .....	357
2.2.3.3.	Oktetterweiterung .....	358
2.2.3.4.	Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie	363
2.2.3.5.	Bindungsstärke und Bindungsgrad.....	365
2.2.3.6.	Der elektronenungesättigte Zustand .....	366
2.2.3.7.	Bindungspolarität und Polarität der Molekel ...	368
2.2.3.8.	Elektronenzustand und Polarisierbarkeit .....	369
2.2.3.9.	Symbolisierung des Elektronenzustandes .....	371
2.2.3.10.	Experimentelle Methoden zur Aufklärung des Elektronenzustandes .....	372
2.3.	Komplexeilchen .....	373
2.3.1.	Allgemeine Grundbegriffe .....	373
2.3.2.	Die Bindungsverhältnisse im Komplexeilchen.....	374
2.3.3.	Einteilung der Komplexverbindungen nach verschiedenen Kriterien .....	376
2.3.3.1.	Thermodynamische Stabilität .....	376
2.3.3.2.	Kinetisches Verhalten .....	377
2.3.3.3.	Magnetische Eigenschaften .....	377
2.3.3.4.	Molekülspektren.....	378
2.3.3.5.	Packungsdichte der Komplexbestandteile .....	378
2.3.4.	Chelatkomplexe .....	378
2.3.5.	Mehrkernige Komplexe .....	380
2.3.6.	Bezeichnung von Komplexverbindungen .....	380
D.3.	Die wichtigsten Verbindungstypen in der anorganischen Chemie .....	382
3.1.	Einteilung der Verbindungen nach Aufbau und Bindungsart .....	382
3.2.	Charakteristische Eigenschaften der Verbindungstypen.....	382
3.2.1.	Ionenverbindungen .....	382
3.2.2.	Molekülsubstanzen .....	385
3.2.2.1.	Unpolare kovalente Verbindungen .....	385
3.2.2.2.	Polare kovalente Verbindungen .....	386
3.2.2.3.	Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen .	386
3.2.3.	Polymere Verbindungen .....	390
3.2.3.1.	Raumnetzstrukturen .....	390
3.2.3.2.	Schichtstrukturen .....	391
3.2.3.3.	Ketten- oder Faserstrukturen .....	392
3.2.4.	Metallische Substanzen .....	393
3.3.	Stöchiometrische und nichtstöchiometrische Verbindungen.....	395

D.4. Die wichtigsten Reaktionstypen in der anorganischen Chemie . . . . .	397
4.1. Die Formulierung chemischer Reaktionen . . . . .	397
4.2. Reaktionen unter Beibehaltung der stöchiometrischen Zusammensetzung . . . . .	399
4.2.1. Reine Phasenübergänge . . . . .	399
4.2.2. Modifikationsumwandlungen . . . . .	399
4.2.3. Umwandlung bindungsisomerer Substanzen . . . . .	401
4.3. Abbau und Aufbau von Ionengittern . . . . .	402
4.3.1. Der Lösungsvorgang . . . . .	402
4.3.2. Der Fällungsvorgang . . . . .	407
4.4. Säure-Base-Reaktionen . . . . .	408
4.4.1. Die Grundlagen der BRÖNSTEDSchen Säure-Base-Theorie . . . . .	408
4.4.1.1. Die Grenzen der klassischen Säure-Base-Theorie . . . . .	408
4.4.1.2. Der BRÖNSTEDSche Säure-Base-Begriff . . . . .	409
4.4.1.3. Das Grundprinzip der Protolysereaktionen . . . . .	410
4.4.1.4. Die Autoprotolyse des Wassers . . . . .	411
4.4.1.5. Die Stärke der Säuren und Basen in wäßrigen Systemen . . . . .	411
4.4.2. Spezielle protolytische Reaktionen . . . . .	415
4.4.2.1. Reaktionen zwischen starken Säuren und Basen . . . . .	415
4.4.2.2. Reaktionen zwischen starken und mittelstarken bzw. schwachen Protolyten . . . . .	416
4.4.2.3. Reaktionen zwischen mittelstarken Protolyten . . . . .	419
4.4.2.4. Pufferlösungen . . . . .	419
4.4.2.5. Protolysereaktionen in nichtwäßrigen, protonenaktiven Lösungsmitteln . . . . .	420
4.4.3. Erweiterungen der Säure-Base-Theorie . . . . .	421
4.4.3.1. Säure-Base-Verhalten durch Ionotropie . . . . .	421
4.4.3.2. Säure-Base-Reaktionen in Schmelzen . . . . .	423
4.4.3.3. Die Säure-Base-Theorie nach LEWIS . . . . .	424
4.4.3.4. Die Säure-Base-Theorie von USSANOWITSCH . . . . .	426
4.4.4. Zusammenhänge zwischen Struktur und Säurestärke . . . . .	427
4.5. Redoxreaktionen . . . . .	430
4.5.1. Die Grundlagen des Redoxprozesses . . . . .	430
4.5.1.1. Der moderne Begriff von Oxydation und Reduktion . . . . .	430
4.5.1.2. Korrespondierende Redoxpaare . . . . .	431
4.5.1.3. Regeln über die Festlegung von Oxydationszahlen . . . . .	432
4.5.1.4. Formulierung von Redoxvorgängen . . . . .	433
4.5.1.5. Voraussage von Redoxreaktionen auf Grund der Redoxpotentiale . . . . .	435
4.5.1.6. Kinetik von Redoxvorgängen . . . . .	439
4.5.2. Spezielle Redoxvorgänge . . . . .	439
4.5.2.1. Redoxvorgänge in homogenen und heterogenen Systemen . . . . .	439
4.5.2.2. Disproportionierung und Synproportionierung . . . . .	441
4.5.2.3. Redoxvorgänge in Salzschnmelzen . . . . .	443
4.5.2.4. Elektrochemische Redoxvorgänge . . . . .	443
4.5.2.4.1. Elektrolyse . . . . .	443
4.5.2.4.2. Redoxvorgänge in galvanischen Elementen . . . . .	445

4.6. Komplexreaktionen.....	446
4.6.1. Komplexbildung und Komplexdissoziation.....	446
4.6.2. Kombinierte Fällungs- und Komplexgleichgewichte.....	449
4.6.3. Komplexbildung und Redoxpotential.....	449
4.6.4. Ligandenaustausch bei Komplexen.....	450
4.7. Polymerisation und Kondensation.....	451
4.8. Thermische Dissoziation und solvolytische Spaltung.....	452
D.II. Nichtmetalle.....	454
D.1. Das 1-s-Element — der Wasserstoff.....	455
1.1. Der Wasserstoff als Oxydationsmittel.....	456
1.2. Der Wasserstoff als Reduktionsmittel.....	458
1.2.1. Säure-Base-Reaktion.....	458
1.2.2. Komplexbildungsreaktion.....	459
D.2. Die Edelgase.....	459
2.1. Die Clathrate.....	460
2.2. Polare kovalente Verbindungen.....	460
2.2.1. Fluoride der Edelgase.....	461
2.2.2. Sauerstoffverbindungen der Edelgase.....	461
D.3. Siebente Hauptgruppe — Halogene.....	463
3.1. Die unpolaren kovalenten Verbindungen — Halogenmolekeln ..	463
3.1.1. Redoxreaktionen der Halogenmolekeln.....	466
3.2. Die Halogenwasserstoffe.....	467
3.2.1. Die Darstellung der Halogenwasserstoffe — eine hetero-	
gene Säure-Base-Reaktion.....	467
3.3. Das Halogenid-Ion: $X^-$ .....	469
3.3.1. Redoxreaktionen der Halogenid-Ionen.....	470
3.3.2. Die Halogenide als Komplexbildner.....	472
3.4. Die Polyhalogenid-Ionen.....	472
3.5. Interhalogenverbindungen.....	473
3.6. Die Halogen-Sauerstoffverbindungen.....	474
3.6.1. Kombinierte Redox- und Säure-Base-Reaktionen.....	475
3.6.2. Oxydationsstufe +1.....	475
3.6.2.1. Redoxreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert	477
3.6.3. Oxydationsstufe +3.....	478
3.6.4. Oxydationsstufe +5.....	478
3.6.4.1. Fällungsreaktionen.....	478
3.6.4.2. Säure-Base- und Redoxreaktionen.....	479
3.6.5. Oxydationsstufe +7.....	481
3.6.5.1. Redoxreaktionen.....	481
3.6.5.2. Salzartige Verbindungen des $ClO_7^-$ -Ions.....	482
D.4. Das Fluor.....	482
4.1. Fluor — eine unpolare kovalente Verbindung.....	483
4.2. Fluorwasserstoff.....	484
4.2.1. Säure-Base-Reaktion.....	485
4.2.2. Fällungsreaktionen des Fluorid-Ions.....	485
4.2.3. Komplexbildungsreaktionen.....	487

D.5.	Sauerstoff .....	487
5.1.	Die langsamen Redoxreaktionen der Sauerstoffmolekeln.....	488
5.2.	Die Modifikationen des Sauerstoffs — Ozon und die $O_4-(O_2)_2$ - Molekel .....	489
5.3.	Die polaren kovalenten Verbindungen — das Oxid-, Peroxid- und Ozonid-Ion .....	490
5.3.1.	Nachweis des Wassers .....	490
5.3.2.	Die Redoxreaktionen des Wassers .....	491
5.3.3.	Eine redoxamphotere Verbindung — das Wasserstoff- peroxid.....	491
5.3.4.	Säure-Base-Reaktion des $H_2O_2$ in Kombination mit seiner Komplexbildungsfähigkeit .....	492
5.3.5.	Das Ozonid-Ion .....	493
D.6.	Die Chalkogene — Schwefel, Selen, Tellur .....	493
6.1.	Unpolare kovalente Verbindungen mit verstärkten VAN-DER- WAALSSchen Kräften — die Elemente.....	493
6.2.	Polare kovalente Verbindungen — binäre Hydride des Schwefels, Selens und Tellurs .....	494
6.2.1.	Säure-Base-Reaktion der kovalenten polaren Verbindun- gen .....	495
6.3.	Chalkogenid-Ionen .....	496
6.3.1.	Redoxreaktionen der Chalkogenid-Ionen.....	497
6.3.2.	Chalkogenide als Komplexbildner .....	498
6.4.	Polare kovalente Verbindungen — Polysulfide und Polyselenide	498
6.4.1.	Polare kovalente Verbindungen — Chalkogenhalogenide .	499
6.5.	Oxochalkogen-Ionen .....	500
6.5.1.	Oxydationsstufe + 4; Chalkogenite .....	500
6.5.1.1.	Gekoppelte Säure-Base- und Redoxreaktionen... ..	500
6.5.1.2.	Disproportionierungsreaktionen der Chalkogenite	503
6.5.1.3.	Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen .....	503
6.5.2.	Oxydationsstufe + 6 — Chalkogenate .....	504
6.5.2.1.	Die Chalkogensäuren.....	504
6.5.2.2.	Redoxreaktionen der Chalkogenate .....	505
6.5.2.3.	Fällungsreaktionen der Chalkogenat-Ionen .....	506
6.5.3.	Polythionsäuren-Polythionate .....	506
6.5.4.	Thioschwefelsäure — Thiosulfate .....	506
6.5.4.1.	Redoxreaktionen des Thiosulfats .....	507
6.5.5.	Peroxoschwefelsäuren .....	508
6.5.5.1.	Redoxreaktionen .....	509
D.7.	Fünfte Hauptgruppe .....	510
7.1.	Unpolare kovalente Verbindungen — die Stickstoffmolekel ...	510
7.2.	Übergang zwischen polaren kovalenten Verbindungen und heteropolaren Verbindungen — Nitride .....	511
7.3.	Die polaren kovalenten Verbindungen — Ammoniak .....	512
7.3.1.	Säure-Base-Reaktionen der $NH_3$ -Molekel .....	512
7.3.2.	Das Amid-Ion, $NH_2^-$ .....	514
7.4.	Homologe des Ammoniaks — Hydrazin .....	514
7.4.1.	Säure-Base-Reaktion .....	515

7.5.	Hydroxylamin .....	516
7.6.	Polare kovalente Verbindungen — Halogenverbindungen des Stickstoffs .....	516
7.7.	Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs .....	517
7.7.1.	Oxydationsstufe +1 — Distickstoffmonoxid — Hyposalpetrige Säure — Hyponitrite .....	517
7.7.2.	Oxydationsstufe +3 — Salpetrige Säure — Nitrite .....	518
7.7.2.1.	Komplexbildungsreaktion .....	519
7.7.3.	Oxydationsstufe +5 — Salpetersäure — Nitrate .....	519
D.8.	Phosphor .....	521
8.1.	Unpolare kovalente Verbindungen .....	521
8.2.	Übergang zwischen heteropolaren und metallischen Verbindungen — Phosphide .....	522
8.3.	Polare kovalente Verbindungen — Phosphine .....	522
8.4.	Bindungsisomere Verbindungen — Phosphorhalogenverbindungen .....	523
8.5.	Sauerstoffverbindungen .....	524
8.5.1.	Oxydationsstufe +1 — Unterphosphorige Säure — Hypophosphit .....	524
8.5.1.1.	Redoxreaktionen .....	524
8.5.2.	Oxydationsstufe +3 — Phosphorige Säure — Phosphite .....	525
8.5.3.	Oxydationsstufe +5 .....	526
8.5.3.1.	Orthophosphorsäure — Phosphate .....	526
8.5.4.	Die kondensierten Phosphate .....	528
8.5.4.1.	Diphosphorsäure — Diphosphat .....	528
8.5.4.2.	Kondensierte Phosphate .....	529
D.9:	Vierte Hauptgruppe .....	530
9.1.	Polare kovalente Verbindungen und Übergangstypen — Carbide und Silicide .....	531
9.2.	Übergang von unpolaren kovalenten Verbindungen zu polaren kovalenten Verbindungen — Kohlenwasserstoffe — Siliciumwasserstoffe .....	533
9.3.	Kohlenstoff- und Siliciumhalogenverbindungen .....	534
9.4.	Sauerstoffverbindungen — Kohlendioxid — Siliciumdioxid .....	535
9.4.1.	Fällungsreaktionen in Kopplung mit Säure-Base-Reaktionen .....	537
9.4.2.	Der Carbonatpuffer .....	538
9.4.3.	Die Kieselsäure — Silicate .....	538
9.5.	Kohlenmonoxid und Siliciummonoxid .....	539
9.5.1.	Redoxreaktionen .....	539
9.5.2.	Säure-Base-Reaktion .....	540
9.5.3.	Komplexbildungsreaktionen .....	540
D.10.	Die Pseudohalogene .....	541
10.1.	Dicyan, Cyanwasserstoff, Cyanid-Ion .....	541
10.1.1.	Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen .....	542
10.2.	Dithiocyan — Thiocyanwasserstoff — Thiocyanat — Redoxreaktionen .....	542
10.2.1.	Säure-Base-Reaktion .....	543

D.11. Dritte Hauptgruppe .....	543
11.1. Unpolare polymere Verbindung — Bor .....	544
11.2. Verbindungen des Übergangstyps — salzartig-metallische Boride .....	544
11.3. Borwasserstoffe — Borane .....	545
11.4. Borhalogenide .....	545
11.5. Borsäure-Borate .....	546
11.5.1. Fällungsreaktion — Poly- und Metaborate .....	548
D.III. Metalle .....	548
D.1. Der Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen .....	548
1.1. Zur Elektronentheorie der Übergangsmetalle .....	551
D.2. Die Darstellungsmethoden der Metalle .....	552
2.1. Einführung .....	552
2.2. Spezieller Teil .....	552
2.2.1. Darstellung der Metalle .....	552
2.2.1.1. Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff oder Wasserstoff .....	553
2.2.1.2. Reduktion der Oxide mit Metallen (Metallothermie) .....	553
2.2.1.3. Reduktion von Halogeniden und Sulfiden mit Wasserstoff oder Metallen .....	554
2.2.1.4. Thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen .....	555
2.2.1.5. Elektrochemische Verfahren .....	555
2.2.1.5.1. Einfache Elektrolyse .....	555
2.2.1.5.2. Schmelzflußelektrolyse .....	555
2.2.1.5.3. Amalgamelektrolyse .....	556
2.2.2. Reinigungsoperationen .....	556
2.3. Die Bedeutung der Seltenen Metalle und ihrer Legierungen .....	557
D.3. Gallium, Indium und Thallium .....	559
D.4. Germanium, Zinn und Blei .....	562
D.5. Arsen, Antimon und Wismut .....	564
D.6. Erste Hauptgruppe .....	567
6.1. Reaktionen des Natriums .....	568
6.2. Reaktionen des Kaliums (Rubidiums und Cäsiums) .....	568
6.3. Reaktionen des Lithiums .....	569
D.7. Zweite Hauptgruppe .....	570
7.1. Reaktionen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums .....	571
7.2. Reaktionen des Berylliums .....	573
D.8. Aluminium .....	574
D.9. Seltenerdmetalle (Metalle der Seltenen Erden) .....	577
D.10. Titan, Zirkonium (Hafnium) .....	578
D.11. Vanadin, Niob und Tantal .....	582
D.12. Chrom, Molybdän und Wolfram .....	585
12.1. Reaktionen des Chroms .....	585
12.2. Reaktionen des Molybdäns und Wolframs .....	589
12.3. Zur Frage des Molybdän- und Wolframblaus .....	591

D.13. Die Elemente der Actiniumreihe (Thorium, Uran) .....	592
13.1. Reaktionen des Thoriums .....	593
13.2. Reaktionen des Urans .....	593
D.14. Siebente und achte Nebengruppe .....	594
14.1. Mangan, Technetium und Rhenium .....	594
14.1.1. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans .....	596
14.1.2. Stabilisierung von Oxydationsstufen .....	600
14.2. Eisen, Kobalt und Nickel .....	602
14.2.1. Reaktionen des Eisen(III)-Ions .....	604
14.2.2. Weitere komplexchemische Reaktionen des Eisens sowie die des Kobalts und Nickels .....	606
14.2.3. Zum Problem des „Berlinerblau“ und „Turnbulls Blau“ .....	608
D.15. Platinmetalle .....	608
D.16. Erste und zweite Nebengruppe .....	611
16.1. Kupfer, Silber und Gold .....	611
16.1.1. Löslichkeit der Metalle in Säuren .....	611
16.1.2. Reaktionen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen .....	612
16.1.3. Reaktionen des Silber(I)-Ions .....	614
16.1.4. Reaktionen des Golds .....	615
16.2. Zink, Cadmium und Quecksilber .....	616
16.2.1. Reaktionen des Quecksilbers .....	616
16.2.2. Reaktionen des Zinks und Cadmiums .....	618
<b>E. Präparatives Praktikum .....</b>	<b>620</b>
E.1. Darstellung von Elementverbindungen .....	620
1.1. Reduktionsreaktionen .....	620
1.1.1. Reduktion durch Wasserstoff .....	620
1.1.2. Reduktion durch Kohlenstoff und Cyanide .....	622
1.1.3. Reduktion durch Metalle .....	622
1.1.3.1. Aufbereitung von Silberrückständen .....	622
1.1.3.2. Thermitverfahren .....	623
1.2. Darstellung durch Elektrolyse .....	627
Thallium durch Elektrolyse einer $Tl_2SO_4$ -Lösung .....	627
Lithium durch Schmelzelektrolyse .....	627
1.3. Darstellung durch Zerfallsreaktionen .....	630
1.4. Darstellung unter Verwendung von Oxydationsmitteln .....	632
1.4.1. Gewinnung von elementarem Jod aus jodidhaltigen Abfallösungen .....	633
1.5. Spezielle Aufgaben zur Darstellung von Elementverbindungen .....	634
1.5.1. Reinigung von Elementverbindungen .....	634
1.5.1.1. Reinigung von Wasserstoff aus Stahlflaschen .....	634
1.5.1.2. Reinigung von Quecksilber .....	635
1.5.2. Darstellung von Legierungen .....	635
1.5.3. Darstellung von Interhalogenverbindungen .....	636
E.2. Darstellung von Oxiden .....	637
2.1. Metalloxide .....	637
2.1.1. Oxydationsreaktionen .....	637
2.1.2. Hydrolyse .....	638
2.1.3. Thermische Zersetzung .....	638
2.1.4. Chemische Reaktionen .....	641
2.1.5. Reduktion .....	642

2.2. Nichtmetalloxide .....	643
2.2.1. Oxydation .....	643
2.2.1.1. Oxydation durch Sauerstoff und Ozon .....	643
2.2.1.2. Einwirkung oxydierender Verbindungen .....	643
2.2.2. Hydrolyse .....	644
2.2.3. Thermische und chemische Dehydratisierung .....	644
2.2.4. Thermische Zersetzung .....	645
2.2.5. Protolyse .....	645
2.2.6. Redoxreaktionen .....	646
2.3. Oxydhydrate und Hydroxide .....	647
2.3.1. Umsetzung von Salzen mit Hydroxiden .....	647
2.3.2. Zersetzung von Hydroxosalzen .....	649
2.3.3. Reduktion .....	649
2.4. Peroxide .....	649
2.4.1. Umsetzung von Metallen oder Oxiden mit Sauerstoff bzw. Ozon .....	649
2.4.2. Umsetzungen mit sauerstoffabgebenden Verbindungen .....	650
2.4.3. Anodische Oxydation .....	650
E.3. Von den Oxiden abgeleitete Säuren und deren Salze .....	651
3.1. Verbindungen der siebenten Gruppe des Periodensystems .....	651
3.2. Verbindungen der sechsten Gruppe des Periodensystems .....	653
3.2.1. Schwefelverbindungen .....	653
3.2.2. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Derivate .....	657
3.2.3. Thionate .....	658
3.2.4. Selenverbindungen .....	659
3.3. Verbindungen der fünften Gruppe des Periodensystems .....	660
3.3.1. Stickstoffverbindungen .....	660
3.3.2. Phosphorverbindungen .....	661
3.3.3. Arsenverbindungen .....	663
3.3.4. Wismutverbindungen .....	664
3.4. Verbindungen der vierten Gruppe des Periodensystems .....	664
3.4.1. Kohlenstoffverbindungen .....	664
3.4.2. Siliciumverbindungen .....	666
3.5. Verbindungen der Nebengruppenelemente .....	666
3.5.1. Vanadinverbindungen .....	666
3.5.2. Chromverbindungen .....	666
3.5.3. Molybdänverbindungen .....	667
3.5.4. Wolframverbindungen .....	668
3.5.5. Manganverbindungen .....	670
3.5.6. Eisenverbindungen .....	670
E.4. Darstellung von Wasserstoffverbindungen .....	671
4.1. Synthese aus den Elementen .....	671
4.2. Umsetzung mit wasserstoffhaltigen Verbindungen .....	672
4.3. Derivate und Salze von Stickstoff-Wasserstoffverbindungen .....	677
4.3.1. Derivate des Ammoniaks .....	677
4.3.2. Salze des Hydroxylamins, Hydroxylammoniumsalze $[\text{NH}_2\text{OH}]\text{X}$ .....	678

E.5. Von den Hydriden abgeleitete Verbindungen .....	679
5.1. Halogenide .....	679
5.1.1. Reaktionen zwischen Elementen und Halogenen .....	680
5.1.2. Umsetzung zwischen Elementen und Halogenwasserstoffen .....	685
5.1.3. Reaktionen zwischen Elementverbindungen und Halogeniden .....	687
5.1.4. Reaktionen von Verbindungen mit Halogenen oder Halogen- verbindungen .....	687
5.1.5. Darstellung von Halogeniden .....	693
5.1.5.1. Niedere Oxydationsstufe .....	693
5.1.5.2. Höhere Oxydationsstufe .....	695
5.1.6. Darstellung wasserfreier Metallhalogenide .....	696
5.2. Polyhalogenide .....	697
5.3. Säurehalogenide, Oxid- und Hydroxidhalogenide .....	698
5.4. Phosphornitridhalogenide .....	704
5.5. Sulfide .....	704
5.5.1. Elementarsynthese von Sulfiden .....	704
5.5.2. Darstellung von Sulfiden durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff .....	706
5.5.3. Polysulfide .....	710
5.6. Thioverbindungen .....	710
5.7. Boride, Carbide, Nitride, Silicide .....	713
E.6. Spezielle Präparate und besondere Stoffklassen .....	715
6.1. Komplexverbindungen .....	715
6.1.1. Aquokomplexe .....	715
6.1.2. Hydroxokomplexe .....	716
6.1.3. Amminkomplexe .....	716
6.1.4. Nitrosylkomplexe .....	719
6.1.5. Nitrokomplexe .....	720
6.1.6. Cyanokomplexe .....	720
6.1.7. Thiocyanatkomplexe (Rhodanokomplexe) .....	723
6.1.8. Acetatkomplexe .....	723
6.1.9. Oxalatkomplexe .....	724
6.2. Kolloide .....	724
6.2.1. Kondensationsverfahren .....	724
6.2.2. Dispersionsverfahren .....	725
6.3. Alkoholate und Ester .....	726
<b>F. Qualitative Analyse .....</b>	<b>728</b>
<b>F.1. Allgemeiner Teil .....</b>	<b>728</b>
1.1. Die Aufgaben der qualitativen Analyse in der Chemie .....	728
1.2. Allgemeine Reaktionen in der qualitativen Analyse .....	730
1.2.1. Gruppenreaktionen .....	730
1.2.2. Selektive Reaktionen .....	730
1.2.3. Spezifische Reaktionen .....	730
1.2.4. Empfindlichkeit analytischer Reaktionen .....	730
1.3. Organische Reagenzien in der Analyse .....	733
1.3.1. Analytische Wirkungsweise von organischen Reagenzien .....	734
1.3.1.1. Bildung von gefärbten inneren Komplexsalzen .....	734
1.3.1.2. Farblacke .....	736

1.3.1.3. Synthese von Farbstoffen durch Reaktion mit dem nachzuweisenden Ion . . . . .	736
1.3.1.4. Bildung und Zerstörung von Farbstoffen durch Reduktion und Oxydation . . . . .	737
1.3.1.5. Bildung von schwerlöslichen Salzen . . . . .	738
1.4. Halbmikroarbeitstechnik . . . . .	738
1.4.1. Geräte zum Aufbewahren und Transportieren von Flüssigkeiten und Festsubstanzen . . . . .	739
1.4.2. Transport von Flüssigkeiten . . . . .	745
1.4.3. Transport fester Stoffe . . . . .	746
1.4.4. Erwärmen . . . . .	746
1.4.5. Das Arbeiten mit Gasen . . . . .	747
1.4.5.1. Arbeiten mit $H_2S$ . . . . .	749
1.4.5.2. Arbeiten mit einem Luftstrom . . . . .	750
1.4.6. Phasentrennung . . . . .	750
1.4.7. Arbeiten mit dem Mikroskop . . . . .	752
1.4.8. Tüpfelreaktion . . . . .	752
1.4.9. Ionenaustausch . . . . .	753
F.2. Spezieller Teil . . . . .	754
2.1. Der Gang der qualitativen chemischen Analyse . . . . .	754
2.1.1. Probenahme . . . . .	754
2.1.2. Vorproben . . . . .	755
2.1.2.1. Lötrohrprobe . . . . .	755
2.1.2.2. Flammenfärbung und Handspektroskop . . . . .	758
2.1.2.3. Borax- bzw. Phosphorsalzperle . . . . .	761
2.1.2.4. Erhitzen im Glühröhrchen . . . . .	762
2.1.2.5. Erhitzen mit Schwefelsäure . . . . .	764
2.1.2.6. Spezielle Vorproben . . . . .	765
2.1.2.6.1. Schmelzen mit Natrium . . . . .	765
2.1.2.6.2. Oxydationsschmelze (Vorprobe auf Mn und Cr) . . . . .	766
2.1.2.6.3. Vorprobe auf As und Sb . . . . .	766
2.1.2.6.4. Leuchtprobe auf Sn . . . . .	766
2.1.2.6.5. Vorproben auf Mo und W . . . . .	766
2.1.2.6.6. Vorproben auf V und U . . . . .	767
2.1.2.6.7. Vorprobe auf Borat . . . . .	767
2.1.2.6.8. Verreiben mit $KHSO_4$ . . . . .	767
2.1.3. Löseversuche . . . . .	767
2.1.3.1. Lösen in $H_2O$ . . . . .	768
2.1.3.2. Lösen in 5 M HCl . . . . .	768
2.1.3.3. Lösen in 12 M HCl + 5 M $NaClO_3$ (Euchlorinauszug) . . . . .	768
2.1.3.4. Lösen in 5 M NaOH + 1 M KCN . . . . .	769
2.1.4. Aufschlüsse . . . . .	769
2.1.4.1. Aufschluß mit $K_2S_2O_7$ . . . . .	770
2.1.4.2. Aufschluß mit $Na_2CO_3$ bzw. $Na_2CO_3 + KNO_3$ . . . . .	771
2.1.4.3. Aufschluß mit $Na_2CO_3 + S$ (Freiberger Aufschluß) . . . . .	771
2.1.4.4. Aufschluß mit HF . . . . .	772
2.1.5. Gruppenreaktionen der Anionen . . . . .	772
2.1.5.1. Der Sodauszug . . . . .	772
2.1.5.2. Reduzierbare Anionen . . . . .	773

2.1.5.3. Oxydierbare Anionen .....	773
2.1.5.4. Mit $Ba^{2+}$ fällbare Anionen .....	774
2.1.5.5. Mit $Ag^+$ fällbare Anionen .....	774
2.1.5.6. Mit $Ca^{2+}$ fällbare Anionen .....	774
2.1.5.7. Probe auf $S^{2-}$ mit Nitroprussidnatrium .....	774
2.1.6. Nachweise der Anionen .....	775
2.1.6.1. Nachweise aus der Ursubstanz .....	775
Fluorid — Nitrat — Carbonat — Silicat — Borat — Acetat — Cyanid	
2.1.6.2. Nachweise und Identifizierungsreaktionen aus dem Soda- auszug .....	777
Cyanid — Rhodanid — Fluorid — Jodid — Chlorid — Bromid	
2.1.6.2.1. Sonderfälle beim Nachweis von $Cl^-$ , $Br^-$ , $J^-$ und $SCN^-$ .....	780
Nachweis von Sulfid—Sulfit—Sulfat—Thiosulfat	
2.1.6.2.2. Sonderfälle beim Nachweis von $S^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ .....	782
Nachweis von Nitrit — Nitrat — Phosphat — Oxalat — Hexacyanoferrat(II) — Hexacyano- ferrat(III)	
2.1.6.3. $O_2^{2-}$ -Nachweis aus dem essigsaurigen Auszug .....	787
2.1.7. Gruppenreaktionen der Kationen .....	787
2.1.7.1. Mit $HCl$ fällbare Kationen .....	788
2.1.7.2. Mit $H_2SO_4$ fällbare Kationen .....	788
2.1.7.3. Mit $H_2S$ fällbare Kationen .....	788
2.1.7.4. Mit $NH_3$ fällbare Kationen .....	788
2.1.7.5. Mit $[NH_4]_2S$ fällbare Kationen .....	789
2.1.7.6. Mit $[NH_4]_2CO_3$ fällbare Kationen .....	789
2.1.8. Abtrennung und Nachweise der Kationen .....	789
2.1.8.1. $HCl$ -Gruppe .....	790
Nachweis von Quecksilber — Silber — Wolfram	
2.1.8.2. $H_2S$ -Gruppe .....	791
Nachweis von Titan .....	792
2.1.8.2.1. Trennung in Kupfer- und Zinngruppe .....	793
Nachweis von Arsen — Zinn — Antimon — Molybdän — Quecksilber	
2.1.8.2.2. Kupfergruppe .....	795
Nachweis von Blei — Wismut — Thallium — Cadmium — Kupfer	
2.1.8.3. $NH_3$ -Gruppe .....	798
Nachweis von Cer — Chrom — Vanadin — Aluminium — Uran	
2.1.8.4. $[NH_4]_2S$ -Gruppe .....	801
Nachweis von Mangan — Eisen — Zink — Nickel — Kobalt	
2.1.8.5. $[NH_4]_2CO_3$ -Gruppe .....	803
Nachweis von Barium — Strontium — Calcium	
2.1.8.6. Magnesium, Alkalimetalle, $NH_4^+$ .....	804
Nachweis von Magnesium — Natrium — Kalium — Lithium — $NH_4^+$	
2.1.9. Übungsaufgaben zum Trennungsgang .....	806

2.2. Andere Trennungsgänge .....	807
2.2.1. Verfahren ohne Anwendung gasförmigen Schwefelwasserstoffs ...	807
2.2.2. Sulfidfreie Trennungsgänge .....	809
2.2.3. Schnellanalyse nach CHARLOT .....	810
2.2.4. Qualitativer Analysengang unter Verwendung von Dithizon ...	811
2.2.5. Präparative Trennungen .....	812
2.2.6. Trennungen mit physikalisch-chemischen Methoden .....	812
2.2.6.1. Papierchromatographie .....	812
2.2.6.2. Dünnschichtchromatographie .....	813
2.3. Die Blitzanalyse .....	813
F.3. Physikalisch-chemische Methoden in der qualitativen Analyse .....	814
3.1. Chromatographische Methoden .....	814
3.1.1. Papierchromatographie .....	814
3.1.1.1. Nachweis der getrennten Substanzen .....	815
3.1.1.2. Beispiele für papierchromatographische Trennungen in der qualitativen anorganischen Analyse .....	816
3.1.2. Dünnschichtchromatographie .....	818
3.1.2.1. Die allgemeine Technik der Dünnschichtchromatographie	818
3.1.2.2. Geräte und Arbeitstechnik .....	819
3.1.2.3. Beispiel für dünnschichtchromatographische Trennungen in der qualitativen anorganischen Analyse .....	820
3.2. Mikroanalyse auf Filtrierpapier .....	821
3.2.1. Tüpfelanalyse .....	821
3.2.2. Elektrographie .....	822
3.2.3. Die Ringofenmethode .....	823
3.2.3.1. Beispiel einer analytischen Trennung .....	826
3.2.4. Halbquantitative Analyse mit Hilfe der Ringofentechnik .....	827
3.3. Verteilungsverfahren .....	828
<b>G.I. Grundlagen der quantitativen Analyse .....</b>	<b>830</b>
G.1. Allgemeines .....	830
G.2. Die Analysenwaage und die Wägung .....	832
G.3. Die Praxis der quantitativen Analyse .....	838
3.1. Die Gravimetrie .....	838
3.1.1. Allgemeines .....	838
3.1.2. Grundoperationen der Gravimetrie .....	840
3.1.2.1. Filtrieren und Auswaschen .....	840
3.1.2.2. Trocknen, Veraschen, Glühen .....	841
3.2. Die Maßanalyse .....	842
3.2.1. Allgemeines .....	842
3.2.2. Die Volumetrie .....	842
3.2.2.1. Reinigung volumetrischer Meßgefäße .....	842
3.2.2.2. Die Kalibrierung .....	843
3.2.2.3. Fehler bei volumetrischen Titrationsen .....	845
3.2.3. Die Wägetitration .....	846
3.2.4. Die Maßlösung .....	846
3.2.5. Endpunktsanzeige .....	849

G.4. Theoretische Grundlagen der quantitativen Analyse .....	850
4.1. Säure-Base-Gleichgewichte .....	850
4.1.1. pH-Diagramme .....	851
4.1.1.1. Logarithmische Diagramme .....	852
4.1.1.1.1. Einwertige Säuren und Basen .....	852
4.1.1.1.2. Mehrwertige Säuren und Basen .....	854
4.1.2. Titrationskurven .....	855
4.1.3. pH-Indikatoren .....	857
4.1.3.1. Der Salzeffekt .....	859
4.1.3.2. Einfluß nichtwäßriger Lösungsmittel auf den Umschlagsbereich des Indikators .....	859
4.1.4. Der Indikatorfehler .....	860
4.1.4.1. Der systematische Indikatorfehler .....	860
4.1.4.2. Der zufällige Indikatorfehler .....	862
4.1.5. Versuche .....	865
4.1.5.1. Bestimmung des Hydrogensulfat- und Pyrosulfatgehaltes eines Gemisches beider Komponenten .....	865
4.1.5.2. Analyse eines vernetzten Phosphats .....	865
4.1.5.3. Titrimetrische Sulfatbestimmung mit Benzidin .....	865
4.2. Redoxgleichgewichte .....	865
4.2.1. Redoxindikatoren .....	868
4.2.1.1. Spezielle Redoxindikatorsysteme .....	870
4.2.2. Vorbereitung einer Redoxtitration .....	871
4.2.3. Die wichtigsten Redoxtitrationen .....	872
4.2.3.1. Oxydationen mit Permanganat .....	872
4.2.3.1.1. Titration nach REINHARDT-ZIMMERMANN .....	873
4.2.3.1.2. Titration nach VOLHARD-WOLFF .....	873
4.2.3.2. Oxydationen mit Dichromat .....	873
4.2.3.3. Oxydationen mit Cer(IV)-Salzen (Cerimetrie) .....	874
4.2.3.4. Oxydationen mit Chlor .....	874
4.2.3.5. Oxydationen mit Bromat .....	875
4.2.3.6. Oxydationen mit Jod .....	875
4.2.3.7. Reduktionen mit Jodid .....	876
4.2.3.8. Reduktionen mit Ti(III)-Lösungen .....	877
4.2.3.9. Reduktionen mit Cer(II)-Lösungen .....	877
4.3. Komplexgleichgewichte .....	877
4.3.1. Chelatometrie .....	877
4.3.1.1. Die effektive Stabilitätskonstante .....	879
4.3.1.2. Die Ionenkonzentration während der Titration .....	881
4.3.1.3. Chelatbildende Verbindungen (Komplexone) .....	882
4.3.1.4. Methoden der Endpunktsanzeige .....	884
4.3.1.4.1. Metallindikatoren .....	884
4.3.1.4.2. Redoxindikatoren .....	886
4.3.1.4.3. Andere Indikationsverfahren .....	886
4.3.1.5. Titrationsarten .....	887
4.3.1.5.1. Die direkte Titration .....	887
4.3.1.5.2. Die Rücktitration .....	887
4.3.1.5.3. Verdrängungstitration .....	887
4.3.1.5.4. Alkalimetrische Titration .....	887

4.4. Die Fällung .....	887
4.4.1. Die Löslichkeit .....	887
4.4.1.1. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Elektrolytzusatz ....	888
4.4.1.1.1. Der zugefügte Elektrolyt reagiert nicht mit den Ionen des Bodenkörpers .....	888
4.4.1.1.2. Der zugefügte Elektrolyt reagiert mit den Ionen des Bodenkörpers .....	889
4.4.1.2. Temperaturabhängigkeit .....	894
4.4.1.3. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Zusatz nichtwäßriger Lösungsmittel .....	894
4.4.2. Bildung von Niederschlägen .....	895
4.4.2.1. Keimbildung .....	895
4.4.2.1.1. Keimbildungsgeschwindigkeit .....	897
4.4.2.2. Keimwachstumsgeschwindigkeit .....	898
4.4.3. Kolloide .....	899
4.4.4. Verunreinigungen von Niederschlägen .....	900
4.4.4.1. Mitfällung .....	900
4.4.4.1.1. Adsorption .....	901
4.4.4.1.2. Okklusion .....	902
4.4.4.1.3. Bildung fester Lösungen .....	902
4.4.4.2. Nachfällung .....	903
4.4.5. Alterung .....	904
4.4.6. Die Fällungstitation .....	905
4.4.6.1. Allgemeines .....	905
4.4.6.2. Die symmetrische Fällungstitation .....	906
4.4.6.3. Die asymmetrische Fällungstitation .....	909
4.4.6.4. Die Simultanfällung .....	910
4.4.6.5. Titrationsfehler bei Fällungstitationen .....	912
4.4.6.5.1. Titrationsfehler bei Fällung der Verbind- ung AX .....	912
4.4.6.5.2. Simultanfällungen .....	913
4.4.6.5.3. Bestimmung der Halogenide nach MOHR ....	914
4.4.6.5.4. Titration nach VOLHARD .....	915
4.4.6.5.5. Titrationsfehler bei potentiometrischen Fäl- lungstitationen .....	915
4.4.6.5.6. Die Titration der Cyanide nach LIEBIG ....	916
4.4.6.6. Adsorptionsindikatoren .....	917
4.5. Verteilungsverfahren .....	919
4.5.1. Die Arten der Verteilungsverfahren .....	921
4.5.1.1. Die einfache Verteilung .....	921
4.5.1.2. Die multiplikative Verteilung .....	924
4.5.2. Anwendung von Verteilungsverfahren in der anorganischen Chemie .....	929
4.6. Chromatographie .....	930
4.6.1. Wirksamkeit einer chromatographischen Säule .....	934
4.6.2. Lage und Gestalt der chromatographischen Zonen .....	935
4.6.3. Methoden der chromatographischen Analyse .....	938
4.6.4. Geräte und Anwendungen .....	939

4.7. Austausch .....	941
4.7.1. Ionenaustausch .....	941
4.7.1.1. Das Adsorbens .....	943
4.7.1.2. Anwendungen .....	943
4.7.1.2.1. Quantitativer Ionenumtausch .....	944
4.7.1.2.2. Entfernung störender Ionen .....	944
4.7.1.2.3. Anreicherung einer Ionensorte .....	945
4.7.1.2.4. Präparative Anwendungen .....	945
4.7.1.2.5. Trennung von Ionen .....	945
4.7.2. Ionen- und Molsiebe .....	946
4.7.3. Elektronenaustauscher .....	946
<b>G.II. Elektrochemische Methoden in der quantitativen Analyse .....</b>	<b>948</b>
G.1. Elektrogravimetrie .....	948
G.2. Die Coulometrie .....	957
2.1. Grundlagen .....	957
2.2. Die potentiostatische Coulometrie .....	959
2.3. Die galvanostatische Coulometrie .....	960
2.4. Beschreibung der Ausführung an Beispielen .....	963
2.4.1. Die coulometrische Analyse eines Metalls an einer Quecksilber-	
katode .....	963
2.4.2. Die coulometrische Analyse an der Platinanode .....	964
2.4.3. Die coulometrische Titration .....	964
G.3. Polarographie .....	965
3.1. Grundlagen .....	965
3.2. Ausführungsformen .....	968
3.3. Ausführungsbeispiel .....	970
G.4. Die Amperometrie .....	970
4.1. Grundlagen .....	970
4.2. Ausführungsformen und Anwendungsbereich .....	971
4.3. Cl <sup>-</sup> -Bestimmung als Anwendungsbeispiel .....	972
4.4. Dead-stop-Verfahren (Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elek-	
troden) .....	972
G.5. Die Voltametrie .....	974
5.1. Anwendungsbereich der Voltametrie .....	976
G.6. Die potentiometrische Indikation .....	976
6.1. Grundlagen .....	976
6.2. Potentialmessung .....	977
6.3. Die konstante Bezugs elektrode .....	977
6.4. Potentiometrische Indizierung von Redox titrationen .....	979
6.5. Fällungs- und Komplexbildungsreaktion .....	981
6.6. Die potentiometrische Indikation von Säure-Base-Reaktionen .....	982
G.7. Die Konduktometrie .....	985
7.1. Allgemeines .....	985
7.2. Grundlagen .....	985
7.3. Die Meßanordnung .....	987
7.4. Der konduktometrische Kurvenverlauf .....	989
7.5. Anwendungsbereich und Anwendungsbeispiele .....	990
G.8. Die Hochfrequenzindikation .....	993

- G.III. Optische Methoden in der quantitativen Analyse** ..... 995
  - G.1. Die Emissionsspektralanalyse ..... 995
    - 1.1. Allgemeines Prinzip, Empfindlichkeit und Genauigkeit ..... 995
    - 1.2. Die Erzeugung der Lichtemission ..... 996
    - 1.3. Die Zerlegung des emittierten Lichtes in das Spektrum und dessen Registrierung ..... 997
    - 1.4. Die Bedeutung der letzten Linien ..... 998
  - G.2. Kolorimetrie und Photometrie ..... 998
    - 2.1. Begriffserklärung ..... 998
    - 2.2. Theoretische Grundlagen ..... 999
    - 2.3. Meßtechnische Ausführungsformen ..... 1001
  
- II. Forschungsarbeit der Studenten (Hauptfach: Chemie)** ..... 1005
  - 1. Allgemeines ..... 1005
  - 2. Problemstellung ..... 1005
  - 3. Vorbereitung ..... 1006
  - 4. Zweiwöchiges Betriebspraktikum ..... 1007
  - 5. Praktische Bearbeitung am Institut ..... 1007
  - 6. Abfassung der Arbeiten ..... 1008
  - 7. Abschlußkolloquien ..... 1009
  
- Literatur** ..... 1010
  
- Sach- und Namenverzeichnis** ..... 1016

## Verzeichnis der verwendeten Symbole

$A$	Atommasse MADELUNGSche Zahl Volumenarbeit
$AO$	Atomorbital
$C$	Menge zugegebener Maßlösung in mol/l Probelösung Molwärme in $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}$
$C_{\pm}$	mittlere Konzentration
$C_0$	Totalkonzentration Bruttokonzentration [mol/l]
$C_p$	Molwärme bei konstantem Druck
$C^0$	Konzentration an der Elektrodenoberfläche
$C_v$	Molwärme bei konstantem Volumen spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$C_X$	Totalkonzentration der ÄDTE
$D$	Diffusionskoeffizient Dissoziationsenthalpie Debye
$D_i$	Diffusionskoeffizient der Ionensorte $i$
$E$	Energie Aktivierungsenergie Elektronenaffinität
$E_e$	ebullioskopische Konstante
$E^0$	Nullpunktsenergie $E^0 = 1/2 h\nu$
$EG$	Erfassungsgrenze
$E_k$	kryoskopische Konstante
EMK	elektromotorische Kraft
$E_{\text{Rot}}$	Rotationsenergie
$\mathcal{E}$	elektrische Feldstärke
$F$	absoluter Fehler Zahl der Freiheitsgrade Fläche
$F_{\text{rel}}$	relativer Fehler
$F_I$	Salzfehler beim Indikatorumschlag
$\Delta F$	freie Reaktionsenergie
$G$	Verteilungszahl freie Enthalpie
GK	Grenzkonzentration
$\Delta G_{298}^0$	freie Standardbildungsenthalpie

$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie
$H$	Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens magnetische Feldstärke
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{298}^0$	Standardbildungsenthalpie ( $P = 1 \text{ atm}$ , $T = 298,2 \text{ °K}$ )
$\Delta H_T^0$	Normalbildungsenthalpie bei der Temperatur $T$ ( $P = 1 \text{ atm}$ )
$I$	Dissipationsfunktion Ionenstärke Ionisierungsenergie Kernspin
$K$	Gleichgewichtskonstante Zahl der Komponenten im GIBBSSchen Phasengesetz Kraft
$K_b$	Basekonstante
$K_B$	Bruttokomplexbildungskonstante
$K_D$	Bruttokomplexdissoziationskonstante
$K_F$	Fällungskonstante
$K_L$	Löslichkeitsprodukt
$K_s$	Säurekonstante
$K_{s_1}, K_{s_2}$	Säurekonstanten einer zweibasigen Säure
$K_W$	Autoprotolysekonstante des Wassers
$\mathfrak{R}$	Kraft
$L$	Löslichkeit
$L_{v,d}$	Verdampfungsenthalpie
$M$	Molmasse Modul der natürlichen Logarithmen
ME	Masseneinheit
$N$	Teilchenzahl zur Zeit $t$ Zahl der Atome in einer Molekel Bindungsgrad Umdrehungszahl bei Zentrifugen
$N_+$ u. $N_-$	Besetzungszahlen
$N_i$	Zahl der Ladungsträger der Sorte $i$ pro Volumeneinheit
$N_L$	LOSCHMIDTSche Zahl
$N_0$	Teilchenzahl zur Zeit $t = 0$
$P$	Volumenfaktor Zahl der Phasen im GIBBSSchen Phasengesetz statistischer Faktor in der chemischen Kinetik Gesamtdruck Pufferkapazität
$P_M$	Molpolarisation
$Q$	Trennfaktor Wärme
$R$	Molrefraktion Elektrischer Widerstand allgemeine Gaskonstante

$S$	Entropie
$S_{298}^0$	Standardentropie
$S_T^0$	Normalentropie bei der Temperatur $T$ ( $P = 1 \text{ atm}$ )
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$T$	absolute Temperatur Temperatur
$U$	innere Energie potentielle Energie
$U_z$	Zersetzungsspannung
$V$	Molvolumen Volumen Volumenverhältnis
$V_i$	Molvolumen der Komponente $i$ partiell Molvolumen der Komponente $i$
$W$	thermodynamische Wahrscheinlichkeit
$Z$	Kernladungszahl (Ordnungszahl) Zentralatom Zahl der in der Durchtrittsreaktion ausgetauschten Ladungen Stoßzahl
$a$	Anfangskonzentration der Komponente A Aktivität
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$a_{\pm}$	mittlere Aktivität
$a_+$ $a_-$	individuelle Aktivitäten der Kationen bzw. Anionen
$b$	Anfangskonzentration der Komponente B
$b$	Base Breite der Verteilungskurve
$b_1, b_2$	Konstanten
$c$	Molarität Lichtgeschwindigkeit
$c_i$	Molalität der Komponente $i$
$c_0$	Anfangskonzentration
$c_k$	Molalität Kilogrammolarität
$d_p$	Teilchendurchmesser
$e$	Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
$e^-$	Elektron
$e_1, e_2$	Ladung
$eV$	Elektronenvolt
$f$	Aktivitätskoeffizient stöchiometrischer Faktor
$f_{\pm}$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
$f_{\lambda}$	Leitfähigkeitskoeffizient

$g$	Masse in Gramm Erdbeschleunigung Massenanteile, Massenprozent
$h$	Höhe eines theoretischen Bodens PLANCKSches Wirkungsquantum
$i$	Stromstärke Stromdichte
$i_0$	Austauschstromdichte
$i_d$	Diffusionsgrenzstromdichte
$i_+, i_-$	anodische bzw. katodische Teilstromdichte
$k$	BOLTZMANN-Konstante Kraftkonstante Rotationsquantenzahl
$k^0$	Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen in Lösung bei der Ionenstärke Null
$k_0$	Häufigkeitsfaktor
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion der Reaktion $i$
$k'_i$	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion der Reaktion $i$
$l$	Drehimpulsquantenzahl Länge
$m$	Masse magnetische Quantenzahl Molzahl (Fällungstitration)
$m_I$	magnetische Kernquantenzahl
$n$	Brechungsindex Hauptquantenzahl Molzahl totale Austauschkapazität Zahl der Verteilungs- bzw. Waschoperationen
$n'$	adsorbierte Menge pro $g$ Adsorbens
$n_i$	Molzahl der Komponente $i$
$n_+, n_-$	Überführungszahl der Anionen bzw. Kationen
$p$	Impuls Druck
$pD$	negativer dekadischer Logarithmus der Grenzkonzentration
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$
$pK_I$	Indikatorexponent
$pT$	pH des Äquivalenzpunktes = Titriorexponent
$q$	$\frac{\text{aktive Molekeln}}{\text{Gesamtzahl aller Molekeln}} = \frac{n}{n'}$ Fläche Koordinate
$r$	Abstand Fraktionsnummer Radius
$s$	Säure Spinquantenzahl

$s_i$	Stofffluß durch einen Einheitsquerschnitt pro Zeiteinheit
$t$	Zeit
$u$	Translationsgeschwindigkeit von Tröpfchen Umdrehungszahl pro Sekunde
$u_i$	Beweglichkeit des Ions $i$
$v$	Kristallwachstumsgeschwindigkeit Reaktionsgeschwindigkeit Volumen
$v_i$	Wanderungsgeschwindigkeit des Ions $i$ pro Einheitskraft
$w$	Geschwindigkeit (z. B. von Gasmolekeln) Keimbildungsgeschwindigkeit Molekülgeschwindigkeit
$w_i$	Wanderungsgeschwindigkeit der Ionensorte $i$
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$\Delta x$	Elektronegativitätsdifferenz
$z$	Gesamtzahl der Valenzelektronen
$z_i$	elektrische Ladungszahl der Komponente $i$
$\theta$	charakteristische Temperatur Bedeckungsgrad Trägheitsmoment
$\Lambda$	Äquivalentleitfähigkeit
$\Lambda_0$	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
$\chi$	magnetische Suszeptibilität
$\alpha$	Dissoziationsgrad Isotopieeffekt Polarisierbarkeit Fällungsgrad allgemeiner Bruchteil linearer Ausdehnungskoeffizient Durchtrittsfaktor Winkel Verteilungskoeffizient
$\alpha^B$	BUNSENSCHER Absorptionskoeffizient
$\alpha_b$	Protolysegrad der Base
$\alpha_B$	Basenbruch
$\alpha_s$	Protolysegrad der Säure
$\alpha_w$	Auswaschungsgrad
$\alpha_{BH^+}$	Säurebruch
$\beta$	Verteilungskoeffizient Pufferkapazität
$\gamma$	Bildungsgrad
$\delta$	chemische Verschiebung Diffusionsschichtdicke
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante Extinktionskoeffizient elektrochemisches Potential

$\varepsilon_D$	Diffusionspotential
$\varepsilon^0$	Standardpotential
$\varepsilon_{1/2}$	Halbstufenpotential
$\eta$	kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases Überspannung Viskosität
$\kappa$	$C_p/C_v$ Radius der Ionenwolke spezifische Leitfähigkeit
$\lambda$	mittlere freie Weglänge Packungsunregelmäßigkeit Reaktionslaufzahl Verteilungskoeffizient Wärmeleitfähigkeit Wellenlänge
$\lambda_i$	Ionenleitfähigkeit
$\mu$	chemisches Potential Dipolmoment Ionenstärke magnetisches Moment reduzierte Masse
$\mu_{298}^0$	chemisches Standardpotential
$\nu$	Frequenz kinematische Zähigkeit
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$
$\pi$	osmotischer Druck
$\rho$	Dichte RAMAN-Ladungsdichte spezifischer Widerstand
$\sigma$	gaskinetischer Durchmesser magnetische Abschirmkonstante Oberflächenspannung Spinfunktion
$\tau$	Gleichgewichtskonzentration Titrationsgrad = $C/C_0$ Halbwertszeit
$\psi$	(Elektronen)-Ortsfunktion durch eine freie Ladung bewirktes elektrisches Potential
$\psi_r$	Massenanteil in der Fraktion $r$
$\psi_s$	Potentialabfall in der starren Doppelschicht
$\omega$	Kreisfrequenz

# A. LABORATORIUMSAUSRÜSTUNG UND LABORATORIUMSMETHODEN

## A.1. Werkstoffe und Geräte

### 1.1. Glas

Folgende Eigenschaften des Glases entscheiden über seinen Gebrauch als Werkstoff für das chemische Laboratorium: Durchsichtigkeit, chemische und thermische Widerstandsfähigkeit, Schmelzbarkeit, Plastizität im flüssigen Zustand sowie Stabilität des glasigen Zustands. Über physikalische Eigenschaften der üblichen Laborglassorten unterrichtet die Tabelle A.1.

In der Tabelle wird als Transformationstemperatur diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Viskosität des Glases  $10^{13}$  Poise beträgt. Unterhalb des Transformationspunktes sind die Gläser starr, so daß beim Ritzen Sprünge auftreten, oberhalb desselben sind sie plastisch.

Das Jenaer Geräteglas 20 wird am vielseitigsten im Labor verwendet. Infolge seiner geringeren Wärmeausdehnung erlaubt das Duranglas auch bei größeren Wandstärken einen schroffen Temperaturwechsel. Die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe ist jedoch gegenüber dem Geräteglas 20 vermindert. Das Rasothermglas stellt eine Verbesserung des Duranglases sowohl im Hinblick auf seine chemische Beständigkeit als auch seiner thermischen Widerstandsfähigkeit dar. Supremaxglas wird speziell zur Herstellung von Verbrennungsrohren, Glühröhrchen und dergleichen gefertigt. Zur Herstellung starkwandiger Apparate, insbesondere von Bombenrohren, ist das Dürobaxglas bestimmt. Für Laborarbeiten, bei denen die aus dem Glas in Lösung gehenden Bestandteile, vorwiegend Alkali-Ionen, aber auch Kieselsäure, keinen nachteiligen Einfluß ausüben, genügen Geräte (z. B. Exsikkatoren, Gasentwicklungsapparate, Tropftrichter, Verpackungsgläser für feste Stoffe) aus einfachem Thüringer Glas.

Die Verformung des Glases erfolgt bei den Glasbläserarbeiten im engen Temperaturgebiet des plastischen Zustands, wo das Glas bei hoher Viskosität große Oberflächenspannung besitzt. Die geeignete Temperatur beim Verformungsprozeß zu erkennen und auszunützen, ist die wichtigste Fertigkeit, die für die Glasbearbeitung verlangt wird. Das experimentelle Arbeiten im Laboratorium erfordert einfache Kenntnisse im Glasblasen. Als Heizquelle dient hierfür ein Handgebläse bzw. ein Teclubrenner.

Häufig wird man Glasrohre teilen müssen. Bei den im Labor üblichen Durchmessern genügt das einmalige Anritzen der Trennstelle mit einem scharfen Glas-

messer. Dann bricht man das Glasrohr unter Ziehen in axialer Richtung auseinander (Bild A.1.). Anschließend werden die scharfen Kanten der Rohrenden rund geschmolzen.

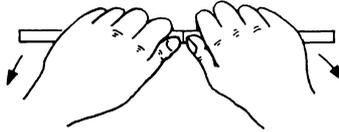


Bild A.1. Richtiges Trennen eines Glasrohres

Glasrohre mit geringerem Durchmesser lassen sich auf einfache Weise durch allseitiges Erhitzen über einem Schwalbenschwanzbrenner oder der nicht zu heißen Gebläseflamme biegen, wenn man das Rohr so lange erhitzt, bis es sich unter dem eigenen Gewicht abbiegt. Für scharfe Biegungen erhitzt man das Rohr an der zu biegender Stelle, zieht etwas aus und biegt das einseitig verschlossene Rohr unter Einblasen (Bild A.2.). Werden die Rohre während des Biegevorganges

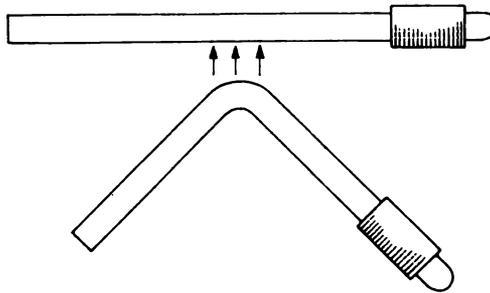


Bild A.2. Biegen eines Glasrohres

Die Pfeile bezeichnen die Erhitzungsstelle. Das Rohr ist einseitig verschlossen

nicht aufgeblasen, so entstehen Knicke und verflachte Bogen, die sich erst durch nachträgliches Erhitzen und Aufblasen entfernen lassen.

Vor dem Zusammensetzen von Glasrohren werden diese zuerst auf gleiche Durchmesser ausgezogen, dann gleichmäßig verengt und verdickt, zusammengeführt, etwas aufgeblasen und so weit ausgezogen, bis Durchmesser und Wanddicke ihre ursprünglichen Abmessungen erreicht haben (Bild A.3.). Nur Gläser

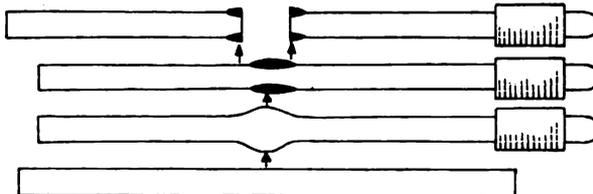


Bild A.3. Arbeitsgänge beim Zusammensetzen von Glasrohren

mit gleichem Ausdehnungskoeffizienten (Tabelle A.1.) lassen sich miteinander verschmelzen. Mit entsprechenden Übergangsgläsern ist es jedoch möglich, auch Gläser mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten miteinander und mit Metallen zu verschweißen.

Tabelle A.1.  
Transformationstemperatur ( $T_g$ ) und linearer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ )  
einiger Laborgläser und des Quarzes

Bezeichnung der Gläser	$T_g$ ( $10^{13}$ Poise) [°C]	$\alpha \cdot 10^7$
Thüringer Gläser	515—513	84—92 (25— 75 °C)
Geräteglas 20 (Schott)	550	46 (20—100 °C)
Duranglas (Schott)	535	38 (20—100 °C)
Rasotherm (Schott)	527	33 (20—100 °C)
Supremax (Schott)	720	33 (25— 75 °C)
Pyrex (Corning)	~ 500	28 (0—400 °C)
Quarzgut, Quarzglas	~ 1050	5,4 (0—1000 °C)

Das Lochen von Glasrohren wird in der Weise vorgenommen, daß an die erhitzte Stelle des Glasrohres ein dünner Glasstab angeschmolzen und mit diesem seitlich eine dünnwandige Spitze ausgezogen wird, die man dann abbricht (Bild A.4.).

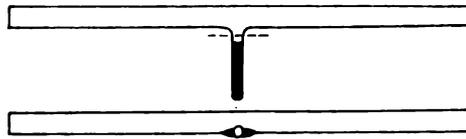


Bild A.4. Lochen eines Glasrohres durch seitliches Ausziehen

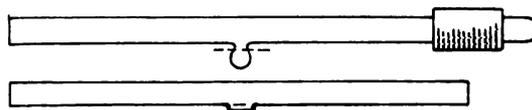


Bild A.5. Lochen eines Glasrohres durch seitliches Aufblasen

Man kann aber auch so verfahren, daß man die vorgesehene Stelle des einseitig verschlossenen Glasrohres mit einer spitzen Flamme erweicht, zu einer dünnwandigen Blase aufbläst und diese abschlägt (Bild A.5.). Zum Schluß werden die Ränder der Öffnung verschmolzen.

Zur Herstellung eines T-Stückes wird zuerst durch Ausblasen ein einseitig verschlossenes Glasrohr mit einem Loch versehen. Gleichzeitig erhitzt man das anzusetzende Rohr, bis es auf den Lochdurchmesser zusammengefallen ist, dann

wird heiß zusammengesetzt, etwas gezogen und die Nahtstelle verblasen (Bild A.6.).

Im Literaturverzeichnis sind einige Hinweise auf Bücher über die Technik des Glasblasens gegeben. Außerdem enthalten die Bücher von H. Lux [18] sowie J. KLÍKORKA und Mitarbeiter [15] spezielle Kapitel zur Glasbearbeitung.

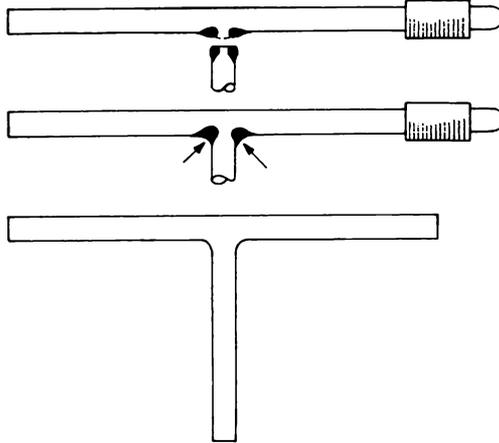


Bild A.6. Herstellung eines T-Stücks

## 1.2. Glasgeräte

Die üblichen Laborglasgeräte wie Reagenzgläser, Bechergläser, Kolben, Trichter und Schalen werden als bekannt vorausgesetzt (vgl. Literatur).

Auf die speziellen Geräte wird bei der Beschreibung der Laborarbeiten und in den analytischen und präparativen Kapiteln eingegangen.

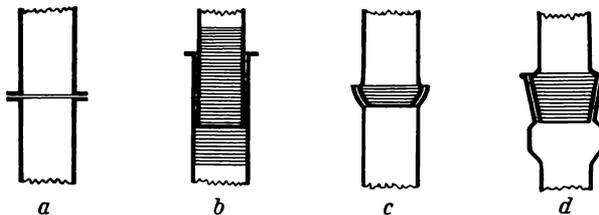


Bild A.7. Verschiedene Schlifffarten

*a* Planschliff, *b* Zylinderschliff, *c* Kugelschliff, *d* Kegelschliff

Die Verbindung der Einzelgeräte zu Apparaturen kann mittels durchbohrter Stopfen aus Kork oder Gummi, über Glasrohre und Schläuche aus Gummi oder Kunststoffen erfolgen. Einen großen Vorteil für das experimentelle Arbeiten im Laboratorium bietet die Benutzung von genormten Schliftverbindungen, bestehend aus Kern und Hülse. Je nach der Form der Schliftflächen (Bild A.7.)

lassen sich Plan-, Zylinder-, Kugel- und Kegelschliffe unterscheiden. Planschliffe dienen zur Verbindung von Apparateilen mit großem Durchmesser (z. B. Exsikkatoren). Zylinderschliffe werden vorwiegend für die Kolben von Sicherheitspipetten und Rührerlagern verwendet. Kugelschliffe finden im Laboratorium trotz ihres Vorteils, der kugelgelenkartigen Beweglichkeit, nur langsam Eingang, da sie zur gegenseitigen Verbindung Metallklammern benötigen (Bild A.8.). Kugelschliffe mit kleiner Höhe und großem Radius werden auch als Linsenschliffe bezeichnet. Für halbtechnische Glasapparate haben Kugelschliffe bereits große Bedeutung erlangt.

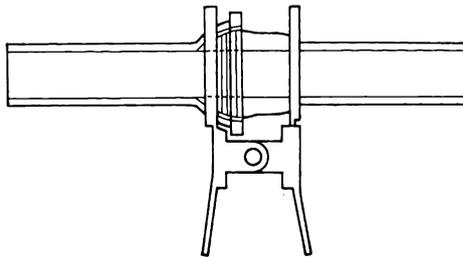


Bild A.8. Klammersicherung eines Kugelschliffs

Im chemischen Laboratorium werden vorwiegend Kegelschliffe verwendet, wobei die käuflichen Glasgeräte heute nur noch mit Schliffen ausgerüstet werden, deren Abmessungen entsprechend den TGL 14 972 (Technische Güte- und Lieferbedingungen) standardisiert sind. Am gebräuchlichsten sind Kegelschliffe mit einem Kegel 1:10, von denen die Hauptreihe nachstehendes Verhältnis vom Durchmesser zur Höhe ( $d/h$ ; vgl. Bild A.9.) hat: 5/13; 7,5/16; 10/19; 12,5/21; 14,5/23; 19/26; 24/29; 29/32; 34,5/35; 45/40; 60/46; 70/50; 85/55; 100/60. Entsprechend der alten Norm werden diese Schliffe noch vielfach nur mit ihrem größten Durchmesser bezeichnet. Etwa 80% der gesamten Laborgeräte sind mit 29/32-Schliffen (früher NS 29) ausgerüstet. Für Kleinapparaturen werden vorwiegend 14,5/23-Schliffe und für Großapparaturen 45/40-Schliffe verwendet. Die Sicherung einer Schliffverbindung geschieht durch Schellen und Federn (Bild A.10.) oder einfacher durch Gummibänder bzw. Federn, die an angeschmolzenen Häkchen befestigt werden. Für vakuumtechnische Geräte benutzt man auch

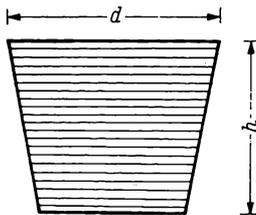


Bild A.9. Kegelschliffe für Kerne und Hülsen

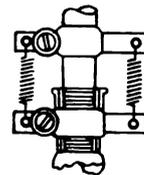


Bild A.10. Mit Schellen und Federn gesicherte Normalschliffverbindung

Schliffe mit steilerem Einstellwinkel und einem Kegel 1:5 in den Abmessungen 60/46, 75/52 und 90/57.

Bei der Verwendung von Schliffverbindungen aus Gläsern mit stark abweichenden Ausdehnungskoeffizienten kann bei Temperaturen  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Zersprengen der Hülsen eintreten. Daher ist in solchen Fällen auf die Benutzung gleicher Gläser für die Schliffverbindungen zu achten.

Voraussetzung für die Zuverlässigkeit normengerechter Schliffe ist ihre sachgemäße Behandlung. Die Schliffflächen müssen sorgfältig vor einem Zerkratzen geschützt werden und sollen vor dem Ineinandersetzen mit einem sauberen, weichen Tuch abgerieben werden. Dann trägt man am weitesten Ende des Kerns einen etwa 5 mm breiten, hauchdünnen Ring von Schmiermittel (Hahnfett, Silicon) auf und dreht die Schliffe unter ganz leichtem Druck ineinander.

Verklemmte Schliffe lassen sich durch leichtes Klopfen mit Holz oder durch kurzes Erwärmen der Hülse, möglichst unter gleichzeitiger Kühlung des Kerns, lösen. Verquollene und verkittete Schliffe lassen sich nur in Einzelfällen durch Erwärmen lösen, nämlich wenn die verkittenden Stoffe leicht schmelzbar sind und in der Hitze das Glas nicht angreifen. In den meisten Fällen werden sich die Schliffe aber nur noch fester ineinanderfressen. Auch die Anwendung chemischer Mittel, wie Säuren, oder von Flüssigkeiten hoher Oberflächenaktivität, wie Petroleum, führt allein nur selten zum Ziel. Die besten Erfolge werden erzielt, wenn die Apparatur luftfrei gemacht und mit dem Lösungsmittel, im allgemeinen Wasser, unter geringem Überdruck, z. B. durch Anschließen an die Wasserleitung, gefüllt und bis zum Lösen der Schliffverbindungen stehengelassen wird.

Zur Kennzeichnung von Glasgeräten dienen Fettstifte in verschiedenen Farben; außerdem können die Gläser mit Glastinte (verd. Flußsäure) beschriftet werden. Viele Glasgeräte sind mit Ätzstellen versehen, auf denen man mit Bleistift schreiben kann.

### 1.3. Keramiken und Quarz als Gerätematerialien

Wegen seiner Temperaturwechselbeständigkeit und seines hohen Erweichungspunktes dient vor allem Hartporzellan als Werkstoff für Tiegel, Abdampfschalen und Rohre. Gewöhnliches Hartporzellan ist im glasierten Zustand bis  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , unglasiert bis nahe  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  verwendbar. Größere, starkwandige Porzellengefäße sind temperaturempfindlich und sollten nicht über freier Flamme, auch nicht auf dem Drahtnetz, sondern im Sandbad erhitzt werden. Gegen alkalische und stark reduzierende Stoffe, z. B. unedle Metalle, sind die Porzellane wenig resistent. Für höhere Temperaturen sind noch einige Spezialporzellane mit hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten (Pythagorasmasse, K-Masse, Pyrodur u. a.) im Handel. Als besonders widerstandsfähiges Material haben sich gesinterte Oxide erwiesen. Aluminiumoxid kommt als Gerätematerial unter der Bezeichnung Alundum oder Sinterkorund in den Handel. Es ist bis  $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$  verwendbar, temperaturwechselbeständig und wird nur von stark alkalischen und fluoridhaltigen Schmelzen angegriffen.

Porzellantiegel lassen sich durch Einkratzen mit einem Eisennagel in den Tiegelboden außen beschriften.

Durch Schmelzen von reinem Quarz wird das klare Quarzglas (vgl. Tabelle A.1.), oder bei feinerartigem Ausgangsmaterial das ein- oder beiderseitig versinterte Quarzglas (Vitrosil, Homosil, Rotosil) erzeugt. Die Vorteile des Quarzglases liegen in der ausgezeichneten Temperaturwechselbeständigkeit, der Durchsichtigkeit, der Durchlässigkeit im UV und der relativ guten chemischen Widerstandsfähigkeit. Von Flußsäure, kochender Phosphorsäure und alkalischen Schmelzen wird Quarz stark angegriffen. Durch äußerlich anhaftende Verunreinigungen, z. B. durch Schweißspuren (NaCl) vom Berühren der Quarzgefäße, kann bei Temperaturen  $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Übergang der metastabilen glasigen Form in kristallisiertes Tridymit, die sog. „Entglasung“, stark beschleunigt werden. Dieser Vorgang führt rasch zur Zerstörung des Quarzgerätes. Es ist daher notwendig, Quarzgeräte vor dem Erhitzen mit Alkohol oder Aceton gründlich zu reinigen. Außerdem sollte ein längeres Erhitzen der Quarzgeräte im Temperaturbereich der Tridymitumwandlung bei  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Mineralisatoren möglichst vermieden werden.

#### 1.4. Metalle und Graphit als Gefäßmaterialien

Für Laborarbeiten werden solche Metalle in Form von Tiegel, Schiffchen, Schalen usw. benutzt, die entweder einen hohen Schmelzpunkt besitzen oder chemisch resistent sind (Tabelle A.2.). Das Platin, wohl das am meisten verwendete edle, metallische Gefäßmaterial, verbindet beide Eigenschaften. Alle Metalle sind gegenüber schroffem Temperaturwechsel, bei gleichzeitiger guter thermischer

Tabelle A.2.

Physikalische und chemische Eigenschaften im Laboratorium bevorzugt verwendeter Metalle und des Graphits

Metall	$F$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$Kp$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Dampfdruck: [Torr] bei Temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Max. Gebrauchstemp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Chemische Eigenschaften
W	3350	6000	$7 \cdot 10^{-5}$ bei 2700	3000	$> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxydierbar, empfindlich gegenüber alkalischen Schmelzen, Legierungsbildnern und Halogenen empfindlich gegenüber Legierungsbildnern, stark basischen Schmelzen bei gleichzeitiger Anwesenheit von $\text{O}_2$
Mo	2611	4800	$1 \cdot 10^{-3}$ bei 2250	2200	
Ta	2980	4100	$< 0,1$ bei 2700	2500	
Fe	1535	2730	$1 \cdot 10^{-3}$ bei 1300	1200	
Ni	1453	3177	$1 \cdot 10^{-3}$ bei 1300	1100	
Cu	1083	2595	$1 \cdot 10^{-5}$ bei 930	600	
Pt	1769	4400	$8 \cdot 10^{-5}$ bei 1700	1600	
Ir	2443	4400	$1 \cdot 10^{-2}$ bei 2500	2100	
Rh	1960	$> 2500$	$1 \cdot 10^{-5}$ bei 1700	1800	
Ag	960,8	2170	$1 \cdot 10^{-3}$ bei 930	850	
Au	1063,0	2960	$1 \cdot 10^{-3}$ bei 1315	900	
Graphit	subl.	$> 4300$	1 bei 2415	2500	$> 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxydierbar, gegen Metalle beständig, soweit diese keine Carbide bilden

und elektrischer Leitfähigkeit, unempfindlich. Durch Zulegieren von Iridium wird dem Platin nicht nur eine erhöhte mechanische Festigkeit, sondern auch eine erhöhte chemische Widerstandsfähigkeit verliehen.

Graphit, meist in Form von Elektrographit, schließt sich in manchen Eigenschaften den hoch schmelzenden Metallen an und ist wesentlich billiger. Nachteilig wirkt sich seine geringe mechanische Festigkeit aus, auch ist er nicht verformbar.

## 1.5. Laboratoriumsgeräte und Zubehör

Die üblichen Laboratoriumsgeräte, wie Stative, Stativmaterial (Muffen, Apparateklemmen), Reagenzgestelle, Pipetten- und Bürettenhalter, Drahtnetze, Dreifüße, Zangen, Pinzetten, Korkpressen, Schlauchklemmen, Laborlöffel, Stopfen aus Kork oder Gummi, Schläuche usw. werden von der Industrie in zweckentsprechender Form gefertigt und sind in Katalogen eingehend beschrieben. Weitere Laboratoriumsgeräte werden in den Abschnitten A.2.1.1. und A.3. behandelt. Über Waagen vergleiche Abschnitt G.I.2..

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, blanke Eisenteile mit einem dünnen Schutzanstrich aus Aluminiumbronze oder Ofenrohrlack zu versehen. Die Gewinde der Muffen und Klammern sind stets gut zu ölen. Beim Einklemmen von Glasgeräten legt man zwischen Metallklemme und Glasgerät passend zugeschnittene Kork- oder Gummiplättchen.

## 1.6. Hilfsmittel für Laborarbeiten

Als Dichtungsmittel werden im Laboratorium gelegentlich Kitte verwendet, vor allem bei Arbeiten im Vakuum, bei der Herstellung von gasdichten Verbindungen zwischen Geräten aus unterschiedlichen Werkstoffen und beim Befestigen von Schliffen. Die Kitte sollen daher einen niedrigen Dampfdruck haben und nicht spröde sein.

Von den reversiblen Kitten, die bei höheren Temperaturen erweichen, sind Pizein und weißer Siegelack käuflich erhältlich. Pizein ist ein Kautschuk Kitt, der in verschiedenen Sorten hergestellt wird, die zwischen 50 und 140 °C plastisch werden. Für Vakuumarbeiten ist Pizein infolge seines Dampfdruckes (bei 20 °C etwa  $10^{-4}$  Torr) nur bis zu etwa 60 °C verwendbar. Pizein ist in Benzol, Toluol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich. Weißer Siegelack, Dampfdruck bei 20 °C etwa  $10^{-3}$  Torr, ist bis etwa 50 °C verwendbar. Er erweicht bei 70 °C, wird bei 100 °C flüssig und ist in Alkohol löslich.

Von den irreversiblen Kitten sind nur Kunststoffkitt im Handel erhältlich, die übrigen muß man selbst bereiten. Es sei hier aus der Vielzahl von Rezepten (s. Allg. [2], Allg. [12], Allg. [5]) nur eines genannt.

Einen Wasserglaskitt bereitet man durch Anrühren von dickflüssigem Wasserglas mit feingepulvertem Talkum, Feldspat oder Asbest zu einem steifen Brei. Die gekitteten Stellen erhärten in wenigen Stunden und werden dann im Trockenschrank nachgetrocknet. Der Kitt hält recht hohe Temperaturen aus und ist auch chemisch resistent.

Als Schmiermittel für Hochvakuumarbeiten werden „Fette“ von niedrigem Dampfdruck verwendet, die unter anderem als Ramsayfett und Apiezonfett erhältlich sind. Als Schmiermittel für Hähne, Schiffe usw. dienen, je nach der chemischen Beanspruchung, Siliconfette, Vaseline und chlorfeste Hahnfette.

## 1.7. Reinigen der Geräte

Ordnung und Sauberkeit des Arbeitsplatzes und der Geräte sind Grundbedingungen für alle chemischen Arbeiten. Glas- und Porzellangeräte reinigt man am besten mit einer Bürste und einer Lösung von oberflächenaktiven Substanzen (z. B. Fit). Die Verwendung von Sand zur mechanischen Reinigung der Glasgeräte ist nicht zu empfehlen, da hierdurch leicht die Glasoberfläche angegriffen wird.

Ein wirksames Reinigungsmittel für Glas und Porzellan ist eine Dichromat-Schwefelsäure-Mischung, sog. Chromschwefelsäure, die man sich durch Auflösen von 20 bis 30 g feingepulvertem  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in einem Liter konzentrierter Schwefelsäure bereitet. Die Reinigungseigenschaften dieser rotbraunen, sehr aggressiven Flüssigkeit beruhen vorwiegend auf der oxydativen Wirkung. Wasserfreie Chromschwefelsäure kann mit organischen Substanzen sogar explosionsartig reagieren, worauf bei der Behandlung von Gefäßen mit unbekanntem Inhalt zu achten ist. Mit zunehmendem Wassergehalt verliert die Chromschwefelsäure an Wirksamkeit, weshalb man die mit Wasser vorgespülten Gegenstände erst gut abtropfen läßt. Die am besten in starkwandigen Gefäßen aufzubewahrende Chromschwefelsäure hält man stets verschlossen. Sobald die Reinigungsmischung einen grünstichigen Farbton aufweist ( $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ ), ist sie zu stark reduziert und nicht mehr verwendbar.

Zur Reinigung der Schiffe von anhaftendem Fett sind organische Lösungsmittel wie Benzin, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff besser geeignet als Chromschwefelsäure.

Im Anschluß an alle Reinigungsoperationen sind die Gegenstände gründlich mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser zu spülen. Zum Trocknen werden die Gefäße auf ein Abtropfgestell gehängt, oder das anhaftende Wasser wird durch Erwärmen über der Flamme bzw. im Trockenschrank verdampft.

Geeichte Gefäße, wie z. B. Büretten, dürfen niemals erwärmt werden, man trocknet sie, indem man staubfreie trockene Luft hindurchleitet. Ein Ausspülen mit Alkohol und Äther ist weniger zu empfehlen, da diese Lösungsmittel häufig nicht rein genug sind und sich beim Verdunsten erneut eine Fetthaut bilden kann. Beim Arbeiten im Mikromaßstab hält man sich am besten ein größeres, mit Wasser gefülltes Gefäß auf dem Arbeitsplatz bereit, in dem man die kleineren Geräte sofort nach dem Gebrauch vorspült.

Die Reinigungsmethoden für alle anderen Laboratoriumsgeräte sind ebenfalls der Widerstandsfähigkeit des entsprechenden Materials anzupassen. Platintiegel z. B. können, wenn das Auskochen mit Wasser nicht ausreicht, durch Erhitzen in reiner konz. Salzsäure oder Salpetersäure (nicht in deren Gemisch) gereinigt werden. Noch intensiver wirken geschmolzenes  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  oder eine Schmelze aus drei Teilen Soda und einem Teil Borax. Vielfach führt auch ein Ausreiben der Platingefäße mit feinstem Seesand zum Ziel.

## A.2. Erzeugung, Messung und Regelung von Temperaturen

### 2.1. Temperaturerzeugung

#### 2.1.1. Wärmeerzeugung und Geräte

In chemischen Laboratorien dienen als Wärmequellen die Verbrennung von Leuchtgas und die elektrische Widerstandsheizung, die eine genaue Temperaturregelung erlaubt. Der am meisten benutzte Wärmeentwickler ist der Gasbrenner, der als Bunsen-, Teclu- oder Gebläsebrenner die Verbrennung eines Gas—Luft-Gemisches erlaubt. Die Luftzufuhr ist bei den drei Brennertypen unterschiedlich regelbar. Am Bunsenbrenner ist eine drehbare Fassung zum Verändern der Öffnungen, durch die die Luft angesaugt wird, angebracht. Das Gas kann sich maximal mit etwa 60% Luft vermischen, dabei werden Temperaturen um 1500 °C erreicht (Bild A.11.).

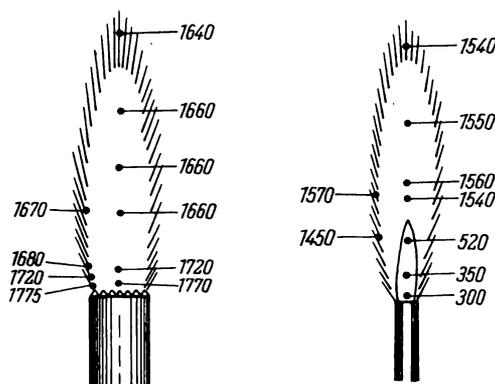


Bild A.11. Temperaturverteilung [°C] in der Flamme des Bunsenbrenners

Das Gas—Luft-Gemisch brennt mit einer nichtleuchtenden Flamme, an der man einen inneren bläulich gefärbten Kegel und eine äußere nichtleuchtende Flamme unterscheiden kann. Der innere Kegel stellt eine Reduktionszone dar, die ein Gemisch von nichtverbranntem Gas und primärer Luft enthält. Erst am Rande des inneren Reduktionskegels und in der äußeren Flammenhülle, dort durch sekundäre Luft aus der Umgebung, verbrennt das Gas vollständig. Wird die Luft völlig abgesperrt, so entsteht eine leuchtende Flamme, deren innerer Kern vorwiegend aus nichtverbranntem Gas besteht und kalt ist. In der mittleren leuchtenden Zone verbrennt das Gas durch hineindiffundierende Luft. Dabei zerfallen die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe, wobei sich kleine Kohlenstoffpartikel entzünden und aufleuchten. In der äußeren nichtleuchtenden Flamme verbrennt das Gas durch Luftzufuhr von außen vollständig.

Am Teclubrenner, der gegenüber dem Bunsenbrenner eine erhöhte Luftzufuhr ermöglicht, wird die anzusaugende Luftmenge durch Drehen einer scheibenförmigen Schraube reguliert. Es werden Temperaturen von etwa 1700 °C erreicht.

Die Flamme der Bunsen- und Teclubrenner kann durch einfaches Aufstecken eines Schlitzaufsatzes auf die Brennermündung verbreitert werden, was zur gleichmäßigen Erwärmung von Schiffchen oder beim Biegen von Glasrohren zu empfehlen ist.

Dem Gebläsebrenner wird über ein gesondertes Rohr Preßluft oder Sauerstoff zugeführt, dadurch werden Temperaturen bis zu 2000 °C erzeugt. Es ist zu beachten, daß vor dem Aufdrehen der Luftzufuhr die Gasflamme zu entzünden ist.

In der entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners lassen sich kleine Tiegel von etwa 40 mm Höhe auf etwa 700 °C, mit dem Teclubrenner auf 800 °C und in der Gebläseflamme auf 900 bis 950 °C erhitzen.

Die elektrische Heizung hat gegenüber der Gasheizung die Vorzüge besserer Regulierbarkeit, Konstanzhaltung der Temperatur, größerer Sauberkeit in den Versuchsbedingungen und Ausgestaltung eines zweckmäßigen Heizraumes. Im Praktikum werden als gebräuchlichste elektrische Wärmequellen mit Heizleitern bewickelte Trockenschränke, Heizplatten und Öfen (sog. Muffelöfen), Silitstaböfen und Rotlichtlampen verwendet. Als Heizleitermaterial dient für Temperaturen bis 1000 °C Chromnickelband und für Temperaturen bis 1200 °C Kanthalband (eine Legierung aus Fe, Cr, Al und Co). Silitstaböfen, die im allgemeinen als komplette Anlage mit Schalt- und Regeleinrichtungen geliefert werden, enthalten als Heizleiter Stäbe aus gesintertem Siliciumcarbid und lassen Temperaturen bis zu 1300 °C erreichen.

Um die Wärme beim Erhitzen von Kolben, Schalen usw. gleichmäßig zu verteilen, bedient man sich der Asbestdrahtnetze, BABOScher Blechtrichter, Luftbäder und gas- oder elektrisch beheizter Wasser-, Öl-, Sand- oder Metallbäder; auch der sog. Metallblock, meist aus Aluminium bestehend und mit einer Öffnung für die Aufnahme des Tiegels und einer Bohrung für das Thermometer versehen, gehört hierher.

### 2.1.2. Kälterzeugung und Kältemittel

Zur Kühlung auf 0 °C bereitet man Eis, zweckmäßig in erbsengroßen Stücken und mit Wasser zu einem Brei vermischt. Für etwas tiefere Temperaturen werden Mischungen von Eis (1 Teil) mit 0,3 Teilen NaCl (bis -21 °C) oder 1,43 Teilen  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (bis -55 °C) benutzt.

Um Trockeneis, d. h. festes Kohlendioxid, als Kühlmittel zu verwenden, zerschlägt man einen großen Brocken davon in einem Leinensack und trägt das zerkleinerte Produkt mit einem Holzlöffel in kleinen Anteilen unter ständigem Auf- und Abbewegen des Rührers in getrocknetes Aceton ein, das sich in einem DEWAR-Gefäß (ein doppelwandiges, innen verspiegeltes und hochevakuiertes Glasgefäß) befindet. Unter Normaldruck läßt sich eine Abkühlung auf -78 °C erreichen.

## 2.2. Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung mit Quecksilberthermometern ist es notwendig, ein Wärmegleichgewicht zwischen dem Thermometer und dem zu messenden Körper

herzustellen, wobei die Wärmekapazität der Thermometerkugel gegenüber dem zu messenden Körper möglichst klein zu halten ist. Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas sind bis 460 °C, aus Spezialgläsern bis 520 °C, aus Supremaxglas bis 625 °C und aus Quarz bis 750 °C verwendbar. Auf die notwendigen Thermometerkorrekturen wird in G.I.3.2.2.2. und auf die Eichung von Temperaturmeßgeräten in gegebenem Zusammenhang eingegangen.

Kältethermometer enthalten gefärbte Flüssigkeiten wie Isopentan (+35 bis -195 °C), n-Pentan (bis -130 °C), Amylalkohol (bis -110 °C) oder Toluol (bis -90 °C).

Die aus Metallen bestehenden Thermoelemente (Tabelle A.3.) dienen der Messung von Temperaturen zwischen 300 und 1500 °C und erlauben eine direkte

Tabelle A.3.  
Thermokräfte [mV] verschiedener Thermoelemente  
(Temperatur der Nebenlötstelle 0 °C)

Temp. der Hauptlötstelle [°C]	Kupfer—Konstantan	Eisen—Konstantan	Chromnickel—Nickel	Platin—rhodium—Platin [10]
100	4,3	5,4	3,9	0,6
200	9,3	11,1	8,1	1,4
300	14,9	16,7	12,1	2,3
400	20,9	22,2	15,8	3,3
500	27,5	27,8	19,5	4,2
600	34,4	33,5	23,2	5,2
700		39,6	27,2	6,3
800		46,0	31,1	7,3
900		52,6	34,9	8,4
1000			38,7	9,6
1100			42,5	10,7
1200				11,9
1300				13,1
1400				14,3
1500				15,5
1600				16,6

Fernübertragung des Meßwertes auf das Regelgerät. Die Benennung der Thermoelemente erfolgt so, daß der positive Schenkel zuerst genannt wird. Die Drahtstärke liegt zwischen 0,3 und 0,5 mm. Zum Schutz gegenüber chemischen Einflüssen und mechanischen Schäden werden die Thermoelemente in Schutzrohren aus Glas, Quarz oder Porzellan untergebracht. An den Kontaktstellen zwischen dem Thermoelement und den elektrischen Leitungen entstehen ebenfalls Thermokräfte, die nur dann die Temperaturanzeige nicht verfälschen, wenn man als Leitermaterial sog. Ausgleichsleitungen benutzt oder die Kontaktstellen auf gleicher Temperatur (bei technischen Meßanordnungen 20 °C, sonst 0 °C) hält. Als Material für Ausgleichsleitungen werden Legierungen benutzt, deren Thermokraft dem entsprechenden Thermoelement angepaßt ist.

Eine primitive Art der Farbpyrometrie ist die Schätzung von Glühtemperaturen (Tabelle A.4.), jedoch wird das Ergebnis namentlich von der Helligkeit im Laboratorium stark beeinflusst.

Tabelle A.4.  
Schätzung von Glühtemperaturen bei mäßiger  
Raumhelligkeit

Dunkle Rotglut <sup>1)</sup>	600—700 °C
Kirschrotglut	800 °C
Helle Rotglut	900—950 °C
Sehr helle Rotglut	1000 °C
Gelbglut	1100—1200 °C
Weißglut	>1300 °C

<sup>1)</sup> Im Dunkeln und bei ausgeruhtem Auge ist der Beginn der Rotglut bereits bei 525 °C erkennbar.

### 2.3. Temperaturregelung

Die Regulierung der Heizleistung elektrisch betriebener Geräte geschieht im Temperaturgebiet bis etwa 500 °C durch Kontaktthermometer.

In den Kontaktthermometern ist ein Kontakt mit dem Quecksilber fest verbunden, während der zweite Kontakt, der aus einem Wolframdraht besteht, sich über einen drehbaren Magneten auf die gewünschte Temperatur einstellen läßt. Erreicht die Kuppe der Quecksilbersäule den Draht, so wird das angeschlossene Gerät über ein Relais, das meist einen Quecksilberkippschalter betätigt, abgeschaltet.

In Einzelfällen werden auch Bimetalle in Form von Streifen oder Spiralen zur Temperaturregelung < 400 °C verwendet. Für höhere Temperaturen werden Thermolemente in Verbindung mit Fallbügelreglern benutzt.

## A.3. Laborarbeiten

### 3.1. Zerkleinern

Zum Pulverisieren von Feststoffen, d. h. zur Oberflächenvergrößerung, werden Mörser benutzt, die aus der Reibschale und dem keulenförmigen Pistill bestehen. Im allgemeinen werden im Laboratorium Porzellanmörser verwendet. Harte Materialien werden nach einer Vorzerkleinerung, meist durch Zerschlagen, in einem Achat- oder Sinterkorundmörser zerrieben. Der Stahlmörser (Bild A.12.), auch Diamantmörser genannt, wird ebenfalls zur Zerkleinerung harter Substanzen benutzt. Er besteht aus einem dickwandigen Stahlzylinder mit angeschraubtem Bodenstück, das eine Vertiefung zur Aufnahme der Substanz enthält. Durch Hammerschläge auf einen genau in den Hohlzylinder passenden Stahlstab wird die Probe zerdrückt.

Um das mühsame Pulverisieren von Hand zu vermeiden, verwendet man Reibmühlen, bei denen ein Elektromotor das mit einem verstellbaren Auflagegewicht versehene Pistill auf die rotierende Reibschale drückt. In den Fliehkraftmühlen werden durch die Fliehkraft die Mahlkugeln an die Wandungen des exzentrisch rotierenden, staubdicht verschlossenen Mahlbechers geschleudert. Für die bei

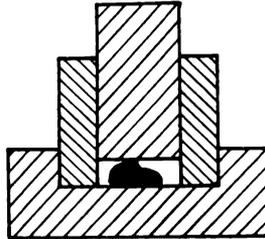


Bild A.12. Stahlmörser

präparativen Arbeiten auftretenden größeren Substanzmengen werden zum Zerkleinern Kugelmühlen verwendet. Die verschieden großen Kugeln sollen etwa 55% des Behälterinhalts ausfüllen und vom Mahlgut gerade bedeckt sein. Die mit Substanz und Kugeln gefüllten Porzellan-Mahlbehälter werden mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen und auf einem durch einen Elektromotor angetriebenen Walzenstuhl in drehende Bewegung versetzt.

In den meisten Fällen wird dem Zerkleinern noch ein Abtrennen unzerriebener, größerer Partikeln durch Sieben folgen müssen.

### 3.2. Lösen und Mischen

Wie im Kapitel D.I.4.3. dargelegt werden wird, erreicht man beim Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel (Festkörper, Flüssigkeiten, Gase in Flüssigkeiten) bei gegebener Temperatur eine Sättigungskonzentration, die einen Gleichgewichtszustand zwischen dem nicht mehr gelösten Stoff, dem sog. Bodenkörper bei fest/flüssig-Lösungen, und dem gelösten Anteil darstellt. Im Falle des Lösungsvorgangs zwischen einem Feststoff und dem Lösungsmittel wird die Auflösungs geschwindigkeit überwiegend durch die Oberflächengröße und das Konzentrationsgefälle bestimmt. Große Oberflächen erreicht man durch entsprechende Zerkleinerung der Substanz, ein hohes Konzentrationsgefälle durch Fortführen der konzentrierten Lösung an der Phasengrenze fest/flüssig, z. B. durch Rühren oder Schütteln. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur erhöht, wird der Lösungsvorgang auch durch Erwärmen beschleunigt.

Als Gefäßmaterialien für Lösungsoperationen einfacher Art werden Bechergläser, ERLLENMEYER-Kolben oder Flaschen verwendet. Während in vielen Fällen zum Rühren ein einfacher, an beiden Enden rund geschmolzener Vollglasstab genügt, werden für länger dauernde Rührvorgänge durch Elektromotoren angetriebene Rührer benutzt, deren Formen (Bild A.13.) eine wirksame Durchmischung gewährleisten.

Sollen Flüssigkeiten längere Zeit in Bewegung gehalten werden, z. B. bei Lösungs-, Misch- und Extraktionsvorgängen, so verwendet man eine elektrisch angetriebene Schüttelmaschine, die das eingespannte, durch einen Schliffstopfen fest verschlossene Gefäß in rotierende oder schaukelnde Bewegung versetzt.

Die Herstellung von Lösungen gehört wohl zu den am häufigsten vorkommenden Laborarbeiten. Auf die notwendigen Geräte zum Abmessen von Lösungen und die Berechnung derartiger Lösungen wird im Kapitel Analytik eingegangen.

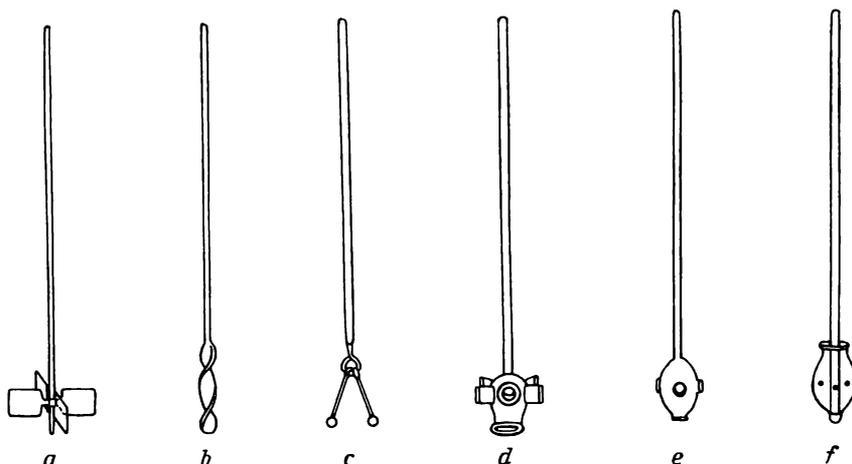


Bild A.13. Verschiedene Rührerformen

*a* Flügelrührer nach GATTERMANN, *b* Schraubenrührer nach MEYERHOFER, *c* Klöppelrührer, *d* Turbinenrührer, *e* Glockenrührer, von unten saugend, nach WITTE, *f* Glockenrührer, von oben saugend, nach WITTE

Die Mischverfahren erstrecken sich auf alle Phasenkombinationen. Sie reichen von den soeben behandelten Lösungen über den kolloidalen Verteilungszustand der Emulsionen und Suspensionen bis zu den Aufschlämmungen und grobdispersen Gemischen.

### 3.3. Trennen

#### 3.3.1. Abdampfen

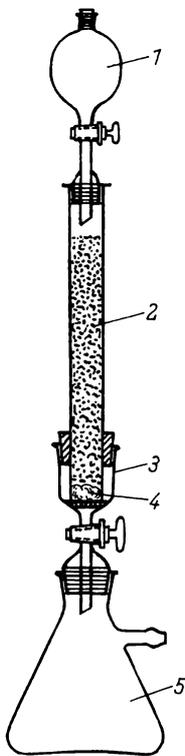
Durch Abdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung kann man das Gelöste vom Lösungsmittel trennen, wenn das Gelöste nicht flüchtig ist. Kleinere Lösungsmittelmengen läßt man auf einem Uhrglas oder in einer Schale verdunsten, durch Wärmezufuhr wird der Abdampfvorgang beschleunigt. Nicht trennbare Flüssigkeiten verdampft man in Schalen auf gasbeheizten Asbestdrahtnetzen. Bei kleinen Mengen brennbarer Lösungsmittel verwendet man aus Sicherheitsgründen als Wärmequelle einen Infrarotstrahler. Größere Mengen brennbarer oder wert-

voller Lösungsmittel werden abdestilliert und aufgefangen. Um ein gut kristallisiertes Produkt zu erhalten (vgl. nächsten Abschnitt), wird nur die Hauptmenge des Lösungsmittels unter Wärmezufuhr entfernt, d. h., die Lösung wird eingengt und anschließend bei gewöhnlicher Temperatur, meist nach vorherigem Filtrieren, ohne Rühren der langsamen Kristallisation überlassen.

### 3.3.2. Kristallisation

Bei der Kristallisation aus Lösungsmitteln scheiden sich die Substanzen in großen Kristallen aus, wenn die Temperatur der Lösung langsam sinkt. Dabei besteht jedoch die Gefahr, daß Lösungsmittelanteile eingeschlossen werden. Daher ist ein Kristallisationsprodukt in mittlerer, gleichmäßiger Korngröße am günstigsten. Häufig tritt eine Übersättigung auf, die sich durch Zugabe von Impfkristallen, manchmal auch durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, beheben läßt. Nach dem Kristallisationsprozeß werden die Kristalle auf einem Trichter mit wenig Lösungsmittel übergossen, um Mutterlaugereste von der Kristalloberfläche zu entfernen. Dann werden die Kristalle getrocknet.

Für einfache Züchtungsexperimente aus wäßrigen Lösungen, zu denen sich z. B. die Alaune, Kaliumnitrat, Kaliumdichromat und Kupfersulfat gut eignen, stellt man eine bei etwa 80 °C gesättigte Lösung her, filtriert und läßt diese Lösung in einem wärmeisolierten Kasten (Isolationsmaterialien: Holzwole, Sägespäne, Kieselgur) oder in einer Thermosflasche langsam erkalten. Die Kristalle sind allseitig gut ausgebildet, wenn sie an eingehängenen Fäden frei wachsen können.



### 3.3.3. Sorption und Ionenaustausch

Die Sorptionserscheinungen werden zweckmäßig in Adsorption (C.I.8.), Anlagerung von Gasen oder Flüssigkeiten an Festkörper, und Absorption, Aufnahme von Molekeln durch Flüssigkeiten oder Festkörper unter Bildung einer Lösung oder einer Verbindung, unterteilt.

Die Sorption wird vor allem für Reinigungs- (G.I.4.6.) und Trocknungsoperationen verwendet. Dort findet sich auch die Beschreibung der speziellen Geräte. Wichtige Adsorptionsmittel stellen die Aktivkohle und das Silicagel (S. 25) dar. Adsorptionsvorgänge spielen auch beim Fällen und Auswaschen oberflächenreicher Niederschläge eine Rolle und bedingen den Einschluß von Verunreinigungen in diesen Niederschlägen (G.I.4.4.4.).

Bild A.14. Chromatographieapparatur

1 Vorratsbehälter, 2 Adsorptionsmittel oder Ionenaustauscher, 3 Einsatz für die Säule, 4 Wattepfropfen, 5 Auffanggefäß

Die Adsorptionschromatographie kann man als präparative (G.I.4.7.1.2.4.) und analytische (G.I.4.6.) Methode verwendet werden. Zahlreiche Substanzen werden als Adsorptionsmittel verwendet, am wichtigsten sind für analytische Zwecke Spezialpapiere und für präparative Arbeiten das standardisierte Aluminiumoxid geworden. Die Geräte für chromatographische Trennarbeiten sind jeweils den speziellen Zwecken angepaßt, bestehen jedoch stets aus drei Teilen, dem Vorratsbehälter mit der zu chromatographierenden Lösung, einer Säule mit dem Adsorptionsmittel und der Einrichtung zum Auffangen des Eluats, wie es schematisch das Bild A.14. zeigt. In den gleichen Geräten kann man auch die Ionenaustauschchromatographie durchführen, die auf dem spezifischen Ionenaustausch zwischen Austauschercationen und in Lösung befindlichen Ionen beruht.

### 3.3.4. Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren

Feste Körper und Flüssigkeiten lassen sich durch Dekantieren besonders dann gut trennen, wenn sich der feste Körper infolge seiner hohen Dichte leicht absetzt, so daß die überstehende Lösung ungetrübt ist. Durch Neigen des Gefäßes wird die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abgossen (dekantiert). Bei einiger Übung gelingt das bereits mit gewöhnlichen Bechergläsern oder zuvor schräg gestellten ERLLENMEYER-Kolben. Ein einfacher Abgießer zum Dekantieren ohne Flüssigkeitsverlust, besonders für quantitative Zwecke, besteht aus einem an den Gefäßrand gehaltenen Glasstab, an dem die Flüssigkeit abfließen kann. Im Handel sind ferner Dekantiergefäße erhältlich, die so konstruiert sind, daß der abgesetzte Niederschlag zurückgehalten wird.

Bei Niederschlägen, die sich nur langsam oder unvollständig absetzen, bedient man sich der Zentrifugalkraft zur Beschleunigung der Sedimentation. Besonders zur Trennung kleiner Mengen fester Teilchen und Flüssigkeiten ist die Benutzung von Zentrifugen zu empfehlen. Zur Aufnahme des Gemisches sind besondere Zentrifugengläser zu verwenden. Es ist darauf zu achten, daß vor dem Einsetzen der Zentrifugengläser diese durch Wägung gegeneinander austariert werden. Im Laboratorium findet vorwiegend die einfache Handzentrifuge mit einer Traverse für zwei Gläser Verwendung. Neben der üblichen Radialzentrifuge, bei der die Zentrifugengläser während der Rotation senkrecht zur Rotorachse liegen, gibt es die Winkelzentrifugen, bei denen die Einsatzbecher in einem festen Winkel angeordnet sind. Das beim Zentrifugieren erhaltene Sediment wird durch Dekantieren oder Abhebern, beispielsweise durch Absaugen der Flüssigkeit mittels einer Pipette, vom größten Teil der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Eine vollständigere Trennung der festen und flüssigen Phase erreicht man meist nur durch Filtration.

Beim Filtrieren ist es notwendig, die Filtriervorrichtung der Niederschlagsmenge und dem Flüssigkeitsvolumen sowie der jeweiligen Aufgabenstellung anzupassen. Wenn beispielsweise geringe Mengen fester Substanz aus einer großen Flüssigkeitsmenge isoliert oder quantitativ bestimmt werden sollen, wird man ein möglichst kleines Filter wählen, um den geringen Niederschlag auf einem kleinen Raum zu konzentrieren. Handelt es sich aber darum, geringe Beimengungen fester Stoffe aus einer Lösung zu entfernen, wobei nur die Flüssigkeit weiter verarbeitet werden soll, so wird man das Filter dem Flüssigkeitsvolumen anpassen,

bei großem Flüssigkeitsvolumen also ein Filter mit großer Oberfläche, z. B. Faltenfilter, wählen, um möglichst schnell zu filtrieren.

Im Laboratorium wird am häufigsten ein Glastrichter mit eingelegtem Papierfilter benutzt. Die gewöhnlichen Filtrierpapiere werden rund, in verschiedenen Größen und mit unterschiedlicher Porenweite (2 bis  $6\ \mu\text{m}$ ) hergestellt. Diese Rundfilter werden zur Filtration zweimal zu einem Kegel gefaltet und in den Trichter eingesetzt (Bild A.15.), so daß der innere Rand des Trichters unbedeckt bleibt. Vor dem Filtrieren wird das Papierfilter befeuchtet und an die Trichterwandung gedrückt.

Die Filtrationsgeschwindigkeit läßt sich noch erhöhen, wenn man mit „hängendem Filter“ arbeitet. Das kann man einmal dadurch erreichen, daß man beim zweiten Falten des Papierfilters nicht genau bis zum Viertelkreis weiterfaltet, sondern noch 1 bis 3 mm überfaltet. Man öffnet das Filter dann so, daß ein Papierkegel entsteht, dessen Neigungswinkel größer ist, als der Kegelwinkel des Trichters. Dadurch hat nur der obere Rand des Papierfilters vollständige Berührung mit dem Glas (Bild A.16.), und es entsteht eine größere freie Filterfläche. Auch der

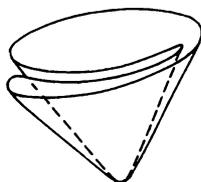


Bild A.15. Falten eines glatten Papierfilters

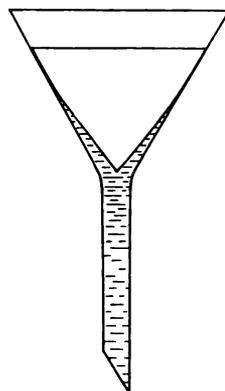
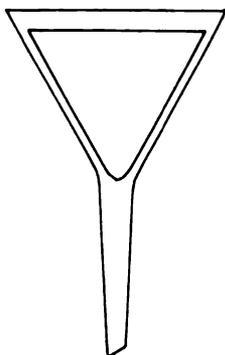


Bild A.16. Filtration mit hängendem Filter

„Jenaer Analysentrichter für schnelle Filtration“ arbeitet nach dem Prinzip des hängenden Filters. Die innere Konusfläche dieses Trichters ist im unteren Teil ausgespart, so daß das Papierfilter am oberen Trichterrand fest anliegt, während der größte Teil der Filterfläche frei hängt.

Schneller als die glatten Papierfilter arbeiten die Faltenfilter, bei denen die Trichterwand nur von den Kanten berührt wird und die, gegenüber einem glatten Filter gleichen Durchmessers, eine größere Filterfläche besitzen. Man wendet die Faltenfilter vor allem dann an, wenn eine Lösung von einem Niederschlag oder einer Trübung befreit werden soll. Ist jedoch der Niederschlag selbst von Wert, so verwendet man glatte Filter, von denen der Niederschlag besser zu entfernen ist.

Für präparative Zwecke wird man zum Abfiltrieren kristalliner, jedoch nicht zu feinteiliger Niederschläge den BÜCHNER-Trichter (Bild A.17.) wählen. Diese Porzellannutsche wird mit einem Gummistopfen oder mit einem Filterkonus aus Gummi auf eine Saugflasche gesetzt, die durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert werden kann. Der durch das Absaugen der Luft unterhalb des Filters entstehende Unterdruck beschleunigt das Filtrieren. Zur Filtration wird die durchlöcher-

Grundplatte mit einem passenden Papierfilter belegt, das angefeuchtet festgesaugt wird. Für stark saure und alkalische Flüssigkeiten, die Filtrierpapier angreifen, empfiehlt sich die Verwendung von Glasritzen. Jenaer Glasritzen werden in vier Porenweiten geliefert: G 1 = grobporig bis G 4 = engporig, die je nach der Körnung des Niederschlags gewählt werden sollen. Nach dem Prinzip des BÜCHNER-Trichters arbeitet auch der sogenannte Saugtopf (Bild A.18).

Für Niederschläge, die gegenüber Luft bzw. Feuchtigkeit empfindlich sind, benutzt man eine Anordnung (Bild A.19.), die eine Filtration unter Schutzatmosphäre erlaubt.

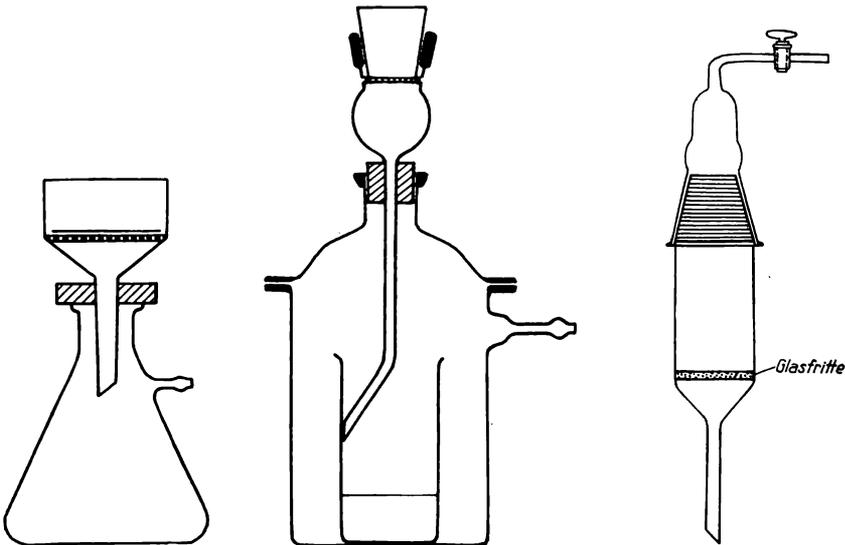


Bild A.17. Saugflasche mit BÜCHNER-Trichter

Bild A.18. Saugtopf oder Wirtsches Absauggerät

Bild A.19. Glasfrittennutsche zur Filtration unter Schutzatmosphäre

Für heiße Lösungen, die auch während der Filtration nicht abkühlen sollen, verwendet man Heißwassertrichter oder -nutschen, die doppelwandig ausgeführt sind. Durch den Mantel wird heißes Wasser oder Wasserdampf geleitet.

In der Halbmikrotechnik bedient man sich häufig der Druckfiltration nach BARBER. Die von den festen Bestandteilen zu trennende Flüssigkeit wird hierbei durch ein Filterröhrchen gedrückt. Als Filtermaterialien kommen chemisch reine Watte und für aggressive Flüssigkeiten Asbestwolle in Frage, die fest in ein Glasröhrchen eingestopft werden. Unter Verwendung eines Handgebläses kann man sich die zur Druckerzeugung notwendige Luftpumpe entsprechend Bild F.18. selbst herstellen.

### 3.3.5. Destillieren

Die Destillation wird im ausgedehnten Maßstab zur Stofftrennung herangezogen (vgl. dazu Kapitel D.I.1.3.). Diese Methode beruht auf der Verdampfung

des zu destillierenden Stoffes im Destillationskolben und auf der Kondensation der Dämpfe im Kühler. Das Destillat wird im Vorlagegefäß gesammelt (Bild A.20.).

Als Destillationsgefäße dienen Fraktionierkolben mit verschieden langem Hals und seitlichem Ansatzrohr, das bei leicht siedenden Substanzen hoch, bei höher siedenden tief, also näher dem Kolben, angesetzt sein soll. Zur Messung der Siedetemperatur wird ein Thermometer eingeführt, dessen Quecksilberkugel wenig unterhalb des Ansatzrohres enden soll, um vollständig von den Dämpfen der übergehenden Substanz umspült zu sein. Zur Vermeidung des Siedeverzuges werden vor dem Erwärmen des Destillationsgutes Glasperlen, Tonstückchen oder Siedestäbe eingebracht.

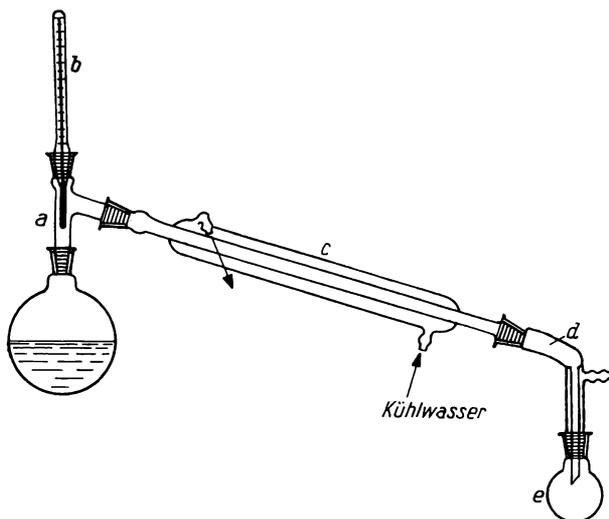


Bild A.20. Destillationsapparat

a Destillationskolben, b Thermometer, c LIEBIG-Kühler, d Vorstoß,  
e Vorlage für das Destillat

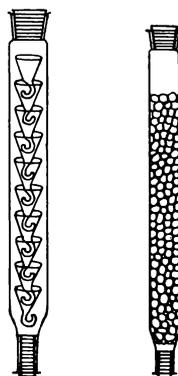


Bild A.21.

Fraktionieraufsätze

Bei Siedetemperaturen bis  $120^{\circ}\text{C}$  wird mit fließendem Wasser gekühlt, bei höherer Temperatur empfiehlt es sich, das Wasser im Kühlermantel stehen zu lassen, da bei fließendem Wasser das Kühlrohr leicht springen kann. Liegt der Siedepunkt oberhalb  $150^{\circ}\text{C}$ , genügt Luftkühlung, d. h. ein langes Kühlrohr ohne Mantel. Für niedrig siedende Substanzen verwendet man Kugel- oder Wellrohrkühler, die eine größere Kühlfläche aufweisen.

Zur Trennung von Stoffgemischen, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen, wendet man die fraktionierte Destillation an, d. h. die mehrfache Wiederholung des Destillationsprozesses, die bei niedrig siedenden Substanzen unter Verwendung von Fraktionieraufsätzen (Bild A.21.) in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch die Fraktionieraufsätze wird der Weg des Dampfes verlängert, bevor er in den Kühler gelangt. Dabei werden die höher siedenden Anteile des Dampfes im Fraktionieraufsatz kondensiert und fließen als Rücklauf in das Siedegefäß, während die leichter siedenden Anteile abdestillieren.

Die Fraktionieraufsätze arbeiten nach dem Prinzip der Rektifikation und Dephlegmation. Bei der Rektifikation handelt es sich um einen ständigen Stoff- und Wärmeaustausch zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase. Die Dephlegmation besteht in einer Trennung durch partielle Kondensation an Kühlflächen.

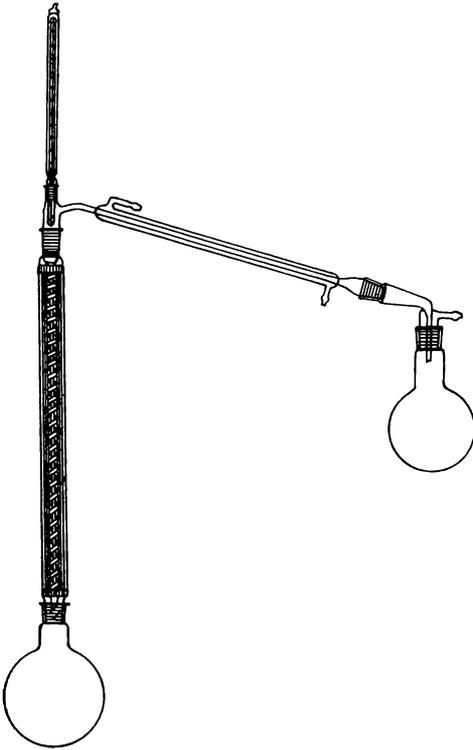


Bild A.22. Apparatur zur fraktionierten Destillation mit einer WIDMER-Spirale im Fraktionieraufsatz

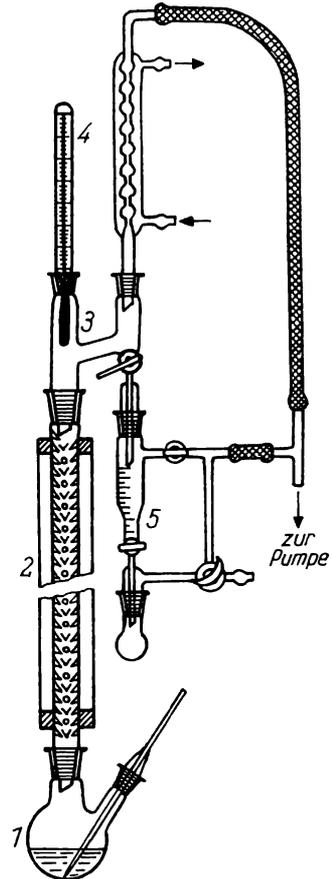


Bild A.23. Rektifikationsapparatur

1 Rundkolben mit Siedekapillare, 2 Fraktionierkolonne, 3 Kolonnenkopf, hier erfolgt die Trennung in Kondensat (Rücklauf) und Destillat, 4 Thermometer, 5 Vorlage, in der Abbildung eine ANSCHÜTZ-THIELE-Vorlage zum Wechseln der Fraktionen unter Vakuum

In der WIDMER-Kolonne (Bild A.22.) sind zwei Trennprinzipien verwirklicht, eine Verlängerung des Weges für den Dampf und das Vorheizen bzw. Rektifizieren nach dem Gegenstromprinzip (Bild A.23.).

Die Destillation von Stoffen, die sich beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck bereits zersetzen, wird unter vermindertem Druck vorgenommen (S. 33).

### 3.3.6. Sublimieren

Auch die Sublimation (D.II.3.1.) kann zur Trennung von Stoffgemischen verwendet werden, wenn diese aus sublimierbaren und nichtflüchtigen Bestandteilen bestehen.

Unter Sublimation versteht man eine stetige Störung des Gleichgewichts im System fest  $\leftrightarrow$  dampfförmig, wobei die Dämpfe des betreffenden Stoffes im Kondensationsraum wieder in die feste Phase übergehen.

Die Sublimationsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur, dem Druck sowie der Entfernung zwischen Sublimationsraum und Kühloberfläche ab. Zur Erhöhung der Sublimationsgeschwindigkeit kann man einen inerten Gasstrom benutzen, der die Dämpfe an den Kühler heranführt. Zahlreiche Vorrichtungen sind zur Sublimation erdacht worden (Bilder A.24. bis A.27., Vakuumsublimation s. unter A.3.5.).

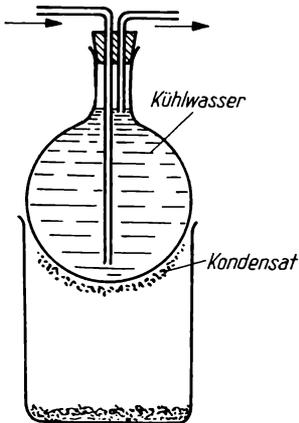


Bild A.24. Sublimation aus einem Becherglas an die Wandungen eines gekühlten Rundkolbens

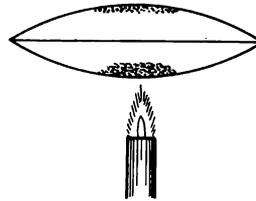


Bild A.25. Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern, deren Rand plangeschliffen ist



Bild A.26. Apparatur zur waagerechten Sublimation in einem Inertgasstrom

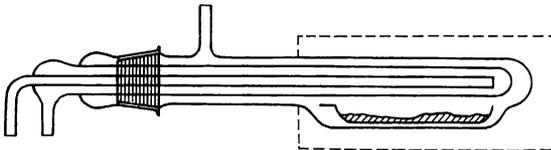


Bild A.27. Sublimationsgerät mit Kühlfinger

Sublimationsversuche lassen sich mit Ammoniumverbindungen, Jod und Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat) ausführen, wobei als einfachster Sublimationsraum zwei Uhrgläser dienen können (Bild A.25.). Häufig zeigt das Sublimat charakteristische Kristallformen.

### 3.3.7. Extrahieren und Verteilen

Die Trennung eines Zweistoffgemisches fester Substanzen läßt sich erreichen, wenn man eine Komponente durch ein für sie spezifisch wirkendes Lösungsmittel entfernt. Hierzu kann man das Stoffgemisch in einer Schüttleinrichtung

mehrfach mit dem Lösungsmittel extrahieren und dann die Lösung vom Rückstand abfiltrieren. Um diesen Vorgang kontinuierlich zu gestalten, wurden Extraktionsapparate geschaffen, von denen der SOXHLETSche (Bild A.28.) der bekannteste ist. Zur Extraktion wird die möglichst feinkörnige, nicht pulverförmige Substanz in Filtrierpapierhülsen oder Behältern aus Glassintermasse (Glasfilterkerzen) bzw. Glasfiltertiegel gefüllt, in den SOXHLET-Aufsatz eingebracht und der Rückflußkühler aufgesetzt. Das im Rundkolben zum Sieden erhitzte Lösungsmittel steigt im Nebenrohr des Aufsatzes nach oben, wird im Rückflußkühler kondensiert und tropft in die Extraktionshülse. Die Lösung sammelt sich im Extraktionsaufsatz an und steigt im Heberrohr hoch, aus dem sie in den Lösungsmittelkolben zurückfließt, dort reichert sich die lösliche Komponente des Gemisches allmählich an.

Befinden sich in einer Lösung verschiedene gelöste Substanzen, so kann man eine Trennung erzielen, wenn man der Lösung ein zweites, nicht mischbares Lösungsmittel hinzufügt, in dem eine der Substanzen bevorzugt löslich ist. Das Ausschütteln im Scheidetrichter (Bild A.29.a.) oder Scheideröhrchen (Bild A.29.b.) ist die ursprünglichste Art der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Anstatt die Ausgangslösung wiederholt mit frischem Lösungsmittel auszuschütteln, kann man sie auch in einer geeigneten Apparatur (Bild A.30.)

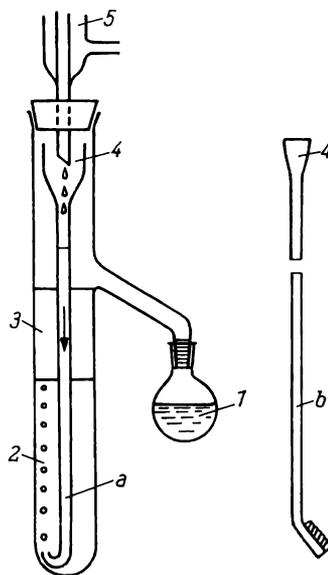
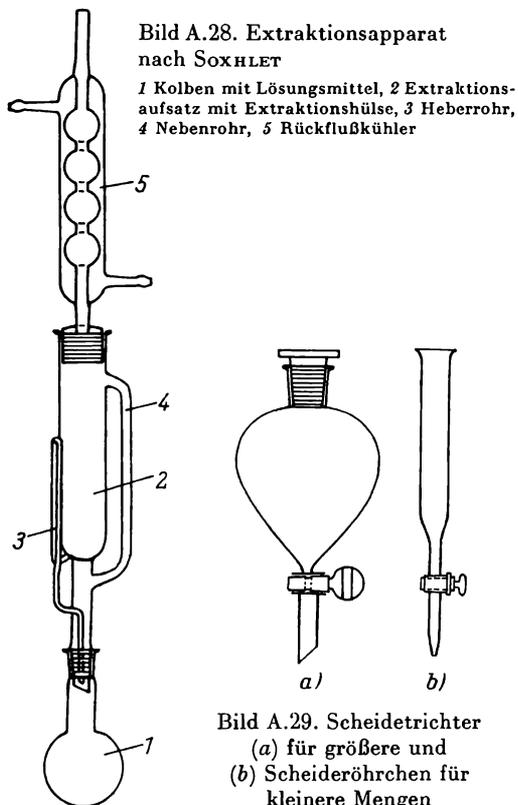


Bild A.30. Perforator

1 Kolben zum Verdampfen der mobilen Phase und zum Sammeln der extrahierten Komponente, 2 stationäre, zu extrahierende Phase, 3 mobile Phase, läuft im beladenen Zustand in den Verdampfungskolben zurück, 4 trichterförmiges Glasrohr (a) oder Fritteneinsatz (b) zum Durchströmen der stationären Phase mit der mobilen Phase, 5 Rückflußkühler

mit frischem Lösungsmittel gleichmäßig durchströmen lassen. Dieses Verfahren wird als Perforation bezeichnet. Durch Aneinanderreihen der einfachen Trennprozesse kommt man zu den multiplikativen Verteilungsverfahren (G.4.5.1.2.), mit denen sich kleine Trenneffekte vervielfachen lassen.

### 3.3.8. Trocknen

Beim Trocknen denkt man gewöhnlich an die Abtrennung von Wasser. In der Laboratoriumspraxis versteht man darunter jedoch allgemein die Entfernung von restlichen Lösungsmitteln, wobei in der anorganischen Chemie Wasser das am häufigsten verwandte Lösungsmittel ist.

Feste Substanzen, die nicht hygroskopisch und an der Luft beständig sind, trocknet man am einfachsten auf Filtrierpapier oder Tontellern bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Erwärmen (z. B. im Trockenschrank) oder durch Anlegen von Vakuum läßt sich dieser Vorgang noch beschleunigen.

Eine besonders weitgehende und schnelle Trocknung erreicht man bei Anwendung von Trockenmitteln, über denen man die Substanzen in Exsikkatoren oder Trockenpistolen unter Normalbedingungen oder im Vakuum aufbewahrt.

Die Exsikkatoren bestehen aus einem unteren Raum zur Aufnahme des Trockenmittels und einer Einsatzplatte aus Porzellan mit mehreren Öffnungen zur Aufnahme der Tiegel, Schalen usw. Um ein Hin- und Herrutschen der Porzellanplatte zu vermeiden, werden einige Korkstückchen zwischen den Einsatz und die Exsikkatorwand geklemmt. Deckel und Rand des Exsikkators sind durch Planschliffe verbunden, die gut gefettet sein sollen. Die evakuierbaren Exsikkatoren haben seitlich oder auf dem Deckel einen Tubus mit Hahn, an den das Vakuum angelegt werden kann.

In der Trockenpistole (Bild A.31.) kann man kleinere Substanzmengen unter Vakuum bei gleichzeitiger konstanter Erwärmung trocknen. Der Kochkolben dieser Apparatur wird mit einer Flüssigkeit gefüllt, deren Siedepunkt der gewünschten Trocknungstemperatur entspricht (z. B. Wasser, Toluol, Xylol). Ein aufgesetzter Rückflußkühler bewirkt die Kondensation der Heizflüssigkeit. In das Innere des doppelwandigen Heizgefäßes wird die in einem Schiffchen befindliche Substanz hineingebracht. Das mit einem Hahn versehene, kolbenähnliche Vorsatzstück dient zur Aufnahme des Trockenmittels und verschließt den Innenraum.

Vielfach werden feste Substanzen auch dadurch getrocknet, daß man einen trocknen Luftstrom bzw. gut getrocknetes Inertgas darüberleitet. Zum Trocknen von Luft und anderen Gasen vgl. Kapitel 3.4.2. Seite 28.

Flüssigkeiten lassen sich leicht entwässern, indem man ein geeignetes Trockenmittel in die Flüssigkeit einträgt. Das Gemisch wird gut durchgeschüttelt und nach längerer Einwirkung filtriert und evtl. destilliert. Viele Trockenmittel (z. B.  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) geben beim Erwärmen das aufgenommene Wasser wieder ab, so daß eine Destillation erst nach dem Abfiltrieren vorgenommen werden soll. Als Trockenmittel muß ein Reagens gewählt werden, das mit der zu trocknenden Flüssigkeit nicht reagiert und sich nicht in ihr löst. Die Tabelle A.5. gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der gebräuchlichsten Trockenmittel.

Tabelle A.5.  
Die gebräuchlichsten Trockenmittel

Trockenmittel	Eigenschaften	besonders geeignet für	nicht anwendbar, bzw. wenig geeignet für	Wirksamkeit <sup>1)</sup> [mg H <sub>2</sub> O/l Gas]	Erschöpfung der Wirksamkeit erkennbar an
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	konzentrierte Lösung; hohes Wasseraufnahmevermögen	Luft; N <sub>2</sub> ; HCl; Cl <sub>2</sub> ; Br <sub>2</sub> ; CO; N <sub>2</sub> O; SO <sub>2</sub> ; CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> ; HF; HBr; HJ; H <sub>2</sub> S; PH <sub>3</sub> ; AsH <sub>3</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; HCN; (CN) <sub>2</sub> ; NO <sub>2</sub> bzw. NO	3 · 10 <sup>-3</sup>	äußerlich nicht erkennbar
CaCl <sub>2</sub>	poröses calciniertes bzw. geschmolzenes wasserfreies Produkt	H <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub> ; O <sub>2</sub> ; CO; CO <sub>2</sub> ; Cl <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> S; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; (CN) <sub>2</sub> ; HCN; COS	NH <sub>3</sub> ; HF; Alkohole; Amine; Essigester bzw. H <sub>2</sub> Br; HJ; Br <sub>2</sub>	1,4 bis 3,6 · 10 <sup>-1</sup>	zerfließt
Silicagel	poröses Kieselsäuregel; bei 150 °C regenerierbar	Exsikkatorfüllung	HF bzw. NH <sub>3</sub> ; Cl <sub>2</sub> ; Br <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-2</sup>	zugesetztes blaues CoCl <sub>2</sub> als Feuchtigkeitsindikator, wird rosa
CaSO <sub>4</sub>	bei < 300 °C entwässert; regenerierbar bei 230 bis 250 °C	viele Flüssigkeiten		4 · 10 <sup>-3</sup>	Hydratwasseraufnahme
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	entwässertes Produkt; sehr indifferent	viele Flüssigkeiten			
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und Tetrahydrat noch wirksam	pulverförmig oder gekörnt; regenerierbar bei 5 Torr, 250 °C	fast alle Gase	organische Substanzen und Gase mit organischen Beimengungen	5 · 10 <sup>-4</sup>	Hydratwasseraufnahme
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	sehr hygroskopisch; feinpulverig; nur mit Trägern verwendbar (vgl. S.29).	O <sub>2</sub> ; NO <sub>2</sub> ; NO; N <sub>2</sub> O; CO; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; PH <sub>3</sub> ; AsH <sub>3</sub> ; CS <sub>2</sub> ; CCl <sub>4</sub> ; CHCl <sub>3</sub> ; KW-Stoffe	NH <sub>3</sub> ; HF; HCl; HBr; bzw. H <sub>2</sub> S; Cl <sub>2</sub> ; Br <sub>2</sub> ; Äther, Aceton	2 · 10 <sup>-5</sup>	zerfließt zu glasiger Masse
KOH		NH <sub>3</sub> ; PH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> ; F <sub>2</sub> ; NO Säuren bzw. Aldehyde; Ketone	2 · 10 <sup>-3</sup>	} zerfließt
NaOH		Pyridin, Anilin u. a.		1,6 · 10 <sup>-1</sup>	
BaO		Basen;		1 · 10 <sup>-4</sup>	
CaO		Alkohole		2 · 10 <sup>-1</sup>	

<sup>1)</sup> mg Wasser, die nach der Trocknung in 1 l Gas bei 25 °C verbleiben.

Die Wirkung der meisten Entwässerungsmittel beruht auf der Bildung von Hydraten oder auf Adsorptionserscheinungen wie z. B. die Molekularsiebe. Im Kristallgitter der Molekularsiebe sind die Alumosilicatanionen in vernetzten Ringen so angeordnet, daß zahlreiche lange röhrenförmige Hohlräume entstehen. Das in diesen Hohlräumen gebundene Wasser läßt sich durch Erhitzen entfernen, ohne daß sich dabei die Struktur des Alumosilicatgerüsts ändert. Als Trockenmittel für Gase

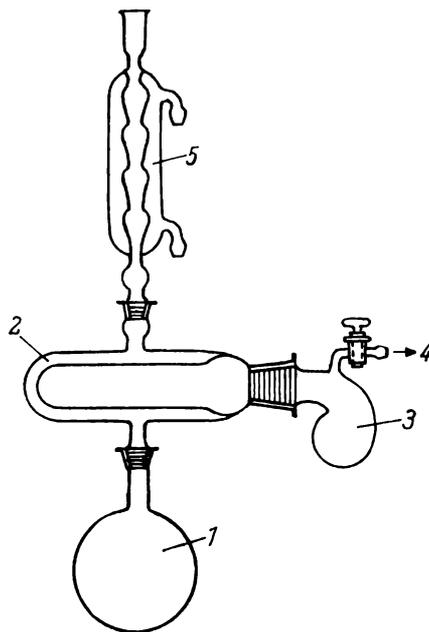


Bild A.31. Trockenpistole

1 Kolben mit Heizflüssigkeit, 2 doppelwandiger Trockenraum, 3 Vorsatz mit Trockenmittel, 4 zum Vakuum, 5 Rückflußkühler

und Flüssigkeiten sind Molekularsiebe wirksamer als Phosphor(V)-oxid oder Magnesiumperchlorat und haben außerdem den Vorteil, daß sie nach der Wasseraufnahme nicht zerfließen. Ihre Adsorptionsfähigkeit für Wasser bleibt noch bei Temperaturen bis 150 °C erhalten. Bei höheren Temperaturen lassen sich die Molekularsiebe wieder regenerieren.

Eine Trocknung unter chemischer Zersetzung des Wassers wird beispielsweise zum Entwässern von Äthern benutzt, indem man durch Einpressen von Natrium die Reaktion



zum Trocknen verwendet.

### 3.4. Erzeugung und Behandlung von Gasen

#### 3.4.1. Gaserzeugung

Abgesehen von den in Hausleitungen oder Stahlflaschen zur Verfügung stehenden Gasen, auf deren Behandlung weiter unten eingegangen wird, bedient man sich zur Gaserzeugung im Laboratorium der nachstehenden Methoden:

1. Gewinnung von Gasen durch Erhitzen fester oder flüssiger Substanzen;
2. Darstellung von Gasen durch Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste oder flüssige Substanzen.

Für die zuerst angegebene Gewinnungsmethode verwendet man sowohl bei der thermischen Zersetzung einer festen Verbindung, z. B.



als auch bei der Reaktion von gepulverten festen Substanzgemischen, z. B.



je nach der erforderlichen Temperatur und den entstehenden Reaktionsprodukten, Retorten, langhalsige Rund- oder Destillierkolben bzw. bei hohen Temperaturen einseitig geschlossene Röhre aus schwer schmelzbarem Glas. Um ein Gas aus einer Flüssigkeit auszutreiben, erwärmt man dessen Lösung in einem Langhalsrundkolben. Zur Kondensation des Lösungsmittels im Kolbenhals wird der Kolben schräg gestellt oder ein Rückflußkühler aufgesetzt.

Weit häufiger kommt zur Gasdarstellung im Laboratorium die zweite Methode in Frage. Für die Entwicklung kleiner Gasmengen verwendet man Saugröhrchen (Bild A.32.) und im präparativen Maßstab Langhalskolben mit seitlichem Ableitungsrohr, auf die jeweils Tropftrichter zur Aufnahme der Reaktionsflüssigkeit gesetzt werden. Das Ablaufrohr des Tropftrichters soll zu einer Spitze ausgezogen sein. Um bei der Einwirkung zweier Flüssigkeiten aufeinander einen gleichmäßigen Gasstrom zu erhalten, läßt man das Tropftrichterrohr in ein auf dem Boden des Gefäßes stehendes Reagenzglaschen eintauchen, das über die in dem Gefäß befindliche Flüssigkeit hinausragt. Ein gleichmäßiges Zutropfen läßt sich auch erreichen, wenn man die obere Öffnung des Tropftrichters über ein T-Stück mit dem Gasableitungsrohr des Reaktionskolbens verbindet.

Für die Darstellung von Gasen aus festen Substanzen und Flüssigkeiten, die ohne Erwärmung bereits miteinander reagieren, z. B.



wird fast immer der in den Laboratorien ausstehende KIPPSche Gasentwickler verwendet (Bild A.33.).

Die feste Substanz wird durch den Tubus *D* in die Mittelkugel *B* eingebracht, bis diese höchstens zur Hälfte gefüllt ist. Bei kleinstückigem Material legt man, um ein Herunterfallen nach *C* zu verhindern, einen durchlöchernten Gummi- oder Asbestring *E* über die Einschnürung. Nach Einsetzen des Hahnrohres gießt man bei geöffnetem Hahn die Flüssigkeit in *A* ein, bis der Fußteil *C* zur Hälfte gefüllt ist, dann wird der Hahn geschlossen und soviel Flüssigkeit eingefüllt, bis die obere Kugel *A* halb gefüllt ist. Wird der Hahn nun geöffnet, so steigt die Flüssigkeit zu dem festen Körper in der Mittelkugel, so daß Gasentwicklung einsetzt.

Man läßt das Gas einige Zeit entweichen, dann wird der Hahn geschlossen, worauf die Flüssigkeit durch den in *B* wachsenden Gasdruck in den Fuß und die obere Kugel zurückgedrückt wird, so daß die Gasentwicklung aufhört. Öffnet man den Hahn wieder, so entweicht das angesammelte Gas, die Säure steigt in dem Maße, wie der Gasdruck nachläßt, wieder zu der Beschickung der Mittelkugel.

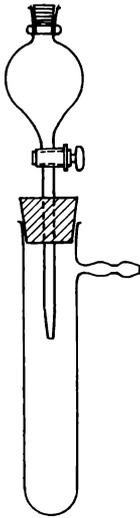


Bild A.32. Saugröhrchen mit aufgesetztem Tropftrichter

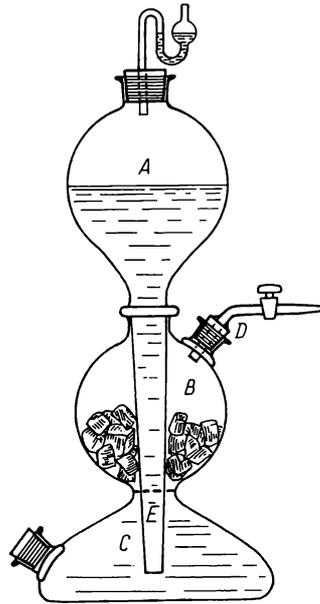


Bild A.33. KIPPScher Gasentwickler

### 3.4.2. Reinigen und Trocknen der Gase

Sowohl die technischen als auch die laboratoriumsmäßig dargestellten Gase sind mehr oder weniger durch Begleitstoffe verunreinigt, insbesondere sind die aus wäßrigen Lösungen entwickelten Gase feucht. Reinigungsmöglichkeiten für die im Laboratorium gebräuchlichsten Gase werden im Kapitel „Präparatives Praktikum“ eingehend beschrieben.

Zur Reinigung bzw. Trocknung der Gase mit flüssigen Reagenzien werden die in Bild A.34. gezeigten Gaswaschflaschen verwendet, die teilweise auch als Blasenähler zur Beobachtung der Gasgeschwindigkeit geeignet sind. Körniges oder stückiges Material, z. B.  $\text{CaCl}_2$  als Trockenmittel, wird in gerade oder U-förmig gebogene Röhrchen bzw. Trockentürme (Bilder A.35. u. A. 36.) gefüllt und beiderseitig mit Glaswollepfropfen versehen. Pulverförmige Reagenzien wie Phosphor(V)-oxid werden außerdem mit Glasperlen oder Tonscherben als Träger vermischt, um ein Zusammenbacken bei der Reaktion mit dem durchgeleiteten Gas zu vermeiden.

Als flüssiges Trockenmittel wird vorwiegend konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benutzt, die natürlich nicht zum Trocknen von  $\text{NH}_3$  und stark reduzierenden Gasen wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zu verwenden ist. Die gebräuchlichsten festen Trockenmittel sind wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  (ebenfalls nicht für  $\text{NH}_3$  geeignet), ferner  $\text{Mg}[\text{ClO}_4]_2$ , Ätzkalk, Kalium- oder Natriumhydroxid (besonders für  $\text{NH}_3$ ), Natronkalk (ein Gemisch aus  $\text{NaOH}$  und  $\text{CaO}$ ) sowie entwässertes Kieselsäuregel, sog. Silicagel, das sich durch Erhitzen auf  $150^\circ\text{C}$  wieder regenerieren läßt. Als wirksames Trockenmittel dient Phosphor(V)-oxid, dem aber nach Möglichkeit erst andere Trockenmittel vorgeschaltet werden, für Halogenwasserstoffe ist es ungeeignet (vgl. Tabelle A.5., S. 25). Zu beachten ist ferner, daß das übliche Phosphor(V)-oxid niederwertige Phosphoroxide enthält, die bei der Wasseraufnahme flüchtige Phosphorverbindungen abgeben können.

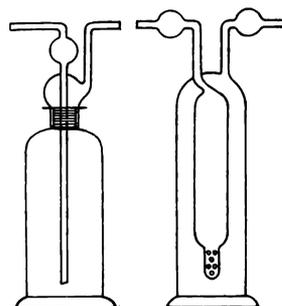


Bild A.34. Gaswaschflaschen

Die Tiefkühlung ist eine Methode, die im Laboratorium häufig zum Trocknen von Gasen verwendet wird. Kühlt man ein wasserhaltiges Gas ab, so wird der Wasserdampf entsprechend der Kühltemperatur fest oder flüssig abgeschieden. Beispielsweise beträgt der Dampfdruck des Eises bei  $-50^\circ\text{C}$  nur  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr.

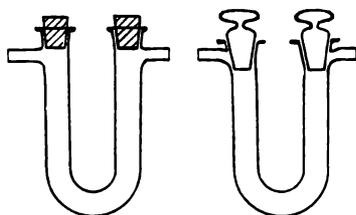


Bild A.35. Trockenröhrchen

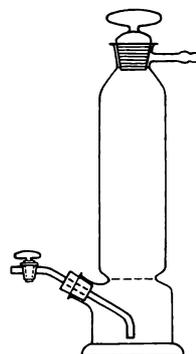


Bild A.36. Trockenturm

Durch Ausfrieren mit  $\text{CO}_2$ -Aceton-Kältemischungen oder flüssiger Luft kann man noch tiefere Temperaturen erzielen und erreicht somit eine wirksame Trocknung.

Auch Molekularsiebe (vgl. S. 26) werden zur Reinigung und Trocknung von Gasen benutzt, da sie ein hohes Adsorptionsvermögen sowohl für Wasser als auch für andere polare Molekeln wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CO}$  besitzen.

### 3.4.3. Gase aus Stahlflaschen

Die gebräuchlichsten Gase werden in Stahlflaschen in den Handel gebracht, entweder in verflüssigtem [ $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ] oder in stark komprimiertem Zustand [ $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ]. Acetylen wird unter Druck in Aceton gelöst. Da alle Gase in Stahlflaschen unter hohem Druck stehen, sind besondere Vor-

sichtsmaßnahmen zu beachten: Die Stahlflaschen sind vor Erwärmung zu schützen. Vor Erschütterungen oder Umstürzen sichert man sie durch Anketten an eine Wand oder einen festen Tisch, am besten werden sie in speziellen Gestellen gelagert, in denen sie sich auch leicht und gefahrlos transportieren lassen. Um Verwechslungen zu verhindern, sind die Flaschen mit den am häufigsten gebrauchten Gasen durch einen Farbanstrich gekennzeichnet (s. Tabelle A.6.), alle anderen nicht brennbaren Gase haben eine graue Kennfarbe.

Tabelle A.6.  
Gebräuchlichste Gase in Stahlflaschen

Gas	Kennfarbe	Gewinde	Druck	Bemerkungen
H <sub>2</sub>	rot	links	normaler Fülldruck 150 atü	Knallgasprobe
O <sub>2</sub>	blau	rechts	normaler Fülldruck 150 atü	Ventile nicht fetten Explosionsgefahr
N <sub>2</sub>	grün	rechts	normaler Fülldruck 150 atü	
CO <sub>2</sub>	grau	rechts	Dampfdruck 57 atü	
NH <sub>3</sub>	grau	rechts	Dampfdruck 9 atü	nur (messingfreie) Ventile u. Manometer aus Eisen benutzen
SO <sub>2</sub>	grau	rechts	Dampfdruck 3,2 atü	keine Kupferbehälter verwenden
Cl <sub>2</sub>	grau	rechts	Dampfdruck 6,5 atü	festgefressene Hauptventile leicht erwärmen
CO	grau	links	normaler Fülldruck 150 atü	

Die Stahlflaschen sind durch Ventile verschlossen. Um Unfälle zu vermeiden, sind diese Hauptventile bei Flaschen, die brennbare Gase enthalten, mit einem Linksgewinde versehen. Zur Entnahme regulierbarer Gasströme müssen Druckreduzierventile angebracht werden, außerdem ist zwischen dieses Reduzierventil

und die eigentliche Apparatur ein Sicherheitsventil zu schalten. Hierfür kann man im einfachsten Fall ein T-Stück verwenden, dessen eine Öffnung durch Eintauchen in Quecksilber, Wasser oder eine andere, dem Gas angepaßte Flüssigkeit, abgesperrt ist.

Bei Stahlflaschen mit Manometern kann man, wenn es sich um komprimierte Gase und  $C_2H_2$  handelt, den Gasvorrat der Flasche nach dem am Manometer abgelesenen Druck beurteilen, bei verflüssigten Gasen dagegen zeigt das Manometer nur den Dampfdruck der Flüssigkeit, unabhängig vom Füllungsgrad, an.

### 3.4.4. Auffangen und Aufbewahren von Gasen

Zum Auffangen und Aufbewahren der Gase verwendet man Gasometer, die im einfachsten Fall aus zwei Flaschen bestehen, die durch einen Gummischlauch miteinander verbunden sind, als Sperrflüssigkeit dient vorwiegend Wasser.

### 3.4.5. Mengennmessung von Gasen

Die Strömungsgeschwindigkeit von Gasen läßt sich, wie schon erwähnt, durch Blasenählung in einer Gaswaschflasche abschätzen. Eine Messung erfolgt durch Differentialmanometer (Bild A.37.) oder im Handel erhältliche Rotamesser, die auf der Mitführung von rotierenden Schwimmerkegeln durch den Gasstrom in kalibrierten Röhren beruhen.

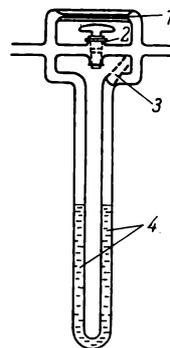


Bild A.37. Differentialmanometer

1 Kapillare, die vom Gas durchströmt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit ist proportional der Druckdifferenz vor und hinter der Kapillare, 2 Hahn zum Überbrücken der Kapillare, 3 Füllstutzen für die Manometerflüssigkeit, 4 Manometerrohre. Die beiden Schenkel werden je nach den zu messenden Gasen mit konz.  $H_2SO_4$ , Paraffinöl, Quecksilber oder angefärbtem Wasser etwa zur Hälfte gefüllt.

Die Druckdifferenz läßt sich an einer im Bild fehlenden Skala ablesen

## 3.5. Versuche unter veränderten Druckbedingungen

### 3.5.1. Anwendung von Vakuum

Bedient man sich der Wasserstrahlpumpe (Bild A.38.) zur Evakuierung von Gefäßen, so lassen sich nur Druckminderungen auf 10 bis 16 Torr (Dampfdruck des Wassers) bei Saugleistungen von 0,5 bis 2  $m^3/h$  erreichen. Höhere Vakua bis zu  $10^{-5}$  Torr werden durch Verwendung von rotierenden Ölpumpen verschiedenen Typs (Bild A.39.) sowie Quecksilberdampfstrahl- und Quecksilberdiffusionspumpen erzielt. Die letzteren arbeiten nur, wenn ein Vorvakuum von  $< 30$  Torr, z. B. durch Ölpumpen, geschaffen wird. Durch vorgeschaltete Absorptionstürme

und Kühlfallen müssen Substanzen mit höherem Dampfdruck, die auch die Pumpen verunreinigen würden, entfernt werden. Einfacher ist die Verwendung sog. Gasballastpumpen, die auch leicht kondensierbare Gase und Dämpfe ohne eine für die Pumpe schädliche Kondensation absaugen. Sie sind daher für Vakuumdestillationen, Trocknen im Vakuum u. dgl. sehr geeignet.

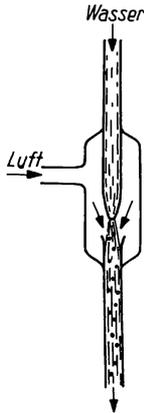


Bild A.38.  
Wasserstrahlpumpe

Der Staudruck an der oberen Düse saugt die Luft in den Wasserstrahl hinein und befördert das Wasser-Luft-Gemisch durch das untere Rohr nach außen

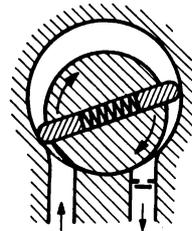


Bild A.39.  
Arbeitsschema einer Drehschieberpumpe

Die Reibungsflächen werden durch Füllung mit einem schwer flüchtigen Öl abgedichtet. Die Saugleistung liegt zwischen 20 und 250 m<sup>3</sup>/h

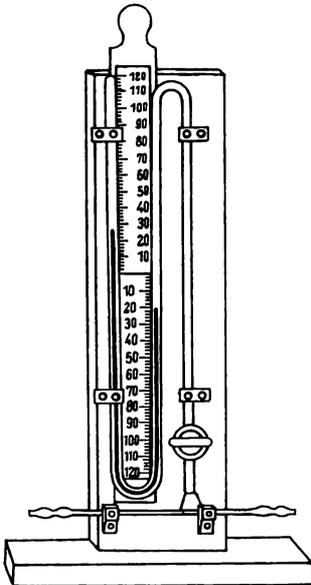


Bild A.40. Verkürztes Manometer

Drücke zwischen 1 bis 200 Torr mißt man mit einem einseitig geschlossenen Manometer (Bild A.40.), wobei an einer verschiebbaren Skala die Druckdifferenz der beiden Quecksilbersäulen abgelesen wird. Für Vakua  $< 1$  Torr wird das MACLEOD-Manometer benutzt, an dessen geeichter Meßkapillare der Druck direkt angezeigt wird.

Die Saugleistung der Pumpen wird durch Verwendung zu enger Rohre und Hahnbohrungen sehr stark herabgesetzt, die Durchmesser sollen auf keinen Fall für Rohre  $< 15$  mm und für Hähne  $< 10$  mm sein. Hahnkücken und Schriffe werden vor dem Gebrauch an der oberen und unteren Hälfte mit einem feinen Ring aus Vakuumfett überzogen.

Die Anwendung der Vakuumdestillation und die damit verbundene Erniedrigung des Siedepunktes ermöglicht die Destillation von Substanzen, die sich unter Atmosphärendruck beim Siedepunkt bereits zersetzen. Eine geeignete Apparatur zeigt Bild A.41. Von besonderer Wichtigkeit ist die Siedekapillare zur Verhinderung des Siedeverzugs. Die Siedekapillare wird in einer kleinen Flamme so lang ausgezogen, daß ihre Spitze kurz über dem Boden des Destillierkolbens endet.

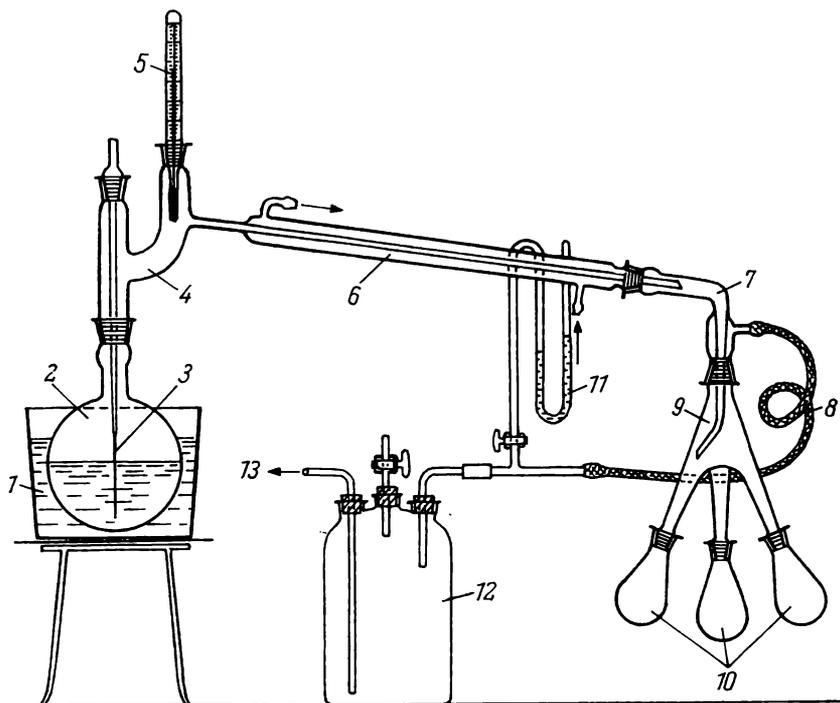


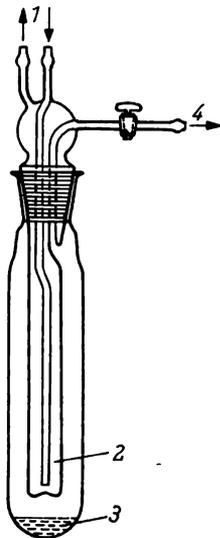
Bild A.41. Vakuumdestillation

1 Behälter mit der Badflüssigkeit, 2 Destillationskolben, 3 Siedekapillare, 4 CLAISEN-Aufsatz, 5 Thermometer, 6 LIEBIG-Kühler, 7 Vakuumvorstoß, 8 Vakuumschlauch, 9 Eutervorstoß für drei Vorlagen, im Vakuumvorstoß drehbar, 10 Kolben zur Aufnahme der einzelnen Fraktionen des Destillats, 11 Manometer, 12 WOULFESche Flasche mit Hahn zum Belüften der Apparatur, 13 zur Vakuumpumpe

Der Durchmesser der Kapillare soll so eng sein, daß beim Einblasen in Äther nur langsam kleine Blasen austreten. Das gleichmäßige Sieden wird durch Eintauchen des Destillationskolbens in eine Badflüssigkeit gefördert.

Für besonders hohe Ansprüche an den Ausschluß von Fremdgasen und Feuchtigkeit empfiehlt A. Stock<sup>1)</sup> die Anwendung von Hochvakuum in einer geschlossenen Glasapparatur, bei der die einzelnen Apparateteile miteinander verblasen sind.

<sup>1)</sup> Stock, A., Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 989 (1917); ibid. 54 A, 142 (1921).



Eine Vorrichtung mit wassergekühlten Auffangflächen für die Vakuumsublimation ist in Bild A.42. dargestellt.

Der Trocknungsvorgang wird durch Anwendung von Vakuum wesentlich beschleunigt, daher ist die Benutzung evakuierbarer Exsikkatoren und Trockenpistolen sehr zu empfehlen. HERZOG und DEHNERT<sup>1)</sup> haben eine spezielle Methode zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entwickelt.

Bild A.42. Vakuumsublimation

1 Kühlwasser, 2 gekühltes Auffangrohr für das Sublimat, 3 sublimierbare Substanz, 4 zur Vakuumpumpe

### 3.5.2. Anwendung von Druck

Da genügend große Reaktionsgeschwindigkeiten häufig erst bei Temperaturen erreicht werden, bei denen die beteiligten Substanzen bereits einen erheblichen Dampfdruck besitzen, müssen auch im Laboratorium Arbeiten bei erhöhten Drücken durchgeführt werden. Es sei hier aber ganz besonders auf die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen (Schutzbrille!) hingewiesen.

Geringe Überdrücke bis zu 300 Torr werden von starkwandigen Glasflaschen ausgehalten. Mit einem Tuch umwickelt (Splitterschutz) lassen sie sich in einem langsam zu erheizenden Wasserbad erwärmen. Auch die Abkühlung muß langsam erfolgen.

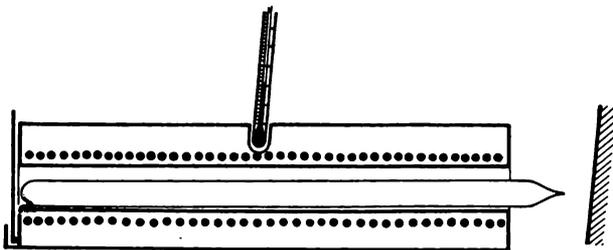


Bild A.43. Schießofen mit elektrischer Heizentwicklung

Für höhere Drücke bis zu 20 at sind Einschluß- oder Bombenrohre aus Duran- oder Supremaxglas geeignet, die man auch auf etwa 300 °C (Mindestanheizzeit 4 Stunden) erhitzen kann. Nach dem Einbringen des Reaktionsgutes werden die Bombenrohre zugeschmolzen. Die Abschmelzstelle muß zu einer einige Zentimeter

<sup>1)</sup> HERZOG, S., und J. DEHNERT, Z. Chem. 4, 1 (1964).

langen starkwandigen Kapillare ausgezogen werden. Zum Erhitzen werden die Bombenrohre mit einem eisernen Schutzrohr versehen und in geneigter Lage im sog. Schießofen (Bild A.43.) erhitzt. Nach dem völligen Abkühlen des Ofens werden die Bombenrohre gemeinsam mit dem Schutzrohr dem Ofen entnommen und die Spitze des Bombenrohres durch die Flamme eines Teclubrenners zum Erweichen gebracht. Dabei bläst der Innendruck die Wandung der Kapillare auf, und die gasförmigen Produkte können entweichen (evtl. Explosionsgefahr bedenken!).

In neuerer Zeit wird ein druckfesteres Kugelbombenrohr<sup>1)</sup> angegeben, bei dem eine Anzahl gleichartiger Glaskugeln durch möglichst kurze Zylinderrohrstücke gleicher Wandstärke verbunden sind. Derartige Kugelbombenrohre aus Durobaxglas hielten bei 500 °C mehrere Tage einem Innendruck von 60 atm stand.

In Stahllautoklaven lassen sich wesentlich höhere Drücke von mehreren Tausend Atmosphären erreichen.

### 3.6. Protokollführung

Über alle chemischen Arbeiten ist ein Protokoll anzufertigen. Darin müssen alle Daten aufgeführt sein, die notwendig sind, um die betreffende Arbeit genau zu wiederholen. Zur Niederschrift des Protokolls sollte man sich nicht auf sein Gedächtnis verlassen, sondern bereits während der Arbeit im Labor Notizen in ein Labortagebuch machen, insbesondere über die Arbeitsvorschrift, eventuelle Abweichungen davon, über alle für das Protokoll benötigten Daten sowie über besondere Beobachtungen während der Versuche.

An den Kopf jedes Protokolls gehören eine Angabe über die Art und Nr. der Aufgabe (z. B. quantitative Analyse Nr. 2) und das Datum. .

Bei qualitativen Analysen vermerkt man im Protokoll das Aussehen der Substanz, die Ergebnisse der Vorproben, Löslichkeitsangaben, Löserückstände, besondere Aufschlüsse, auftretende Fällungen und Färbungen, die Nachweise der einzelnen Bestandteile und deutlich zusammengestellt das Endergebnis.

Protokolle über quantitative Bestimmungen enthalten die Arbeitsvorschrift (Kurzfassung mit Reaktionsgleichung und Literaturhinweisen) und eine genaue Beschreibung der eigenen Arbeiten mit Angaben der Einwaagen an Analysesubstanz, der Menge, Konzentration und Reinheit verbrauchter Reagenzien, des Titers und Verbrauchs von Maßlösungen, der verwendeten Indikatoren, benutzten Filter, der Trocken- oder Glühtemperatur und -dauer der Niederschläge, der Auswaagen und eine übersichtliche Berechnung der Ergebnisse.

In einem Protokoll über ein Präparat steht nach einer Kurzfassung der Arbeitsvorschrift mit Reaktionsgleichung und Literaturhinweisen ein Bericht über den eigenen Versuch, aus dem Menge, Konzentration und Reinheit (evtl. auch der Hersteller) der Ausgangsprodukte, Temperatur und Dauer der Umsetzungen, angewandte Reinigungsoperationen, Ausbeute (Menge und Prozent der theoretischen Ausbeute) und untersuchte Eigenschaften (Aussehen, Reinheit, Schmelzpunkt, Siedepunkt usw.) des Endproduktes zu entnehmen sind.

<sup>1)</sup> WILLE, H.-W., und H. L. SCHÄFER, *Glastechn. Ber.* 37, 22–24 (1964).

#### A.4. Arbeitsschutz

Das Arbeiten in chemischen Laboratorien erfordert besondere Vorsicht. Einige der wichtigsten Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen und zur Minderung der Unfallfolgen seien hier erwähnt.

Ordnung und Sauberkeit am Arbeitsplatz sind unabdingbare Voraussetzungen für exaktes chemisches Arbeiten. Vor jedem Versuch muß man sich darüber im klaren sein, welche Reaktionen eintreten können, und die notwendigen Schutzmaßnahmen treffen. Es ist nicht erlaubt, allein in einem Labor chemische Arbeiten auszuführen. Insbesondere bei Arbeiten mit größeren Mengen brennbarer Flüssigkeiten, gefährlicher Gifte oder Explosionsgefahr muß der damit Arbeitende beobachtet sein, in solchen Fällen sind die Nachbarn am Arbeitsplatz und der Assistent über den Charakter der Arbeit zu informieren. Alle Aufbewahrungsgefäße für Chemikalien müssen mit einer deutlichen und dauerhaften Inhaltsangabe versehen sein.

Zahlreiche Verletzungen entstehen durch unsachgemäßen Umgang mit Glasgeräten. Wenn man Stopfen oder Schläuche auf Glasrohre, -stäbe oder Thermometer hinaufschiebt, muß die Hand so geschützt sein, daß sie bei einem Bruch des Glases nicht verletzt wird (mit Handtuch umwickeln). Zweckmäßig befeuchtet man das Glas vorher mit Wasser oder besser mit Glycerin, die Reibung zwischen Glas und Gummi wird dadurch erheblich herabgesetzt. Beschädigte Glasgeräte müssen vernichtet oder vor der nächsten Benutzung repariert werden, Reagenzgläser mit angebrochenem Rand gehören in die Abfalltonne, Glasstäbe und -rohre müssen am Ende rundgeschmolzen oder -geschliffen sein. In jedem Labor muß ein Verbandskasten mit Anleitung zur ersten Hilfe vorhanden sein.

Alle Arbeiten mit ätzenden oder giftigen Stoffen müssen mit der notwendigen Vorsicht ausgeführt werden. Derartige Flüssigkeiten pipettiert man nicht mit dem Mund, sondern in einer Pipette mit Ansaugvorrichtung (Fortunapipette). Konzentrierte Säuren verdünnt man durch Eingießen der Säure in Wasser unter starkem Rühren, nicht umgekehrt. Verspritzende heiße Säure oder Lauge führt häufig zu Verätzungen. Konzentrierte Flußsäure und wasserfreier Fluorwasserstoff verursachen sehr schwer heilende Wunden. Zur Vermeidung von Vergiftungen ist es untersagt, Gefäße, die normalerweise zur Aufnahme von Nahrungsmitteln dienen (Flaschen, Gläser), für chemische Arbeiten zu benutzen oder umgekehrt Lebensmittel oder Getränke in Laborgeräte zu füllen.

Arbeiten, bei denen giftige, ätzende oder stark riechende Gase auftreten, führt man unter einem gut ziehenden Abzug aus. Auch geringe Konzentrationen an giftigen Gasen bewirken bei längerer Einwirkungsdauer schwere Schädigungen. Besonders gefährlich sind geruchlose Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Hg-Dampf) oder Gase, die den Geruchssinn lähmen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), weil sie nach längerer Einwirkungsdauer oder in großen Konzentrationen nicht mehr wahrgenommen werden. Schwefelwasserstoff ist ebenso giftig wie Blausäure!

Besondere Sorgfalt erfordert wegen der Gefahr einer chronischen Vergiftung durch die Dämpfe jegliches Arbeiten mit offenem Quecksilber: Um ein Fortlaufen des Metalles zu verhindern, stellt man die Arbeitsgeräte in eine flache Wanne (Photoschale). Auf den Fußboden gelangtes Quecksilber muß aufgenommen, oder, falls das nicht möglich ist, durch Amalgamieren mit Zink oder Zinn oder durch Bestreuen mit Jodkohle unschädlich gemacht werden. Giftig sind auch die meisten

anderen Metaldämpfe und -stäube (z. B. Pb, Cd, Zn, Be) und flüchtigen Schwermetallverbindungen (Oxide, Carbonyle, metallorganische Verbindungen).

Bei allen Arbeiten unter Druck, im Vakuum, mit ätzenden Flüssigkeiten und bei Brand- und Explosionsgefahr muß eine Schutzbrille getragen werden. Das gilt auch bei der Verwendung von DEWAR-Gefäßen. Diese Schutzbrille darf kein Celluloidgestell haben (Brandgefahr). Wenn einmal Säure oder Lauge ins Auge gespritzt ist, spült man zunächst mit viel Wasser und dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung bzw. verdünnter wäßriger Borsäure. Diese Lösungen müssen deutlich gekennzeichnet in jedem Labor stehen und dürfen nicht für andere Zwecke benutzt werden.

Für Arbeiten unter Druck in Autoklaven oder Bombenrohren sind im allgemeinen besondere Arbeitsräume vorgesehen, für die auch eine spezielle Arbeitsordnung besteht. Druckgasflaschen müssen gegen das Umfallen geschützt sein oder liegend aufbewahrt werden. Arbeiten im Vakuum erfordern ebenfalls Sicherheitsmaßnahmen: Beim erstmaligen Evakuieren eines Exsikkators muß dieser mit einem Handtuch umwickelt sein oder besser unter einem Schutzkorb aus Drahtgeflecht stehen (Implosionsgefahr). Ein Exsikkator mit Schwefelsäure als Trockenmittel ist so weit mit Füllkörpern (Glaskugeln, RASCHIG-Ringe) zu füllen, daß diese aus der Säure herausragen.

Zahlreiche Verbindungen und Gemische sind explosiv: Halogen-Sauerstoffverbindungen, Halogen-Sauerstoff-Säuren und deren Salze, Schwermetallazide und -acetylide, Nitrate von Schwermetall-ammin-Komplexen, BERTHOLLERSches Knallsilber  $\text{Ag}_3\text{N}$ , Gemische von Mg-Pulver und Schwefel, Al-Pulver mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (beim Erhitzen), Mischungen von Al-Pulver mit Oxiden zur Metallgewinnung nach GOLDSCHMIDT, wenn die entsprechenden Oxide nicht völlig wasserfrei ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) oder in der falschen Oxydationsstufe ( $\text{MnO}_2$  statt  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) vorliegen, sowie alle Mischungen starker Oxydationsmittel (Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Permanganat, Chrom(VI)-oxid, Chromschwefelsäure usw.) mit leicht brennbaren oder organischen Stoffen, evtl. sogar schon mit Staub. Alle brennbaren Gase sind im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff explosiv: ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{AsH}_3$ , Kohlenwasserstoffe, Leuchtgas). Vor dem Anzünden derartiger Gase aus Gasentwicklungsapparaten ist stets die Knallgasprobe auf eventuell vorhandenen Luftsauerstoff auszuführen.

An der Luft selbstentzündlich und daher besonders feuergefährlich sind weißer Phosphor, die Alkalimetalle sowie viele feinverteilte Metalle. Brennbare organische Lösungsmittel dürfen nicht über oder in der Nähe von Flammen, ungeschützten elektrischen Heizkörpern, Schaltern, Elektromotoren und anderen Funkenerzeugern erhitzt werden. Zum Löschen von Bränden im Labor sind Kohlenäureschneelöcher am geeignetsten, Tetralöcher sind ungünstiger wegen der Bildung von giftigem Phosgen in der Flamme. Beide Typen von Löschern eignen sich jedoch nicht zum Löschen von Natrium, Kalium und Magnesium. In diesen Fällen hilft das Abdecken mit Sand. Auf keinen Fall dürfen Feuerlöcher auf Personen mit brennender Kleidung gerichtet werden; Kleiderbrände werden entweder unter der Löschbrause oder durch Umwickeln mit Decken erstickt.

Elektrische Anlagen, die unter Netzspannung (220 V) stehen, müssen den VDE-Vorschriften entsprechen, Kabel usw. dürfen keinen chemischen Einflüssen oder anderen korrodierenden Einwirkungen (Ofenhitze) ausgesetzt sein.

In regelmäßiger Folge werden von den Assistenten Arbeitsschutzbelehrungen durchgeführt. In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf folgende Arbeitsschutzanordnungen:

- AsAO 850 v. 1. 10. 1952 „Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten“.
- AsAO 723 v. 21. 12. 1952 „Arbeiten mit Quecksilber und seinen Verbindungen“.
- AsAO 20 v. 2. 7. 1956 „Erste Hilfe bei Unfällen“.
- AsAO 221 v. 21. 12. 1956 „Chemische Laboratorien“.
- AsAO 840 v. 29. 5. 1962 „Druckgefäße“.
- ABAO 430 v. 1. 11. 1965 „Versuchsstätten, Versuchs- und Demonstrationsanlagen“.

## B. BAUSTEINE DER MATERIE

### B.1. Die atomistische Struktur der Materie

Die Entwicklung unserer heutigen Vorstellungen über die Struktur der Materie begann mit den ersten Versuchen der Menschen, in das Wesen der sie umgebenden Dinge tiefer einzudringen. Die uns heute begrifflich von der Materie gar nicht mehr trennbaren Attribute, nämlich Diskontinuität und Bewegung, waren schon Gegenstand der griechischen Naturphilosophie. Der Begriff Atom ( $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$  = unteilbar) stammt von DEMOKRIT (5. Jh. v. u. Z.). Der historischen Entwicklung der atomistischen Grundlagen der Chemie sowie den Anfängen der kinetischen Theorie nachzugehen, sei jedem, der Chemie studiert, dringend empfohlen; an dieser Stelle soll in knapper Form das elementare Erfahrungsmaterial zusammengestellt werden, das der atomistischen Theorie der Materie zugrunde liegt. Dieses Erfahrungsmaterial ist der Ausgangspunkt der „theoretischen Chemie“. NERNSTs klassisches Werk, das diesen Titel trägt, hat den Zusatztitel „vom Standpunkt der AVOGADROSchen Regel und der Thermodynamik“.

#### 1.1. Die Erhaltung der Masse

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen wurde zuerst von M. W. LOMONOSSOW erkannt (1748) und experimentell überprüft (1756, Umsetzung von Blei mit Luft in einem zugeschmolzenen Glasgefäß). Unabhängig davon und etwas später (1774) hat A. L. LAVOISIER die Gültigkeit dieses Gesetzes auf Grund eigener Versuche nachgewiesen.

Mit der bisher größten erreichbaren Genauigkeit (Fehler kleiner als  $10^{-6}\%$ ) haben H. LANDOLT und R. EÖRVÖS (1908 bzw. 1909) die Massenerhaltung bei chemischen Reaktionen in abgeschlossenen Systemen überprüft.

Auf Grund der modernen Entwicklung der Atomphysik und der Relativitätstheorie weiß man heute, daß das Gesetz von der Erhaltung der Masse identisch ist mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie (LOMONOSSOW, 1748, J. R. MAYER, 1842). Das Gesetz über die Beziehung zwischen Masse und Energie (A. EINSTEIN) besagt, daß jede Änderung der Energie eines Systems mit einer Änderung der Masse verbunden ist:

$$\Delta E = c^2 \Delta m.$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit, also im Verhältnis zu dem in üblichen Einheiten gemessenen  $\Delta m$  eine außerordentlich

große Zahl. Infolgedessen können bei chemischen Reaktionen die über diese Beziehung mit Energieänderungen verknüpften Massenänderungen mit den heutigen experimentellen Mitteln nicht nachgewiesen werden. (Die Massenänderung bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff zu Wasser beträgt z. B.  $1,576 \cdot 10^{-9}$  g.) Bei den mit sehr großen Energieänderungen verknüpften Kernreaktionen läßt sich obige Beziehung jedoch experimentell bestätigen.

Die Massenerhaltung bei chemischen Umsetzungen (wir sehen von der eben dargestellten Einschränkung ab) ist auch logisch eine Konsequenz der Atomhypothese: Geht man davon aus, daß sich bei chemischen Reaktionen die kleinsten Elementarbestandteile der Stoffe, die Atome, nicht verändern, sondern sich nur anders zusammenlagern, muß die Masse dabei erhalten bleiben.

## 1.2. Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen

Die messende Verfolgung der Massenveränderungen bei chemischen Reaktionen führten J. B. RICHTER (1791), J. L. PROUST (1799) und J. DALTON (1799 bzw. 1802) zur Erkenntnis der Grundgesetze der Stöchiometrie:

1. Massenverhältnisse der Elemente oder der Bestandteile einer bestimmten Verbindung sind immer gleich.
2. Verbinden sich zwei Elemente in mehreren Massenverhältnissen miteinander, so sind diese Massenverhältnisse in der Regel Verhältnisse kleiner ganzer Zahlen.

J. DALTON (1803) hat durch die Analyse dieser Gesetze der Atomhypothese endgültig Eingang in die Chemie verschafft. Nach DALTON kann man den Atomen eines jeden Elementes eine relative Masse zuordnen. Auf Grund der obigen stöchiometrischen Grundgesetze lassen sich dann, wenn man willkürlich einem bestimmten Element als „Atomgewicht“ z. B. die Zahl 1 zuordnet (DALTON wählte dafür den Wasserstoff), allen Elementen „Atomgewichte“ zuordnen, die die quantitativen Beziehungen der Grundgesetze der Stöchiometrie zum Ausdruck bringen.

## 1.3. Gesetze von GAY-LUSSAC, HUMBOLDT und AVOGADRO, chemische Gleichungen

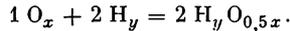
GAY-LUSSAC und HUMBOLDT fanden 1805, daß Gase nur in ganzzahligen Volumenverhältnissen miteinander reagieren, z. B.

- 1 Volumen Sauerstoff + 2 Volumina Wasserstoff = 2 Volumina Wasserdampf,  
 1 Volumen Chlor + 1 Volumen Wasserstoff = 2 Volumina Chlorwasserstoff,  
 2 Volumina Ammoniak = 1 Volumen Stickstoff + 3 Volumina Wasserstoff.

Dieses Gesetz läßt sich am einfachsten durch die Annahme verstehen, daß gleiche Volumina der reagierenden Gase gleich viele kleinste Teilchen enthalten (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur), allerdings nur dann, wenn man nach AVOGADRO (1811) annimmt, daß die Teilchen der bei den obigen Reaktionen beteiligten gasförmigen Elemente Zusammenlagerungen von Atomen, Molekeln, sind. Die AVOGADROSche Hypothese war für die gesamte Entwicklung der Chemie

deshalb von so überragender Bedeutung, weil es mit ihrer Hilfe möglich wurde, chemische Gleichungen aufzustellen.

So muß z. B. auf Grund des AVOGADRO'schen Satzes die Gleichung für die Wassersynthese folgendermaßen lauten:



$x$  muß mindestens den Wert 2 haben. Über  $y$  lassen sich nur Aussagen machen, wenn man noch weitere Gasreaktionen des Wasserstoffs mit hinzunimmt:

zum Beispiel



oder



Es zeigt sich, daß  $y = z = w$  mindestens = 2 ist. Man hat außerdem niemals eine Reaktion gefunden, bei der  $x > 2$  und  $y > 2$  angenommen werden muß. Folglich ist  $x = y = 2$ , und die Formel für Wasser lautet  $\text{H}_2\text{O}$ . Direkte Hinweise auf die Zahl der Atome in Molekeln kann man den spezifischen Wärmen entnehmen (s. S. 48).

## 1.4. Ideale Gase, Zustandsgleichung, Bestimmung von Molmassen

Die oben angeführten Gesetze für chemische Reaktionen von Gasen gelten streng nur, wenn sich die Gase bei möglichst niedrigem Druck oder bei möglichst hoher Temperatur umsetzen. Auch die im folgenden angeführten physikalischen Gasgesetze gelten nur bei diesem idealisierten Grenzzustand der Materie möglichst hoher Verdünnung und möglichst hoher Temperatur. Man nennt ihn den idealen Gaszustand.

Für ideale Gase gilt folgende Gleichung:

$$\frac{p \cdot v}{T} = C. \quad (1)$$

$p$  = Druck,  $v$  = Volumen,  $T$  = absolute Temperatur,  $C$  = const (für eine bestimmte Menge eines bestimmten Gases).

Die Gasgleichung wurde aus folgenden empirisch ermittelten Gesetzen abgeleitet:

1.  $T = \text{const}$ : BOYLE-MARIOTTESches Gesetz:

$pv = \text{const}$ . Die Abhängigkeit des Druckes vom Volumen wird graphisch also durch eine Hyperbel wiedergegeben (Isotherme).

2.  $p = \text{const}$ : GAY-LUSSAC'sches Gesetz:

$$v = v_0 \left( 1 + \frac{1}{273,16} t \right) \quad (t = \text{Celsiustemperatur, } v_0 = \text{Volumen bei } 0^\circ \text{C}).$$

Definiert man als absolute oder Kelvintemperatur  $T = 273,16 + t$ , erhält man

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{273,16} = \frac{v_0}{T_0} = \text{const}.$$

Da nach AVOGADRO alle Gase mit gleichem  $v$ ,  $p$  und  $T$  aus der gleichen Molekülzahl bestehen, kann man für die Konstante  $C$  in Gleichung (1) setzen:

$$C = k \cdot N \quad (N = \text{Zahl der Molekeln im Volumen } v). \quad (2)$$

Man faßt nun eine bestimmte Anzahl von Molekeln  $N_L$  zu einer chemischen Mengeneinheit zusammen. Ursprünglich definierte man die Teilchenzahl, die in 1 g Wasserstoff enthalten ist, als ein Grammatom bzw. die Molekülzahl, die in 2 g Wasserstoff enthalten ist, als ein Mol. Später bezog man die Einheit 1 Mol auf 32 g Sauerstoff (Sauerstoff enthält, wie weiter unten gezeigt wird, neben dem Isotop  $^{16}\text{O}$  in kleinen Mengen noch die Isotope  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ . Man mußte deshalb zwischen Isotopengewicht und „chemischem Atomgewicht“ unterscheiden). Heute ist endgültig festgelegt, daß ein Mol so vielen Teilchen entspricht, wie in 12 g  $^{12}\text{C}$  enthalten sind (Näheres s. S. 64).

Die wirkliche Zahl der Molekeln in einem Mol wurde später mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt, zum ersten Male von LOSCHMIDT (1865). Man bezeichnet sie als LOSCHMIDT'sche Zahl, sie beträgt:

$$N_L = 6,02295 \pm 0,0005 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}].$$

Zur Illustration der außerordentlichen Größe dieser Zahl: Gießt man 1 l (z. B. mit Isotopen markiertes) Wasser in die Weltmeere, würde man nach völliger Durchmischung in 1 l Meerwasser noch etwa 20000 Molekeln markiertes Wasser nachweisen können.

Es gilt also  $N = n \cdot N_L$  ( $n$  = Anzahl der Mole), sowie  $M = N_L \cdot m_M$  ( $M$  = Molmasse,  $m_M$  = Masse einer Molekel) und  $n = m/M$  ( $m$  = Masse). Mit diesen Beziehungen ergibt sich aus Gleichung (1) und (2) die thermische Zustandsgleichung der idealen Gase:

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} \cdot k \cdot N_L = n \cdot R. \quad (3)$$

Die Konstanten  $k$  und  $N_L$  faßt man zur Gaskonstante  $R$  zusammen:

$R = k \cdot N_L$ , die Konstante  $k$  nennt man BOLZMANN-Konstante.

Die Zahlenwerte von  $k$  und  $R$  hängen von den Dimensionen der Variablen in Gleichung (3) ab. Sie sind in Tabelle B.1. aufgeführt.

Tabelle B.1.  
Zahlenwerte der Gaskonstanten in verschiedenen Maßeinheiten

$\left[ \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{Torr} \cdot \text{cm}^3}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{erg}}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{Joule}}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{mkp}}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$	$\left[ \frac{\text{cal}}{\text{grd} \cdot \text{mol}} \right]$
$R = 0,08205$	$62396$	$8,314 \cdot 10^7$	$8,314$	$0,8477$	$1,987$

Gleichung (3), die auch die Ermittlung von Molmassen gestattet, läßt sich nach Festlegung verschiedener anderer Parameter noch in folgenden Formen schreiben:

a) Mit Hilfe des Molvolumens  $V = v/n = M/\rho$  ( $\rho$  = Dichte):

$$pV = RT.$$

Das Molvolumen idealer Gase hängt nicht von der Gasart ab. Es beträgt bei  $0^\circ\text{C}$  und 1 atm:  $V_0 = 22,415$  [l/Mol].

b) Mit Hilfe des Konzentrationsmaßes  $[\text{Mol/l}] = c = \frac{n}{v}$ :

$$p = cRT.$$

Zur Praxis der Molmassebestimmung mit Hilfe von Gleichung (3):

Bei der experimentellen Ausführung kann man zwei oder drei Größen festlegen, die anderen Größen stellen sich dann ein. Man unterscheidet die Methoden nach DUMAS ( $T, p, v$  festgelegt,  $m$  stellt sich ein), GAY-LUSSAC, HOFMANN ( $T, m$  festgelegt,  $p$  und  $v$  stellen sich ein), V. MEYER ( $T, p, m$  festgelegt,  $v$  stellt sich ein).

Im folgenden soll die Methode von V. MEYER kurz beschrieben werden (Bild B.1.). Eine abgewogene Menge der Untersuchungssubstanz kann man in die Tiefe des geheizten linken Verdampfungsrohres einkippen. Durch die entstehende Dampfmenge wird eine gleich große heiße Luftmenge aus dem heißen Rohr verdrängt. Eine ihr gleiche Menge Luft wird in dem kalibrierten Rohr über Wasser aufgefangen. Man mißt auf diese Weise direkt das Volumen, das eine Gasmenge bei Zimmertemperatur einnimmt, welche bei der Temperatur des geheizten Rohres das gleiche Volumen hat wie die aus der Substanz gebildete Dampfmenge.

Untersuchungsbeispiel: Es wurde eine Verbindung eingewogen, für die die Elementaranalyse die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$  ergeben hat. Es gilt also  $M = 44x$ , und man will ermitteln, welchen Wert  $x$  besitzt. Dafür reicht z. B. der Genauigkeitsgrad der Molmassebestimmung nach V. MEYER aus, obwohl bei ihr die Untersuchungssubstanz keineswegs im idealen Gaszustand vorliegt. Erhält man z. B. für  $M = 88,2$ , so ist für die Untersuchungssubstanz die Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  als gesichert anzusehen.

Für genaue Bestimmungen der Molmasse muß man bei verschiedenem Druck messen und auf  $p = 0$  extrapolieren.

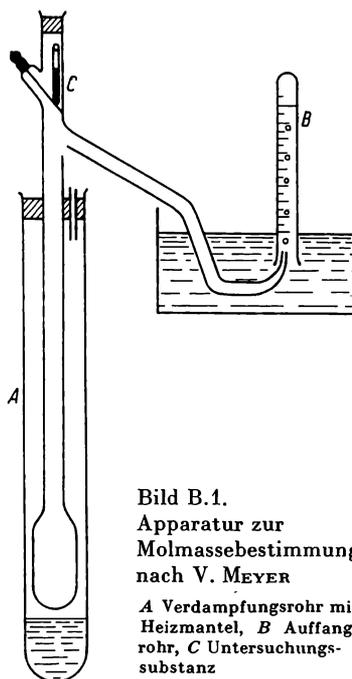


Bild B.1.  
Apparatur zur  
Molmassebestimmung  
nach V. MEYER

A Verdampfungsrohr mit  
Heizmantel, B Auffang-  
rohr, C Untersuchungs-  
substanz

## 1.5. Ideale Festkörper

Neben dem Grenzfall des idealen Gases gibt auch der „entgegengesetzte“ Grenzfall der Materie mit Hilfe der Atomvorstellung wertvolle, wenn auch nur vorläufige Aufschlüsse über ihren Aufbau. Dieser andere Grenzfall ist der sog. „ideale“ Festkörper, der etwa bei Kristallen bei sehr tiefen Temperaturen angenähert erreicht wird. Hier sind die kleinsten Bausteine Atome (z. B. beim Diamanten) oder elektrisch geladene Teilchen, Ionen (z. B. beim Natriumchlorid), die in regelmäßigen Gittern mit bestimmter Symmetrie geordnet sind. Die Struktur dieser Raumgitter kann man mit Röntgenstrahlen untersuchen (siehe S. 124). Einfache Modelle solcher Strukturen lassen sich durch verschiedene

Arten des möglichst dichten Zusammenpackens von Kugeln herstellen. Bild B.2. zeigt, daß es zwei verschiedene Möglichkeiten solcher dichten Kugelpackungen mit verschiedener Symmetrie gibt. Die unterste Kugelschicht (weiße Kugeln) ist mit A bezeichnet. Darauf ist die nächste Kugelschicht (graue Kugeln mit B bezeichnet) „auf Lücke gesetzt“. Beim Auftragen der dritten Kugelschicht kann man zwei verschiedene Arten von Lücken der zweiten Schicht unterscheiden, je nachdem, ob sich eine Lücke über einer Lücke der A-Schicht befindet, oder dies

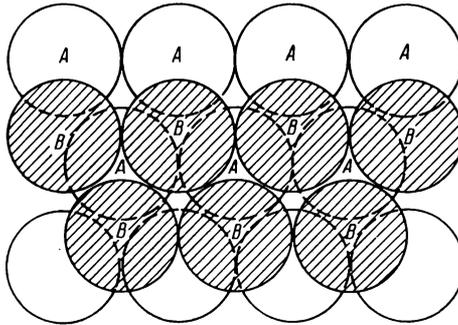


Bild B.2. Zwei Lagen der dichtesten Kugelpackung

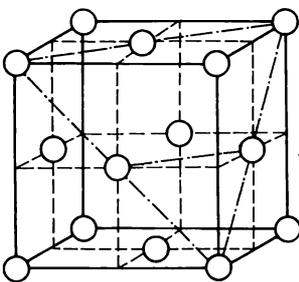


Bild B.3.  
Kubisch flächenzentriertes  
Gitter (Kristallstruktur  
von Aluminium)

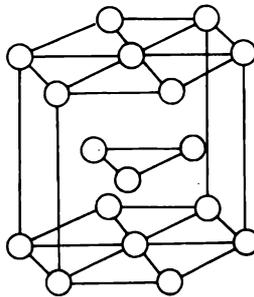


Bild B.4. Hexagonal  
dichteste Kugelpackung  
(Kristallstruktur  
des Magnesiums)

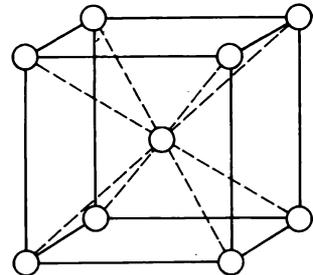


Bild B.5.  
Kubisch raumzentriertes  
Gitter (Kristallstruktur  
von  $\alpha$ -Eisen)

nicht der Fall ist (dann hat die dritte Schicht die gleiche Lage wie die erste Schicht). Den ersten Fall nennt man „kubisch dichte Kugelpackung“, den zweiten Fall „hexagonal dichte Kugelpackung“. Die diesen Packungen entsprechenden Gitter zeigen die Bilder B.3. und B.4. Das der kubisch dichten Packung entsprechende Gitter wird auch „kubisch flächenzentriertes Gitter“ genannt. Es entspricht der Kristallstruktur des Aluminiums, während Magnesium eine hexagonal dichte Kugelpackung aufweist. Bei beiden dichten Packungen hat jede Kugel 12 andere als nächste Nachbarn. Etwas geringer ist die Raumerfüllung bei der „kubisch raumzentrierten Packung“, die aus Bild B.5. unmittelbar ver-

ständig wird. Die Koordinationszahl ist hier kleiner, sie beträgt 8. Diese Struktur finden wir beim  $\alpha$ -Eisen und bei den Alkalimetallen.

Aus einfachen geometrischen Überlegungen heraus kann man aus dem Molvolumen eines Stoffes, dessen Packungsart man kennt, Aussagen über die Dimensionen der Bausteine gewinnen; z. B. läßt sich durch einfache Rechnung zeigen, daß die Raumerfüllung der hexagonal dichten Packung 74% beträgt. Es gilt also

$$\frac{4\pi}{3} r^3 N_L = 0,74 V,$$

und für den Kugelradius erhält man

$$r = 0,56 \sqrt{\frac{V}{N_L}}.$$

Nehmen wir Quecksilber mit  $V=14,8$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ], so erhält man  $r = 1,45 \text{ \AA}$ .

Umgekehrt läßt sich auch, wenn man die Teilchenradien als bekannt voraussetzt, auf diese Weise  $N_L$  angenähert bestimmen. Die atomistische Struktur der Festkörper kann man heute mit Hilfe der Röntgen- und Elektronenbeugung (s. S. 153) bis in alle Einzelheiten aufklären und mit Hilfe des Feld-Elektronen- oder Feld-Ionen-Mikroskops überdies direkt sichtbar machen. Zwischen den beiden Grenzfällen des idealen Gases und des idealen Festkörpers liegen nun die wirklichen Zustände der den Chemiker interessierenden Stoffe. Bestimmte Arten solcher Zwischenzustände, wie die Flüssigkeiten und die „realen Gase“, werden weiter unten noch etwas näher untersucht.

## B.2. Kinetische Theorie der Materie

Im Kapitel B.1.1. haben wir gesehen, daß die diskontinuierliche Struktur der Materie, der Atom- und Molekelbegriff, das Fundament der wissenschaftlichen Chemie darstellt. Ein weiteres grundlegendes Attribut der Materie bildet den Ausgangspunkt der in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts von CLAUDIUS, MAXWELL und BOLZMANN begründeten kinetischen Theorie, speziell der kinetischen Gastheorie. Diese Theorie postuliert, daß die atomaren und molekularen Bausteine sich in ständiger Bewegung befinden. Wir wollen zunächst die Translationsbewegung der Molekeln in einem idealen Gas untersuchen und dabei die Gesetze der klassischen Mechanik verwenden.

Die Gasmolekeln ändern durch elastisches Zusammenprallen untereinander und mit der abschließenden Wand ständig Richtung und Geschwindigkeit. Nach einem zuerst von MAXWELL ausgesprochenen grundlegenden Theorem kommt dabei im zeitlichen Mittel allen Molekeln die gleiche kinetische Energie zu, unabhängig von ihrer Masse (Gleichverteilungssatz). Die Summe der Wirkungen der Stöße auf die Wand erscheint uns als Gasdruck.

Eine Molekel (Masse  $m$ , Geschwindigkeit  $w$ ) soll senkrecht auf eine Wand auftreffen und elastisch reflektiert werden. Sie überträgt auf die Wand den Impuls  $2mw$  (das Zweifache des ursprünglichen Impulses, der beim Stoß sein Vorzeichen umkehrt). In einem

der Wand benachbarten  $\text{cm}^3$  sollen sich  $N_1$  Molekeln befinden, von denen sich  $1/6$  senkrecht auf die Wand zu bewegen. (Wir nehmen vereinfachend an, daß sich je  $1/3$  in Richtung der Koordinatenachsen bewegen und davon je die Hälfte in einer Richtung und in entgegengesetzter Richtung.) Dann werden in einer Sekunde  $\frac{N_1}{6} \cdot w$  Molekeln auf die Wand auftreffen (denn die im Abstand  $w \cdot [1 \text{ s}]$  befindlichen können in einer Sekunde gerade die Wand erreichen). Der von diesen Molekeln auf die Wand übertragene Impuls beträgt pro Sekunde

$$2mw \cdot \frac{N_1}{6} w. \quad (4)$$

Wir erhalten für den pro Sekunde und  $\text{cm}^2$  übertragenen Impuls also den Druck  $p$ :

$$p = \frac{N_1}{3} m\overline{w^2} = \frac{\rho}{3} \overline{w^2}. \quad (5)$$

$\overline{w^2}$  stellt den Mittelwert des Quadrates der Molekülgeschwindigkeiten dar (eine strengere Behandlung dieser Ableitung findet man in spezielleren Darstellungen). Geht man zu einem beliebigen Volumen  $v$  über, so ist

$$N_1 = \frac{n \cdot N_L}{v} \quad \left( \text{da} \quad N_L = \overline{N_1} \cdot V = N_1 \cdot \frac{v}{n} \right),$$

und Gleichung (5) wird zu

$$p = \frac{nN_L}{3v} m\overline{w^2} = \frac{nM\overline{w^2}}{3v} \quad \text{und} \quad pv = \frac{nM\overline{w^2}}{3}. \quad (6)$$

Diese Beziehungen stellen die kinetische Deutung des idealen Gasgesetzes dar. Fassen wir beide Darstellungen (Gleichung (6) und Gleichung (3)) zusammen, so erhalten wir

$$RT = \frac{1}{3} M\overline{w^2} = \frac{2}{3} \frac{M\overline{w^2}}{2}.$$

Zwischen der gesamten kinetischen Energie der Gasmolekeln und der Temperatur besteht also die Beziehung

$$\frac{3}{2} RT = \frac{M\overline{w^2}}{2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{3}{2} kT = \frac{m\overline{w^2}}{2}. \quad (7)$$

Die kinetische Energie der Molekeln äußert sich also makroskopisch als Temperatur. Weiterhin gilt:

$$\sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1,58 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]. \quad (8)$$

Die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ist nicht identisch mit der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{w}$ . Übrigens folgt aus den Gleichungen (6) und (7) unmittelbar das AVOGADROSCHES Gesetz: Gase, die in  $P$ ,  $v$  und  $T$  übereinstimmen, stimmen auch in  $n$  überein.

Mit Hilfe des MAXWELLSCHEN Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes (s. weiter unten) kann man die Beziehung ableiten:

$$\bar{w} = 0,92 \sqrt{\overline{w^2}}.$$

Wie aus Gleichung (7) hervorgeht, ist die Molekülgeschwindigkeit und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit oder auch die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases durch enge Öffnungen von der Molmasse abhängig (BUNSENSches Ausströmungsgesetz). Diese Tatsache wird u. a. zur Zerlegung von Gasgemischen und zur Isotopentrennung benutzt.

Sowohl theoretisch als auch experimentell läßt sich nun auch die wirkliche Geschwindigkeitsverteilung der Molekel in einem Gas ermitteln. Die theoretische Ableitung des sog. MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes findet man in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie. Hier soll die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeiten in einem Gas kurz erläutert werden (s. Bild B.6.). Sie wurde von O. STERN mit Hilfe des stroboskopischen Prinzips durchgeführt. Von einem geheizten versilberten Draht  $A$  verdampfen im Hochvakuum Silberatome. Durch die Spalten  $B_1$  und  $B_2$  werden „Atomstrahlen“ ausgebündelt, die bei  $C$  auf einer polierten Messingtrommel kondensieren. Die gesamte Anlage kann um  $A$  in schnelle Rotation (etwa 2000 Umdrehungen/min) versetzt werden.

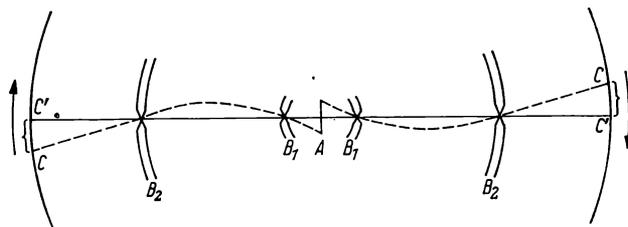


Bild B.6. Prinzipskizze des STERNschen Versuchs

Dadurch ist die Bahn der Silberatome in bezug auf die Anlage gekrümmt, und je nach ihrer Geschwindigkeit treffen sie an verschiedenen Stellen in einem Bereich  $CC'$  auf (analog der Ost-West-Drift von Luftströmungen vom Pol zum Äquator: Passate). Eine Auswertung des so erhaltenen „Geschwindigkeitsspektrums“ ergibt eine Geschwindigkeitsverteilung, deren analytische Form von MAXWELL abgeleitet worden war: Der Bruchteil  $dN$  von Molekeln in einem Geschwindigkeitsintervall von  $w$  bis  $w + dw$  beträgt

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{Mw^2}{2RT} \right) w^2 dw.$$

Eine graphische Wiedergabe dieser Geschwindigkeitsverteilung für verschiedene Temperaturen und verschiedene Gase zeigt Bild B.7.

Da  $Mw^2/2 = E_{\text{kin}}$  ist, läßt sich obige Gleichung vereinfachend<sup>1)</sup> auch so schreiben:

$$\frac{dN}{N} \sim \exp \left( -\frac{E_{\text{kin}}}{RT} \right).$$

<sup>1)</sup> Über die Zulässigkeit dieses Schlusses s. z. B. R. HAVEMANN, Einführung in die chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958, S. 32.

Daraus kann man schließen, daß für den Bruchteil  $N_E$  von Molekeln mit Energien größer als eine bestimmte (kinetische oder potentielle) Energie  $E$  gilt:

$$\frac{N_E}{N} \sim \exp\left(-\frac{F}{RT}\right).$$

Diese Beziehung wird auch **BOLTZMANSCHER  $e$ -SATZ** genannt.

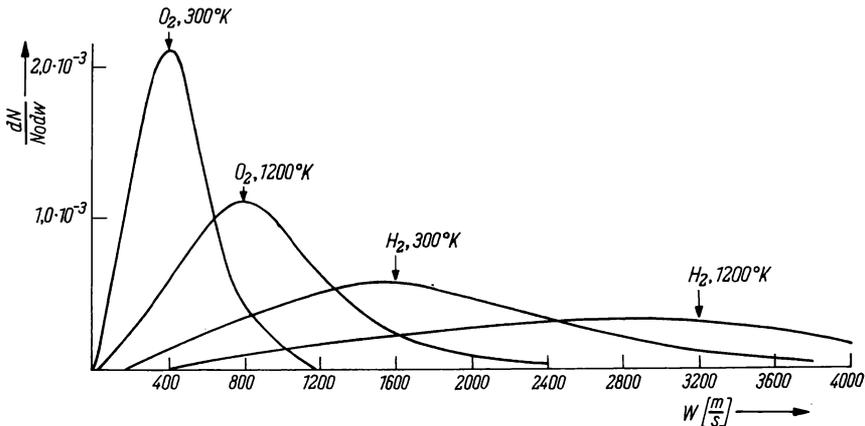


Bild B.7. MAXWELL-BOLTZMANSCHES Geschwindigkeitsverteilung bei zwei verschiedenen Temperaturen für ein leichtes (H<sub>2</sub>) und ein schwereres Gas (O<sub>2</sub>)

## 2.1. Molwärme idealer Gase

Bei einem idealen Gas ist die gesamte innere Energie  $U$  die Summe der kinetischen Energien der Molekeln. Bei einem einatomigen Gas (z. B. einem Edelgas) ist die kinetische Energie nur Translationsenergie. Nach Gleichung (7) gilt also

$$\frac{mw^2}{2} = \frac{3RT}{2N_L} = \frac{3}{2}kT$$

und damit pro Mol

$$U = \frac{3}{2}RT. \quad (8a)$$

Die innere Energie idealer Gase ist also unabhängig vom Volumen. Den Zuwachs von  $U$  je Grad und je Mol nennt man bei konstantem Volumen Molwärme  $C_v$ .

Man erhält also

$$C_v = \frac{3}{2}R = 2,98 \dots \text{ cal/grd} \cdot \text{ mol}.$$

Bei mehratomigen Molekeln gibt es jedoch noch andere Möglichkeiten der Speicherung von kinetischer Energie in der Molekel: Rotationen der ganzen Molekel oder Schwingungen der Atome in der Molekel.

Aus der kinetischen Theorie folgt, daß der Gleichverteilungssatz auch auf diese anderen Bewegungsmöglichkeiten ausgedehnt werden kann, und zwar in folgender Form: Zur Beschreibung der Translation sind z. B. Angaben über die Änderungen der drei Raumkoordinaten möglich. Man sagt, die Translation besitzt drei Freiheitsgrade. Für die Rotation einer starren zweiatomigen Molekel zählt man zwei Freiheitsgrade. Zur Fixierung im Raum sind zwei Winkelangaben nötig. Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade steigt mit der Anzahl der Atome in der Molekel rasch an. Wie die exakte theoretische Behandlung lehrt, ist jeder Schwingungsfreiheitsgrad doppelt zu zählen. Auf Grund des Gleichverteilungssatzes kommt nun im Mittel jedem Freiheitsgrad die gleiche Energie zu, die nach Gleichung (8a) also beträgt:

$$\frac{R}{2} T \quad \text{je Mol und Freiheitsgrad.}$$

Die Tabellen B.2. und B.3. zeigen die Freiheitsgrade und die  $C_v$ -Werte für verschiedene Molekeln. Für Wasserstoff gilt noch die Besonderheit, daß seine Molekel ein so kleines Trägheitsmoment besitzt, daß bei tieferen Temperaturen die Rotationsfreiheitsgrade noch nicht voll angeregt sind. Ein volles Verständnis dieser Tatsache ist aber erst nach dem Studium des Kapitels B.3. möglich.

Man sieht also, daß die Kenntnis der spezifischen Wärmen auch Aufschlüsse über die Molekelgestalt geben kann. Wir werden in Kapitel B.3. noch wichtige Komplikationen kennenlernen, die auf den Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie beruhen.

Tabelle B.2.  
Molwärme  $C_v$  einiger Gase bei 25 °C und 1 atm  
[cal·grd<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>]

einatomige Gase	He	2,98
	Ar	2,98
zweiatomige Gase	H <sub>2</sub>	4,91
	N <sub>2</sub>	4,97
	CO	4,97
	O <sub>2</sub>	5,03
	HCl	4,97
	NO	5,15
	Cl <sub>2</sub>	6,08
dreiatomige Gase (gestreckt)	CO <sub>2</sub>	6,92
	N <sub>2</sub> O	7,28
dreiatomige Gase (gewinkelt)	H <sub>2</sub> O	6,01
	H <sub>2</sub> S	6,14
	SO <sub>2</sub>	7,55
	mehratomige Gase	NH <sub>3</sub>
	CH <sub>4</sub>	6,56

Tabelle B.3.  
Translations- und Rotationsfreiheitsgrade

Gase	Freiheitsgrade der		$C_v$ (ohne Schwingungen)
	Translation	Rotation	
einatomige	3	0	$\frac{3}{2} R$
H <sub>2</sub>	3	0 oder 2	$\frac{3}{2}$ bis $\frac{5}{2} R$
zweiatomige	3	2	$\frac{5}{2} R$
drei- und mehratomige, gestreckt	3	2	$\frac{5}{2} R$
drei- und mehratomige, gewinkelt	3	3	$\frac{6}{2} R$

## 2.2. Stoßzahl und mittlere freie Weglänge, Diffusion und Wärmeleitung

Aus der kinetischen Gastheorie gewinnt man auch wichtige Aufschlüsse über manche technisch-chemisch wichtige Transporterscheinungen in Gasen. Ein wichtiger Begriff ist die Stoßzahl  $Z$ , die angibt, wie oft je Sekunde eine Molekel mit einer anderen Molekel zusammenstößt, sowie die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$ . Für beide Größen gelten folgende Beziehungen (Ableitung s. Lehrbücher der physikalischen Chemie):

$$Z = \sqrt{2} \frac{n N_L}{V} \pi \sigma^2 \bar{w} \quad (\sigma = \text{Moleküldurchmesser}),$$

$$\Lambda = \frac{\bar{w}}{Z} = \frac{V}{\sqrt{2} n N_L \pi \sigma^2}.$$

Man sieht, daß die mittlere freie Weglänge bei konstanter Dichte unabhängig von der Temperatur ist. Die Zahlenwerte für Luft betragen:

$$Z \sim 6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad \Lambda \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Die Stoßzahl ist also unter Normalbedingungen sehr groß. Sinkt der Druck bei konstanter Temperatur jedoch auf etwa  $10^{-6}$  atm, wächst die freie Weglänge bereits auf etwa 10 cm. Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß alle mit der Diffusion der Gasmolekeln zusammenhängenden Erscheinungen relativ langsam vor sich gehende Vorgänge sind: Vermischung zweier Gase, Waschen und Trocknen von Gasen, Gaschromatographie.

Auch die innere Reibung der Gase, ihre Zähigkeit (Viskosität) hängt mit  $Z$  und  $\Lambda$  eng zusammen. Sie ist wichtig für die Strömung von Gasen in Rohrleitungen. Man kann zeigen, daß der sog. „Koeffizient der inneren Reibung“ bei

idealen Gasen bei konstanter Temperatur unabhängig vom Druck ist: Da mit dem Druck auch die Stoßzahl anwächst und die innere Reibung umgekehrt proportional der Stoßzahl ist (da die Molekeln verschiedener Gasschichten um so tiefer in andere Schichten eindringen können, je kleiner die Stoßzahl ist, stärkere „Verzahnung“ der Schichten), andererseits mit dem Druck auch die Konzentration zunimmt und die innere Reibung direkt proportional der Konzentration ist, resultiert durch Kompensieren beider Effekte Druckunabhängigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit der idealen Gase hängt ihrerseits wieder mit der inneren Reibung zusammen und zeigt auch gleiche Druck- und Temperaturabhängigkeit. In Gasgemischen tritt bei einem Temperaturgefälle auch eine geringe Entmischung auf. Bei diesem als Thermodiffusion bezeichneten Effekt reicht sich das leichtere Gas in Gebieten höherer Temperatur an. CLUSIUS hat diese Trennwirkung apparativ so steigern können (Trennrührverfahren), daß sich mit ihm Isotope trennen lassen (s. Kap. B.4.). Der LUDWIG-SORET-Effekt stellt die gleiche Erscheinung in flüssigen Mischungen dar.

### 2.3. Molwärme idealer Festkörper

Die Eigenschaften eines idealen Festkörpers werden im allgemeinen temperaturunabhängig sein, da die Bausteine weder Translations-, noch Rotations- oder Schwingungsbewegungen ausführen. Einige Kristalle kommen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt diesem Zustand nahe. Beim Diamanten wird schon bei 50 °K die Molwärme angenähert = 0. Bei höheren Temperaturen, insbesondere im Raumtemperaturbereich, lassen sich die Gesetzmäßigkeiten ihrer Molwärmern so deuten, daß die Gitterbausteine nur über Schwingungsfreiheitsgrade verfügen. Infolgedessen sollten die Molwärmern von Festkörpern in erster Näherung gleich sein und

$$C_v = 3R = 5,96 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$$

betragen. Schon 1819 haben DULONG und PETIT gefunden, daß die Molwärme einer großen Anzahl fester Stoffe etwa 6,2 cal/grd·mol beträgt. Allerdings gibt es von dieser Regel zahlreiche Ausnahmen, die sich auf Grund quantentheoretischer Gesetzmäßigkeiten erklären lassen (Kapitel B.3.). Eigenartige Besonderheiten ergeben sich für die Molwärmern von Festkörpern auch in solchen Temperaturbereichen, bei denen sich eine Modifikation in eine andere umlagert (z. B. in der Nähe des Curie-Punktes von Eisen, bei dem ferromagnetisches Eisen in paramagnetisches übergeht, 1045 °K).

### B.3. Grundlagen der Quantentheorie

Bereits am Anfang der stürmischen Entwicklung der Atomphysik, wie sie am Ende des vorigen Jahrhunderts einsetzte, ergaben sich mehrere Hinweise dafür, daß auch die atomaren Bausteine der Materie eine diskontinuierliche Struktur besitzen müssen und aus „Elementarteilchen“ zusammengesetzt sind. Eine

wichtige Rolle spielte dabei die Entdeckung der atomistischen Struktur der Elektrizität und der Nachweis freier Elektronen. Auf Grund der FARADAYSchen Gesetze der Elektrolyse hatte schon HELMHOLTZ die Vermutung geäußert, daß elektrisch geladene Teilchen immer nur ein Vielfaches einer „Elementarladung“ tragen. Elektronen waren die ersten elektrisch geladenen freien Teilchen, an denen Untersuchungen über Ladung, Masse, magnetisches und elektrisches Verhalten usw. durchgeführt wurden. Die Entwicklung kernphysikalischer Methoden und die ersten Untersuchungen über die Wirkungen radioaktiver Strahlen (s. Kap. B.4.) führten zum Modell des aus Atomkernen positiver Ladung und relativ großer Masse und aus Elektronen zusammengesetzten Atoms (RUTHERFORD, 1911). Ein wirkliches Verständnis der Eigenschaften der Atome und der sie zusammensetzenden „Teilchen“ ist erst auf Grund der Quantentheorie möglich. Die Behandlung der für die Chemie wichtigsten Eigenschaften der „Elementarteilchen“ und der Atomkerne erfolgt daher erst in Kapitel B.4.

### 3.1. Klassische Physik und atomare Struktur der Materie

In den beiden einleitenden Kapiteln wurde die diskontinuierliche Struktur der Materie im Rahmen der „klassischen“ Physik dargestellt, so wie sie im Ausgang des vorigen Jahrhunderts das Fundament der theoretischen Chemie bildete. Um die Jahrhundertwende setzte jene große Umwälzung in den Grundlagen der Physik ein, die mit den Begriffen „Quantentheorie“ und „Relativitätstheorie“ verknüpft ist. Auch für die Chemie wurde diese Umwälzung von einschneidender Bedeutung, wenn auch erst jetzt, über ein halbes Jahrhundert später, die ganze Tragweite dieser Entwicklung durch die moderne „Quantenchemie“ deutlich sichtbar wird. Heute ist jedenfalls die Zeit vorbei, in der sich die Ausbildung von Chemikern mit einer kurzen Darstellung des BOHRschen Atommodells begnügen konnte. In Kapitel B.2. wurden bei allen Ableitungen zwei Annahmen gemacht, die, wie wir heute wissen, prinzipiell falsch sind:

1. Für die Bewegungen der Bausteine der Materie gelten die Gesetze der klassischen Mechanik.
2. Die Energieänderungen dieser Bausteine erfolgen kontinuierlich.

Die Eliminierung dieser Annahmen und ihr Ersatz durch richtige und sich in der Praxis bewährende ist der Ausgangspunkt für die moderne „nichtklassische“ Physik.

### 3.2. Wirkungsquantum. Quantentheorie der Molwärmen

1900 wurde von M. PLANCK bei der Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der Strahlung glühender Körper erkannt, daß auch die Energie einen diskontinuierlichen Aspekt der Materie darstellt. Bald darauf führte eine Analyse der in Kapitel B.2. dargelegten Abweichungen der Molwärmen insbesondere bei festen Körpern zu einem ähnlichen Ergebnis (EINSTEIN, 1907). Diese Abweichungen bestehen darin, daß die Molwärmen bei Temperaturerniedrigung unerwarteterweise abnehmen. In besonderen Fällen tritt diese Abnahme schon bei höheren Temperaturen auf, z. B. bei Festkörpern, wenn zwischen den Gitterbausteinen starke Kräfte wirken und daher die Schwingungen eine große Frequenz  $\nu$  besitzen.

Offensichtlich kommt es auf das Verhältnis  $\nu/T$  an: Nur wenn dieses klein genug ist, führen die Überlegungen der kinetischen Theorie zu richtigen Ergebnissen. Es hat sich herausgestellt, daß ein sehr einfacher Ansatz dieses Verhalten wiedergibt, nämlich

$$h\nu = kT, \quad (9)$$

wobei  $h$  eine Konstante mit der Dimension einer Wirkung (Energie  $\cdot$  Zeit =  $kT \cdot \frac{1}{\nu}$ ) ist, deren Größe man abschätzen kann: Die Erfahrung zeigt, daß von etwa 1000 °K an Freiheitsgrade von solchen Schwingungen wirksam werden, deren Frequenz etwa bei  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  liegt. Eine Abschätzung nach obiger Formel ergibt

$$h \approx \frac{10^{-16} \cdot 10^3}{10^{14}} \approx 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}].$$

Die Schwingungsfrequenzen bestimmen also die Größe der Energieportionen  $h\nu = kT$ , die ein schwingender Baustein, ein „Oszillator“ pro Freiheitsgrad aufnehmen kann und muß, wenn er thermisch angeregt werden soll. Diese Energieportionen nennen wir „Quanten“ und  $h$  das „PLANCKSche Wirkungsquantum“. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Molwärmern leicht verstehen. Man nennt die durch (9) festgelegte Temperatur für das „Erwachen“ der Schwingungsfreiheitsgrade

$$\frac{h\nu}{k} = \Theta$$

auch *charakteristische Temperatur*. Die „Eigenschwingungen“ der Oszillatoren (Frequenz  $\nu_0$ ) lassen sich unter Umständen auch spektroskopisch bestimmen. Die wirklichen Verhältnisse sind im Detail etwas komplizierter (es existiert nicht nur eine einzige Eigenschwingung, sondern ein mehr oder weniger breites Frequenzspektrum der Eigenschwingungen, ДЕВЬЕ, 1912), im prinzipiellen ergab sich jedoch auf diese Weise eine glänzende Bestätigung der PLANCKSchen Theorie.

### 3.3. Lichtelektrischer Effekt. Photonen

Das Wirkungsquantum äußert sich auch beim lichtelektrischen Effekt (HALLWACHS, 1888): Die Bestrahlung von bestimmten Metallen mit kurzwelligem Licht setzt Elementarteilchen frei, die sich als Elektronen identifizieren lassen. Es zeigte sich, daß die kinetische Energie der freiwerdenden Elektronen nicht von der Intensität, sondern nur von der Frequenz des Lichtes abhängt, und zwar nach folgender Beziehung

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - A.$$

$A$  ist die *Ablösearbeit*, der Energiebetrag, der notwendig ist, die Elektronen aus dem Metallgitterverband frei zu bekommen. So wie thermische Energie, wie oben gezeigt wurde, nur portionsweise aufgenommen wird, so kann nach EINSTEIN (1905) auch Licht immer nur in „Lichtquanten“ der Energie  $h \cdot \nu$  absorbiert oder

emittiert werden. Da man die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen dadurch bestimmen kann, daß man das Potential  $V$  mißt, das die Geschwindigkeit auf 0 abbremst (wobei gilt  $mv^2/2 = eV$ ), kann man bei Kenntnis von  $e$  (s. u.)  $h$  recht genau bestimmen. Der genaue Wert beträgt

$$h = 6,624 \cdot 10^{-27} \text{ [erg} \cdot \text{s]}.$$

Den Lichtquanten, auch *Photonen* genannt, kann man auf Grund der EINSTEIN-schen Beziehung

$$E = h\nu = mc^2$$

auch eine bestimmte Masse zuordnen. Sowohl die träge Masse (Lichtdruck) als auch die schwere Masse (Lichtablenkung durch die Sonne) des Lichtes wurden experimentell nachgewiesen.

Bei den Ableitungen dieses und des vorigen Abschnittes haben wir für die Energieangaben verschiedene Dimensionen benutzt. Für die Energiequanten benutzten wir z. B. folgende Beziehungen:

$$h\nu = kT = \frac{1}{2} m v^2 = eV.$$

Man präge sich anschließende kurze Übersicht ein, was sich bei energetischen Überlegungen in der Quantenchemie als nützlich erweisen wird:

$$1 \text{ eV} \cong 8065,7 \text{ cm}^{-1} \cong 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \cong 23,04 \text{ [kcal/mol]}.$$

### 3.4. Elektronen

Die Elektronen, die in „gebundener“ Form für die chemischen Eigenschaften der Stoffe von größter Bedeutung sind (man kann sagen, daß die Chemie die „Physik der Elektronenhüllen“ ist), sind auch jene Elementarteilchen, an denen die sog. „duale“ Struktur der Materie entdeckt wurde. Zuerst wollen wir einige Vorgänge betrachten, bei denen Elektronen als „Teilchen“ auftreten. Dazu gehören die bekannten Verfahren zur Bestimmung von Ladung und Masse und die üblichen Methoden zur Erzeugung freier Elektronen. Zu letzteren gehört neben der *Glühemission* (bei höherer Temperatur können bei einigen Metallen, insbesondere Alkalimetallen, die Elektronen den Metallgitterverband relativ leicht verlassen) die *Stoßionisation*.

Unter Ionisation versteht man die Bildung elektrisch geladener Teilchen (Elektronen und Ionen) aus neutralen Teilchen. Treffen letztere mit großer Energie aufeinander, können Elektronen aus dem Atomverband austreten. Diese thermische Ionisation tritt z. B. bei elektrischen Entladungen in Gasen bei niedrigem Druck auf. In den Katodenstrahlröhren werden durch Glühemission aus der Katode austretende Elektronen durch ein elektrisches Feld so beschleunigt, daß sie ihrerseits Stoßionisation bewirken. Zwischen der dafür notwendigen Mindestenergie, der Ionisierungsenergie, und der kinetischen Energie der Teilchen besteht die Beziehung

$$\frac{m}{2} v^2 = eV.$$

Bei genügend hoher Spannung und etwa  $10^{-6}$  atm treten die „Katodenstrahlen“ auf, die man durch ein „Fenster“ aus Aluminium austreten lassen und außerhalb der Röhre untersuchen kann. Eine einfache Methode, das Verhältnis  $e/m$  zu bestimmen, geht von obiger Beziehung aus. Dabei wird  $v$  nach einer ähnlichen Methode bestimmt, wie wir sie in Kapitel B.2. kennengelernt haben.

Weitere Methoden der  $e/m$ -Bestimmung beruhen auf der Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern.

Aus dem Verhältnis  $e/m$  kann man bei Kenntnis von  $e$  die Elektronenmasse bestimmen. Eine Direktbestimmung von  $e$  ist zuerst von MILLIKAN ausgeführt worden, der die Kraftwirkung auf geladene, schwebende Öltröpfchen im elektrischen Feld bestimmte. Das gleiche Tröpfchen kann je nach Ladungszustand Kraftwirkungen erfahren, die immer nur im Verhältnis ganzer Zahlen stehen und ein Vielfaches der Elementarladung betragen. Die neuesten Bestimmungen von  $e$  und  $m$  ergaben folgende Werte:

$$\begin{aligned} e &= 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einheiten,} \\ &= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb,} \\ m &= 9,106 \cdot 10^{-28} \text{ g.} \end{aligned}$$

Wir hatten oben gesehen, daß sich für das Licht, das in der klassischen Physik als Wellenerscheinung behandelt wird, auch eine korpuskulare Struktur ergibt. Umgekehrt hat man feststellen können, daß die Elektronen auch *Welleneigenschaften* aufweisen. So konnten DAVISSON und GERMER (1927) zeigen, daß sich Elektronen an Kristallgittern beugen lassen, ganz ähnlich wie Röntgenstrahlen (Näheres s. S. 125). Schon vorher hatte DE BROGLIE (1925) die EINSTEINSche Beziehung

$$mc = h \frac{\nu}{c} = h \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (\text{da } c = \lambda \cdot \nu)$$

in dem Sinne verallgemeinert, daß für jedes Elementarteilchen der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  gilt:

$$mv = p = \frac{h}{\lambda}.$$

Durch diese fundamentale Beziehung ist jeder Korpuskel eine sog. „Materiewelle“ zugeordnet. Je kleiner Masse und Geschwindigkeit des Teilchens sind, um so größer wird die Wellenlänge. Man kann sie z. B. für ein Elektron aus dessen Beschleunigungsspannung  $U$  berechnen

$$v = \sqrt{\frac{2U}{m}}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mU}}.$$

Wird die Spannung in Volt gemessen, erhält man:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Danach liegt die Materiewellenlänge eines Elektrons im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3$  Volt in der Größenordnung von 1 Å, d. h., tatsächlich in der Größenordnung

der Wellenlängen der Röntgenstrahlen. Auch bei anderen Elementarteilchen hat man den Wellencharakter experimentell nachweisen können. Auf Grund der „klassischen“ Gesetzmäßigkeiten von Stoßvorgängen kann man den Elektronen einen „klassischen Radius“ von  $r \approx 10^{-13}$  cm zuordnen.

Die Wellenphysik lehrt, daß man Wellenerscheinungen (Wellenzüge mit einer Ausdehnung  $x$ ) nur dann durch eine definierte Wellenlänge  $\lambda$  charakterisieren kann, wenn die Wellenzüge unendlich lang sind. Es gilt eine sog. „Unschärfebeziehung“:

$$\Delta x \cdot \Delta k = 1 \quad \left( k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \right).$$

Zusammen mit der DE BROGLIE-Beziehung erhält man die HEISENBERG'sche Unschärfebeziehung für Impuls und Ort:

$$\Delta x \cdot \Delta p = h.$$

Sie zeigt uns die Genauigkeitsbegrenzung für Messungen an Elementarteilchen, sofern diese im Rahmen der klassischen Physik interpretiert werden.

### 3.5. Quantentheorie und klassische Physik

Diese Überlegungen zeigen uns, daß die klassische Physik für Elementarteilchen offensichtlich nicht zuständig ist. Mit dem „Teilchenbild“ und dem „Wellenbild“ kann man in das Wesen des Mikrokosmos nicht eindringen. Das Elektron z. B. ist weder ein Teilchen noch eine Welle, aber nichts destoweniger ein reales Objekt, das gerade in der Chemie eine entscheidende Rolle spielt. Es ist das Verdienst von HEISENBERG, BORN, SCHRÖDINGER und DIRAC, die Grundlagen für eine „Mechanik“ geschaffen zu haben, die das Verhalten der Elektronen richtig beschreibt und uns einen tiefen Einblick in das Wesen der Materie verschafft. Um die Grundzüge der Quantenmechanik wirklich verstehen zu wollen, müssen wir bereit sein, mit vertraut gewordenen Vorstellungen zu brechen, die uns durch lange Gewöhnung „anschaulich“ geworden sind. Die Mikrophysik ist qualitativ von der uns bekannten Makrophysik verschieden. Trotzdem gibt es zwischen beiden Brücken, deren wichtigste das *Korrespondenzprinzip* ist, das besagt, daß bei Vorgängen, bei denen  $h$  sehr klein ist gegen andere Größen gleicher Dimension (z. B.  $kT/\nu$ ), die klassischen Gesetzmäßigkeiten von den quantenmechanischen nicht verschieden sind. Die klassische Physik ist ein Grenzfall einer umfassenderen nichtklassischen Physik.

### 3.6. Einige Grundgedanken der Quantenmechanik in elementarer Darstellung

Einige Grundzüge der Quantenmechanik seien hier angeführt, etwas näher werden wir mit ihnen vertraut werden, wenn wir die für das chemische Geschehen maßgebenden Eigenschaften der in Atomen, Molekeln oder Gitterverbänden „gebundenen“ Elektronen kennenlernen.

Folgende zwei Gesichtspunkte stellen ebenfalls eine Art Brücke zur klassischen Physik her:

1. *Der Energieerhaltungssatz sowie die Erhaltungssätze für Masse, Ladung, Impuls und Drehimpuls bleiben in der Quantenmechanik voll gültig.* Für die Energie gilt also

$$E = E_{\text{kin}} + U = \text{const} \quad (E_{\text{kin}} = \text{kinetische Energie} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m})$$

$$U = \text{potentielle Energie}.$$

Wir schreiben den Energiesatz in folgender Form:

$$\frac{p^2}{2m} - (E - U) = 0.$$

In dieser Fassung werden wir ihn etwas modifiziert später als **SCHRÖDINGER-Gleichung** wiedererkennen.

2. Obwohl die Elektronen sich nicht wie klassische Teilchen bewegen, läßt sich doch eine Funktion angeben, deren Quadrat mit der Wahrscheinlichkeit zusammenhängt, das Elektron an einem bestimmten Ort mit den Koordinaten  $q$  anzutreffen. Diese Funktion  $f(q)$  wird als  $\psi$ -Funktion bezeichnet. (Von deren Zeitabhängigkeit sehen wir in dieser Darstellung grundsätzlich ab.) Bei Elektronen in chemischen Systemen ist diese Funktion häufig aus trigonometrischen, Exponential- oder Kugelfunktionen usw. zusammengesetzt.

Nun folgt die Beschreibung einiger charakteristischer Grundzüge der Quantenmechanik in einer sehr vereinfachten Form. Je früher man sich an diese Grundbegriffe gewöhnt, um so besser wird man später mit der Praxis der Quantenchemie vertraut werden.

1. Den aus der klassischen Mechanik her bekannten meßbaren Parametern (z. B. Impuls oder Drehimpuls), den sog. „Observablen“, entsprechen in der Quantenmechanik bestimmte Vorschriften zu mathematischen Operationen (z. B. „Differenzieren“), die auf die  $\psi$ -Funktion angewandt werden sollen. Man nennt sie *Operatoren*. In Kapitel B.5. werden wir für den Impuls  $p$  den zugehörigen Operator einsetzen und aus dem Energieerhaltungssatz die **SCHRÖDINGER-Gleichung** erhalten.

Der „Impulsoperator“ lautet:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}.$$

Dem Impuls entspricht also die Operation: „Differenziere nach den Koordinaten, multipliziere dann mit  $\hbar = h/2\pi$  und dividiere anschließend durch  $i = \sqrt{-1}$ !“.

Für eine eingehendere Behandlung sei auf Lehrbücher der Quantenmechanik hingewiesen. Hier müssen wir uns mit dem Argument begnügen, daß wir mit diesem „Operator-Ersatz“ die empirischen Beziehungen in den Grenzen der angewandten Näherungsmethoden richtig herausbekommen.

2. Zur Beschreibung des Zustandes eines Elementarteilchens genügt die  $\psi$ -Funktion allein nicht. Die Elementarteilchen haben noch eine Eigenschaft, die klassisch überhaupt kein Analogon hat, den sog. Spindrehimpuls. Er hat zur Folge, daß

die Elementarteilchen bestimmte magnetische Eigenschaften aufweisen, die zuerst von UHLENBECK und GOUDSMITH (1925) entdeckt wurden und in Kapitel B.5. etwas näher behandelt werden. Sie ergaben, daß die der Ortsfunktion  $\psi$  entsprechende Spinfunktion  $\sigma$  nur in zwei Formen auftritt, die wir mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen wollen. Für  $\alpha$  findet man für eine Komponente des Spindrehimpulses den Wert  $+1/2 \hbar$ , für  $\beta$  den Wert  $-1/2 \hbar$ . Die vollständige Zustandsfunktion ergibt sich zu  $\psi \cdot \sigma$  (die Produktbildung folgt aus den Grundgesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung).

3. Bei einem Mehrelektronensystem können sich zwei Elektronen niemals im gleichen Zustand befinden, müssen sich also wenigstens in  $\psi$  oder  $\sigma$  unterscheiden (PAULI-Prinzip). Dieses Prinzip ist ein Ausdruck einer für die Chemie ganz grundlegenden umfassenden Gesetzmäßigkeit, die sich auf die mathematische Struktur der  $\psi$ -Funktion bezieht. Diese kann für bestimmte Elementarteilchen entweder nur „symmetrisch“ oder „antisymmetrisch“ sein.

Dazu eine kurze Erläuterung: Eine symmetrische Funktion (z. B. zweier Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$ ) bleibt bei Vertauschung der Koordinaten unverändert. Eine antisymmetrische Funktion wechselt dabei ihr Vorzeichen. Eine symmetrische Funktion ist z. B.  $\sin x_1 \cos x_2 + \cos x_1 \sin x_2 = \sin(x_1 + x_2)$ , eine antisymmetrische dagegen  $\sin x_1 \cos x_2 - \cos x_1 \sin x_2 = \sin(x_1 - x_2)$ .

Es ist leicht einzusehen, daß das PAULI-Prinzip identisch ist mit der Forderung, daß  $\Psi = \psi \cdot \sigma$  für Elektronen antisymmetrisch sein muß: Eine antisymmetrische  $\Psi$ -Funktion nimmt nämlich bei gleichem  $\psi$  und  $\sigma$  zweier Elektronen den Wert 0 an, d. h. aber, daß auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich beide Elektronen im gleichen Zustand befinden, gleich 0 ist, wie das PAULI-Prinzip es fordert. Beispiel: Für einen Zustand mit gleichen Spins ist z. B. die symmetrische Funktion  $\psi = \alpha(1) \alpha(2) \sin(x_1 + x_2)$  verboten: Sie ändert ihr Vorzeichen nicht, wenn man die Zahlen 1 und 2, die sich auf die beiden Elektronen beziehen sollen, überall vertauscht. Die antisymmetrische Funktion  $\alpha(1) \alpha(2) \sin(x_1 - x_2)$ , die für  $x_1 = x_2$  verschwindet, ist dagegen erlaubt.

Für einen Zustand mit ungleichen Spins der beiden Elektronen ist die antisymmetrische Funktion

$$\bar{u} = [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \sin(x_1 + x_2)$$

erlaubt. Diese Funktion verschwindet nicht, wenn man die Lagekoordinaten  $x_1$  und  $x_2$  der beiden Elektronen gleichsetzt, wechselt aber ihr Vorzeichen, wenn man die Elektronen, also die Zahlen 1 und 2 vertauscht. Die Koordinatenfunktion  $\psi$  ist also für die Fälle „gleicher Spin“ und „ungleicher Spin“ verschieden, in einem Falle beträgt sie  $\sin(x_1 - x_2)$ , im anderen Falle  $\sin(x_1 + x_2)$ .

Diese Zusammenhänge sind, wie wir später sehen werden, für die chemische Bindung von großer Bedeutung.

## B.4. Elementarteilchen und Atomkerne

Bevor wir uns mit den für die Chemie wichtigsten Elementarteilchen, den Elektronen, eingehender befassen, wollen wir noch andere Elementarteilchen kurz charakterisieren, besonders solche, die am Aufbau des Atomkerns beteiligt sind,

und außerdem auch die Gesetzmäßigkeiten der Atomkerne kennenlernen, soweit sie für die Chemie wichtig sind. Kernphysik und Kernchemie sind heute so ausgedehnte Disziplinen geworden, daß hier nur eine skizzenhafte Behandlung am Platze ist. Über die wichtigsten Apparate, Maschinen und Nachweismethoden der Kernphysik und Kernchemie informiere man sich aus der angegebenen Literatur (Beschleuniger, Reaktoren, Massenspektrographen, Nebel- und Blaskammern usw.).

#### 4.1. Elementarteilchen

Da die Elementarteilchen auch für die theoretische Chemie zunehmend wichtiger werden, wird im folgenden eine kurze Übersicht über die z. Z. bekannten Elementarteilchen gegeben. Dazu müssen wir uns mit den wichtigsten Parametern vertraut machen, die die Elementarteilchen charakterisieren:

1. *Ruhemasse*  $m_0$ . Für bewegte Teilchen (Geschwindigkeit  $v$ ) gilt die Beziehung

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Diese Gleichung spielt in der kernphysikalischen Technik, besonders bei den großen Teilchenbeschleunigern, eine wichtige Rolle.

2. *Ladung*. Sie wird auf die Elementarladung  $e$  bezogen. Alle Elementarteilchen haben die Ladung  $+1$  oder  $-1$  oder  $0$ . Für jedes Teilchen mit halbzahligen Spin gibt es ein sog. „*Antiteilchen*“ mit gleicher Masse und entgegengesetzter Ladung. Den Begriff „*Antiteilchen*“ hat man später verallgemeinert (s. u.).
3. *Lebensdauer*. Sie liegt bei instabilen Teilchen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-15}$  s.
4. *Spin* (s. S. 58). Teilchen mit halbzahligen Spin nennt man *Fermionen*, Teilchen mit ganzzahligen Spin *Bosonen*.
5. *Eigenparität, Isospin, Hyperladung, Seltsamkeit*. Noch nicht lange bekannte Eigenschaften, die mit den Wechselwirkungen der Teilchen zusammenhängen. Eine Erklärung geht über den Rahmen dieses Buches hinaus.

Für alle Teilchenreaktionen sind die Erhaltungssätze (für Energie, Ladung, Masse, Impuls und Drehimpuls) sehr wichtig. Zum Beispiel können Zerfallsmöglichkeiten von Teilchen, bei denen ein Erhaltungssatz verletzt wird, ausgeschlossen werden. Grundsätzlich können also Fermionen nur paarweise aus energiereicher Strahlung entstehen („*Paarbildung*“) oder zu energiereicher Strahlung „*vernichtet*“ werden („*Zerstrahlung*“). Da auch bei ungeladenen Fermionen (z. B. Neutronen) Zerstrahlung nachgewiesen wurde, spricht man auch in diesem Falle von Antiteilchen.

##### 4.1.1. Übersicht über einige der wichtigsten Elementarteilchen

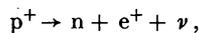
###### A. Leptonen und Mesonen

1. *Photon*  $\gamma$  (s. S. 54)
2. *Elektron*  $e^-$  (s. S. 54)
3. *Positron*  $e^+$ . ANDERSON (1932) entdeckte es in der Nebelkammer durch Paarbildung bei der Untersuchung von Höhenstrahlung.

4. *Neutrino*  $\nu$ . Seine Existenz wurde von PAULI postuliert (z. B. auf Grund des Drehimpuls-Erhaltungssatzes für den  $\beta$ -Zerfall des Protons, s. u.). Der direkte Nachweis gelang erst viel später. Da es den Spin  $1/2$  besitzt, muß es zu ihm ein Antiteilchen geben:
5. *Antineutrino*  $\nu^*$ . Es ist ebenfalls unlängst (REINES und CONVAN, 1959) bei hochenergetischen Kernreaktionen beobachtet worden.
6.  $\mu$ -Mesonen,  $\mu^-$  und  $\mu^+$ . Diese „mittleren“ Teilchen (Massen zwischen Elektronen- und Baryonenmassen) wurden von YUKAWA (1935) vorausgesagt und später in der „harten“ Höhenstrahlung entdeckt.
7.  $\pi$ -Mesonen,  $\pi^-$ ,  $\pi^+$ ,  $\pi$ . Diese sind die „Feldquanten“ des „Atomkernfeldes“, so wie etwa die Photonen zum elektromagnetischen Feld gehören. Wie bei Übergängen von einem stationären Elektronenzustand in einen anderen Photonen eine Rolle spielen, so treten die  $\pi$ -Mesonen beim Übergang von einem stationären Zustand des Atomkernes in einen anderen auf. Sie sind wegen ihrer kleinen Lebensdauer und sehr starken Wechselwirkung schwerer als  $\mu$ -Mesonen zu studieren.  $\mu^-$  und  $\pi^-$  können an Stelle von Elektronen in Atome eingebaut werden und „mesische Atome“ bilden (Nachweis in der Blaskammer).

#### B. Baryonen (schwere Teilchen)

1. *Proton*  $p^+$ . Das positive Wasserstoffion ist als  $H_3O^+$  (s. S. 259) dem Chemiker vertraut. Als freies Teilchen wurde es erstmalig in den Kanalstrahlen der Gasentladungsröhren (s. S. 54) Untersuchungsobjekt der Kernphysik. Beim sog.  $\beta$ -Zerfall (Zerfall, bei dem  $e^-$ - oder  $e^+$ -Strahlung auftritt) des Protons muß wegen des Drehimpulserhaltungssatzes auch ein Neutrino entstehen



da  $p^+$ ,  $n$  und  $e^+$  Spin  $1/2$  besitzen. (Spins können sich nur parallel oder antiparallel zueinander einstellen.)

2. *Neutron*  $n$ . Obwohl schon von RUTHERFORD (1920) vermutet, konnten (da alle neutralen Teilchen schwer nachweisbar sind, z. B. in üblichen Nebelkammern keine Spur hinterlassen) erst 1930 БОТНЕ und БЕККЕР beim Auftreffen von  $\alpha$ -Strahlung (s. S. 62) auf Berylliumatome eine neue durchdringende Strahlung entdecken, die aus anderen Atomen Protonen abspalten kann. 1932 charakterisierte CHADWICK diese Strahlung als Neutronen. Sie wurden für die weitere Entwicklung der Kernphysik sehr wichtig, weil sie als neutrale schwere Teilchen leicht in andere Atome eindringen und viele Kernreaktionen verursachen. Das Neutron ist instabil und zerfällt in  $p^+$  und  $e^-$ . Überraschend war die Entdeckung, daß das ungeladene Neutron ein magnetisches Moment besitzt. Sie führte zu ganz neuen Aspekten für die innere Struktur der Nukleonen (Neutron und Proton faßt man unter dem Begriff Nukleon zusammen).
3. *Antiproton*  $p^-$ . Von SEGRÉ in der Höhenstrahlung entdeckt, später mit hochbeschleunigten Protonen ( $6,2 \cdot 10^9$  eV) durch Kernbeschuß erzeugt:



4. *Antineutron*  $n^*$ . 1956 entdeckt. Zerstrahlung von  $n + n^*$  liefert eine Strahlungsenergie von 2 GeV.

C. *Hyperonen* und *K-Mesonen* („überschwere“ Teilchen).

Diese seit etwa 1947 in der kosmischen Strahlung und bei hochenergetischen Kernreaktionen entdeckten für die Kernphysik sehr interessanten Elementarteilchen spielen in der Kernchemie bisher keine Rolle.

## 4.2. Atomkerne

Die aus  $N$  Neutronen und  $Z$  Protonen zusammengesetzten Atomkerne greifen durch ihre wichtigsten Eigenschaften (Masse, Ladung, Bindungsenergie, Stabilität und Kernspin) wesentlich in chemisches Geschehen ein. Vor allem mit Hilfe der Massenspektroskopie hat man gefunden, daß zwischen der Kernmasse  $m$  und der Summe der Massen der den Kern aufbauenden Nukleonen eine Differenz besteht, die als Massendefekt  $\Delta m$  bezeichnet wird. Das Energieäquivalent von  $\Delta m$  ist die Bindungsenergie des Kerns. Es besteht also die Beziehung:

$$\Delta m = 1,007597 Z + 1,008987 N - m.$$

$\Delta m$  gibt man in Masseneinheiten ME an (ME = 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ , s. u.).

Beim Heliumkern beträgt  $\Delta m \approx 0,030$  ME, dem entsprechen 27,9 MeV. Massendefekte bzw. Bindungsenergie der Kerne der chemischen Elemente sind annähernd eine lineare Funktion der Nukleonenzahl  $A$ . Trägt man die Bindungsenergie eines Kernes je Nukleon über die Nukleonenzahl  $A$  auf, so findet man bei mittleren Atomgewichten ein Maximum. Mittelschwere Kerne sind stabiler als leichte und schwere. Schwere Kerne sind relativ neutronenreicher als leichte. Oberhalb  $Z = 84$  gibt es keine stabilen Kerne mehr. Man unterscheidet noch folgende Kernarten: Isotope ( $Z$  gleich,  $N$  ungleich), Isotone ( $Z$  ungleich,  $N$  gleich), Isobare ( $Z$  ungleich,  $N$  ungleich,  $A$  gleich), Isomere (gleiches  $Z$  und  $N$ , aber ungleiche Energie). Für ungerades  $A$  gibt es nur einen stabilen Kern, für gerades  $A$  gibt es mehrere isobare stabile Kerne (MATTAUCHScher Isobarensatz).

Über die Natur der *Kernkräfte* weiß man folgendes: Die Reichweite beträgt etwa  $5 \cdot 10^{-13}$  cm. Die Nukleonendichte ist in allen Kernen annähernd gleich, zwischen  $A$  und Kernradius  $r$  besteht die Beziehung

$$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A} \text{ cm.}$$

Die Nukleonen sind über das gesamte Kerninnere relativ gleichmäßig verteilt, die Nukleonen im Kern bilden etwa eine kubisch dichteste Kugelpackung (siehe S. 44), wie im allgemeinen die Molekeln in einem Flüssigkeitstropfen. Eine weitere Analogie besteht in der gleichmäßigen Zunahme der Bindungsenergie mit der Teilchenzahl („Tröpfchenmodell“, N. BOHR, ГАМОВ). Kerne mit geradem  $Z$  und  $N$  sind auffallend häufig und stabil, und zwar spielen folgende Zahlen eine besondere Rolle („magische Zahlen“): 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126. JENSEN und M. GOEPPERT-MAYER konnten durch Anwendung quantenmechanischer Methoden zeigen, daß für Atomkerne ein ähnliches Prinzip des „Schalenabschlusses“ mit besonders stabilen Besetzungszahlen gilt, wie wir es in Kapitel B. 5. bei den Edelgasen antreffen werden. Die Forschung ist auf dem Gebiet der „starken Wechselwirkungen“ zwischen den Kernbausteinen und der Rolle der Mesonen als Kernfeldquanten noch im Fluß.

Neben Bindungsenergie und Stabilität sind auch die magnetischen und elektrischen Kernmomente chemisch wichtige Kernmerkmale. Der Kernspin setzt sich aus den Spins der Nukleonen ( $1/2 \hbar$ ) so zusammen, daß er immer ein gerades oder ungerades Vielfaches von  $1/2 \hbar$  ist. Bei allen Kernen liegt der Kernspin  $J$  meist zwischen 0 und 4,5. Er äußert sich z. B. bei der Hyperfeinstruktur der Atomspektren und spielt bei der Kernresonanzspektroskopie eine große Rolle. Das sog. Quadrupolmoment  $Q$  eines Kerns kennzeichnet die Unsymmetrie der Ladungsverteilung. Es spielt eine Rolle bei zwischenmolekularen Kräften zwischen dipolfreien Molekeln (z. B.  $\text{CO}_2$ -Dampf). Aus  $Q$  kann man auf Abweichungen des Kerns von der Kugelgestalt schließen.

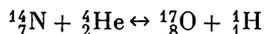
### 4.3. Radioaktivität, Kernreaktionen

Über die Stabilität von Atomkernen und die Zerfallsarten gaben schon die ersten Untersuchungen über die natürliche Radioaktivität (BECQUEREL, 1896, CURIE, 1898) wichtige Aufschlüsse. Beim radioaktiven Zerfall findet man folgende Strahlungsarten:

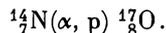
1.  $\alpha$ -Strahlung: Heliumkerne (durch  $e/m$ -Bestimmungen und auch chemisch identifiziert).
2.  $\beta$ -Strahlung: Schnelle Elektronen.
3.  $\gamma$ -Strahlung: Elektromagnetische Strahlen, kurzwelliger als Röntgenstrahlen (keine Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern).

Bei Aussendung von  $\alpha$ -Strahlen nimmt  $A$  um 4 und  $Z$  um 2 ab, bei Aussendung von  $\beta$ -Strahlen nimmt  $Z$  um 1 zu und  $A$  bleibt gleich (Verschiebungssätze von FAJANS und SODDY). Für die Kinetik des radioaktiven Zerfalls gilt die Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen 1. Ordnung (s. S. 219). Als Aktivitätseinheit wurde diejenige Menge eines Strahlers eingeführt, in der  $3,7 \cdot 10^{10}$  Zerfallsprozesse je Sekunde stattfinden, die Einheit wird als 1 Curie (C) bezeichnet.

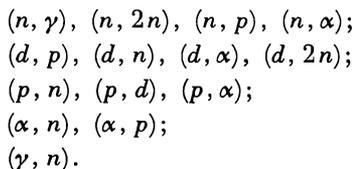
RUTHERFORD fand 1919 bei der Beschießung von Stickstoffkernen mit natürlichen  $\alpha$ -Strahlen die erste künstliche Atomkernreaktion:



(oberer Index:  $N + Z$ , unterer Index:  $Z$ ), wofür man auch schreibt:

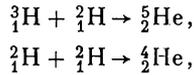


Man präge sich die Indizierung mit  $A$  und  $Z$  und die vereinbarte Reihenfolge für Geschöß und Reaktionsprodukt ein. Folgende Kernreaktionen sind besonders wichtig:



Sehr schwere Kerne können beim Beschuß mit langsamen Neutronen in zwei große Bruchstücke gespalten werden (*Kernspaltung*, HAHN und STRASSMANN, 1938). Bei

der Spaltung des  $^{235}_{91}\text{U}$  können Bruchstücke mit Ordnungszahlen zwischen 30 und 63 gefunden werden. Auf Theorie und Praxis der Kernspaltung (Neutronen-Kettenreaktionen, Atombombe, Reaktoren, Atomkraftwerke), die in Lehrbüchern der Chemie und Physik behandelt wird, soll hier nicht näher eingegangen werden, ebenso nicht auf die *Kernfusion*, also z. B. die Kernvereinigungen



bei denen sehr große Energiemengen freiwerden (Wasserstoffbombe). Auch über die Chemie der durch Kernreaktionen erzeugten künstlichen Elemente (Transurane) informiere man sich in den einschlägigen Kapiteln anorganisch-chemischer Lehrbücher.

#### 4.4. Stabile und instabile Nuklide<sup>1)</sup>

Auf einige Methoden der Isotopentrennung wurde schon weiter oben eingegangen (s. S. 47 und 51), weitere Methoden sind in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie dargestellt.

UREY konnte 1932 aus dem Linienspektrum des Wasserstoffs schließen, daß in natürlichem  $\text{H}_2$  ein Isotop der Masse 2 enthalten ist (im Verhältnis 1:7000). Es hat den eigenen Namen Deuterium (D), sein Kern heißt Deuteron (d). Der große Massenunterschied zwischen H und D erleichtert die Trennung der beiden Isotope, z. B. lassen sich leichtes und schweres Wasser durch fraktionierte Destillation oder durch Elektrolyse relativ leicht trennen. Tabelle B.4. vergleicht die Eigenschaften von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tabelle B.4.  
Die Eigenschaften von schwerem ( $\text{D}_2\text{O}$ ) und leichtem ( $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) Wasser

	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
Schmelzpunkt	3,82 °C	0,00 °C
Siedepunkt	101,42 °C	100,00 °C
Dichtemaximum	1,1071 g·cm <sup>-3</sup>	1,000 g·cm <sup>-3</sup>
Temperatur des Dichtemaximums	11,6 °C	4,0 °C
Viskosität bei 20 °C	1,260 Poise	1,009 Poise

Die chemischen Atommassen basierten zunächst auf dem natürlich vorkommenden Sauerstoff, der aus einem nahezu konstanten Isotopengemisch von  $^{16}\text{O}$  (99,76%),  $^{17}\text{O}$  (0,04%),  $^{18}\text{O}$  (0,020%) besteht. Die massenspektroskopische Untersuchung ergab aber, daß dieses Verhältnis etwas von der Herkunft der Sauerstoffprobe abhängt und deshalb als Standard nicht in Frage kommt. Nach

<sup>1)</sup> Nuklid ist die allgemeine Bezeichnung für eine Kernart; Isotop bezieht sich auf die Kernart eines bestimmten Elements.

internationaler Übereinkunft wird ab 1961 als Standardmasse das Kohlenstoffisotop mit der Massenzahl 12 benutzt. Die Masseneinheit ME ist danach folgendermaßen definiert:

$$1 \text{ ME} = \frac{1}{12} \text{ der Masse des Isotops } ^{12}\text{C}.$$

Mit dieser Masseneinheit besitzen die Massen der die einzelnen Atomarten zusammensetzenden Neutronen, Protonen und Elektronen folgende abgerundete Werte:

$$m_{\text{Neutron}} = 1,0087 \text{ ME}; m_{\text{Proton}} = 1,0078 \text{ ME}; m_{\text{Elektron}} = 0,0006 \text{ ME}.$$

Die genauen Massen können heute bis auf  $10^{-7}$  ME bestimmt werden.

In der Chemie sind vor allem die chemischen Atommassen der Elemente von Bedeutung. Hierunter versteht man die Mittelwerte der relativen Atommassen der verschiedenen Isotope eines Elements unter Berücksichtigung der natürlichen, prozentualen Isotopenverteilung. Da dieses Verhältnis bei chemischen Reaktionen annähernd unverändert bleibt, sind diese Zahlen praktisch konstant. Eine Ausnahme bildet allerdings Blei, dessen Verbindungen je nach Herkunft verschiedene Isotopenzusammensetzungen besitzen. Das in uranhaltigen Erzen gebildete Blei besitzt die Atommasse 206. Bei Mineralen, bei denen Blei dagegen durch radioaktiven Zerfall von Thorium entstanden ist, liegt der Wert bei 208. Im häufigsten Mineral Bleiglanz  $\text{PbS}$  hat die Atommasse dagegen den Wert 207,21. Es handelt sich um ein Isotopengemisch der Massen 204, 206, 207, 208.

Bei der chemischen Bestimmung der Atommasse wird mit der höchsten erreichbaren analytischen Genauigkeit das stöchiometrische Atomverhältnis an einer möglichst reinen Substanz bestimmt. Hervorragende experimentelle Arbeit auf diesem Gebiet haben RICHARDS in den USA und HÖNIGSCHMID (1887–1945) und seine Schüler in Deutschland geleistet. Die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zeigen sehr instruktiv, mit welcher Sorgfalt derartige Bestimmungen durchgeführt werden müssen (z. B. die Bestimmung der Atommasse des Silbers aus dem Verhältnis von  $\text{Ag}:\text{AgNO}_3$ ).

Heute dient zur exakten Bestimmung der Atommasse in erster Linie die Methode der *Massenspektrographie*, wobei ein ionisierter Gasstrom einer flüchtigen Verbindung der Ablenkung elektrischer und magnetischer Felder unterworfen wird und gemäß dem Verhältnis von Ladung und Masse aufspaltet und registriert werden kann (s. Lehrbücher der Physik). Die Auswertung des Massenspektrums ergibt auch die relative Häufigkeit der in einer Probe vorhandenen Isotope. Beim Chlor wurde beispielsweise folgende Isotopenzusammensetzung gefunden: 75%  $^{35}\text{Cl}$  und 25%  $^{37}\text{Cl}$ . Hieraus ergibt sich für die chemische Atommasse des Elements

$$A_{\text{Cl}} = \frac{75 \cdot 35 + 25 \cdot 37}{100} = 35,50 \text{ ME}.$$

Es wurde hier mit abgerundeten Werten gerechnet; die genaue Atommasse beträgt 35,453 ME. Die auf die neue Masseneinheit bezogenen Atommassen der Elemente haben sich nur wenig gegenüber der alten Skala verändert. Sauerstoff erhält danach die Atommasse 15,9994. Nur in drei Fällen zeigen die Werte

stärkere Abweichungen: Brom 79,909, früher 79,916; Chlor 35,453, früher 35,457; Silber 107,870, früher 107,88.

Die Neufestlegung der Basis hat auch einen etwas veränderten Wert für die LOSCHMIDTSche Zahl  $N_L$  und aller damit zusammenhängenden Größen wie die FARADAY-Konstante, Gaskonstante und das Molvolumen idealer Gase ergeben. Während sich früher die LOSCHMIDTSche Zahl auf die Zahl der Atome in 16 g Sauerstoff bezog, wird heute das Kohlenstoffisotop 12 als Basis genommen; die entsprechende Menge Sauerstoff wäre dann 15,9994 g.

Der zuletzt bestimmte Zahlenwert beträgt

$$N_L = 6,02295 \pm 0,00005 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}].$$

Bei vielen analytischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden spielen heute sowohl radioaktive als auch stabile Nuklide eine große Rolle. Es seien hier nur erwähnt: Die Aktivierungsanalyse (Bestimmung eines inaktiven Elements in einer Probe durch Umwandlung in ein aktives Isotop und Messung von dessen Strahlung), die Anwendung von sog. Leitisotopen bei chemischen und biochemischen Untersuchungen oder die  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung geologischer oder biologischer Objekte.

## B.5. Die Elektronenhülle der Atome

In vielen chemischen Lehrbüchern finden wir Begriffe, die aus dem „Teilchenbild“ des Atoms (BOHRsches Atommodell) stammen und einem Verständnis der Gesetze der „Quantenchemie“ eher hinderlich sind. Ein solcher Begriff ist z. B. der der Elektronen-Kreis- bzw. Ellipsenbahn, den wir ganz vermeiden wollen. Die Ausdrücke „Elektronenhülle“ sowie „Schale“ bleiben, wie wir sehen werden, auch bei der quantenmechanischen Behandlung der Atome brauchbar. Wir schließen hier unmittelbar an B.3. an und wollen zuerst die Zustände *eines* Elektrons in einem kugelsymmetrischen Zentralfeld untersuchen, also das H-Atom und seine angeregten Zustände. Zuvor wollen wir uns noch eine kurze Übersicht über die experimentellen Grundlagen, insbesondere über die Ergebnisse der Atomspektroskopie, verschaffen.

### 5.1. Stationäre Zustände des Atoms: Experimentelle Grundlagen

Das wichtigste empirische Material über die Energiestufen der Elektronenhülle der Atome lieferten Elektronenstoßversuche, Röntgen- und optische Spektren.

#### 5.1.1. Elektronenstoßuntersuchungen

Daß Atome Energie ebenso wenig in beliebiger kontinuierlich veränderlicher Menge wie die schwingenden Bausteine der Festkörper (s. Kap. B.1., Mol-

wärme) aufnehmen können, zeigen am anschaulichsten die Elektronenstoßversuche von FRANCK und G. HERTZ (1912). Wenn man die zu untersuchenden Atome (z. B. im Quecksilberdampf) mit Elektronen zusammenstoßen läßt, denen man kontinuierlich eine wachsende Geschwindigkeit erteilt, indem man die Beschleunigungsspannung anwachsen läßt, so erhält man die in Bild B.8. dargestellte Strom-Spannungs-Kurve. Man sieht, daß bis zu einer bestimmten Spannung (etwa 5 V) die Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen elastisch erfolgen. Bei weiterer Steigerung der Spannung sinkt der Strom plötzlich wieder ab. Derselbe Vorgang wiederholt sich bei weiterem Anwachsen der Spannung.

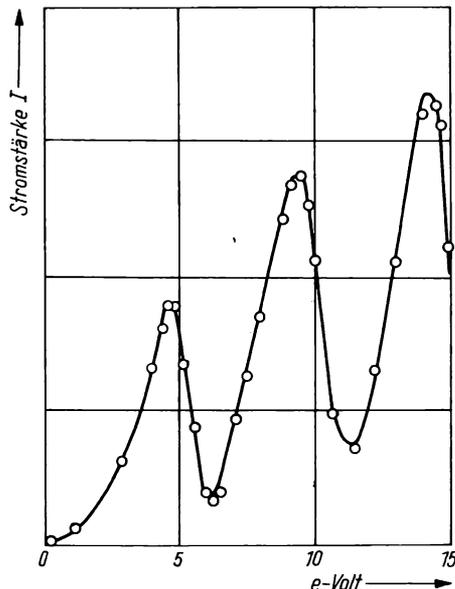


Bild B.8. FRANCK-HERTZ-Versuch: Abhängigkeit der Stromstärke von der angelegten Beschleunigungsspannung

Man kann daraus schließen, daß die Elektronen nur dann ihre kinetische Energie bei einem Zusammenstoß an die Atome abgeben, wenn diese Energie einen bestimmten Mindestwert erreicht. Dieser Mindestwert entspricht der Differenz zwischen zwei diskreten Energiezuständen, die ein Atom besitzen kann.

### 5.1.2. Röntgenspektren

Solche diskreten Energiezustände der Atome erklären auch die Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren. Röntgenstrahlen entstehen beim Auftreffen von Katodenstrahlen auf die Atome der Anode. Wie MOSELEY 1913 fand, zeigen die Spektren dieser Röntgenstrahlung für verschiedene Arten von Atomen ein gleichartiges, charakteristisches Bild: Sie bestehen aus Liniengruppen fast gleicher

Anordnung, die in der Reihenfolge zunehmender Wellenlänge als *K*-, *L*-, *M*-, *N*-... Serie bezeichnet werden. Bild B.9. zeigt diese Serienanordnung. Eine Erklärung dieses Serienaufbaues gab 1914 KOSSEL: Zwischen dem Energieinhalt der Atomelektronen und ihrem Abstand vom Kern besteht eine gesetzmäßige Beziehung. Röntgenstrahlen entstehen, wenn ein kernnahes Elektron aus dem Atomverband herausgeschlagen wird und ein anderes Elektron aus einem entfernteren Bereich in den kernnahen Zustand des ersten Elektrons übergeht. Dabei wird eine Strahlung mit der Frequenz  $\nu$  emittiert, die sich aus der Energiedifferenz

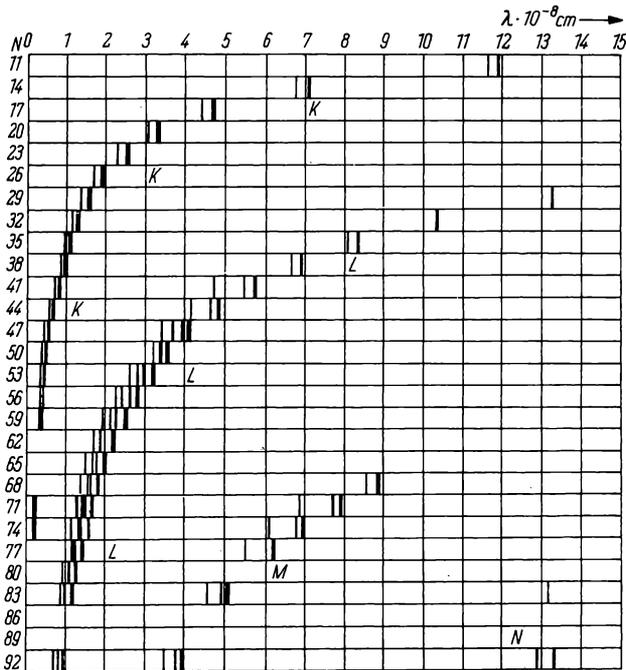


Bild B.9. Serienanordnung der Röntgenspektren

der beiden Elektronenzustände ergibt. Nun gibt es viel weniger Röntgenserien als Elektronen in der Atomhülle. Es werden sich also wahrscheinlich immer mehrere Elektronen in einem nahezu gleichen Energiezustand befinden. Wir denken uns die Elektronen in „Schalen“ angeordnet. Elektronen einer Schale haben angenähert gleiche Energie, und das Maximum ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist um so weiter vom Kern entfernt, je kleiner ihr Energieinhalt ist, um so „lockerer“ sie gebunden sind. Das Zustandekommen der Röntgenserien läßt sich nun an Hand von Bild B.10. sehr leicht verstehen, wenn wir die Schalen, beginnend mit der kernnächsten, als *K*-Schale, *L*-Schale usw., bezeichnen.

Für die einzelnen Linien einer Serie ist die von MOSELEY aufgefundene Beziehung

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \text{const} \cdot (Z - s)$$

( $Z$  = Ordnungszahl = Anzahl der Atomelektronen,  $\lambda$  = Wellenlänge,  $s$  = Abschirmungszahl) recht genau erfüllt. Sie wird dadurch erklärt, daß mit steigender positiver Kernladung die Elektronen fester gebunden werden, dabei aber auch die Abschirmung der Kernladung durch die kernnäheren Elektronen berücksichtigt werden muß. Mit Hilfe der MOSELEYSchen Beziehung ergaben sich Hinweise auf neue, vorher noch unbekannte Elemente.

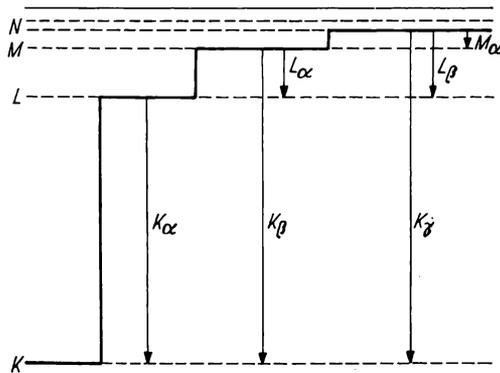


Bild B.10. Zur Erklärung der Röntgenserien

### 5.1.3. Optische Spektren

Die aufschlußreichsten Hinweise auf die Energiezustände der Atome gab die *Atom-spektroskopie*, vor allem auf Grund der außerordentlichen Genauigkeit bei der Ermittlung von Wellenlängen.

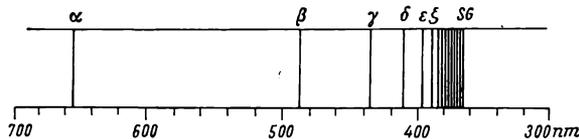


Bild B.11. BALMER-Spektrum des atomaren H

Die erste wichtige Gesetzmäßigkeit wurde 1885 von BALMER an Hand der Linien des Spektrums des atomaren Wasserstoffs entdeckt. Er fand eine „Serie“ von Linien (s. Bild B.11.), deren Frequenzen sehr genau durch folgende Formel dargestellt werden können:

$$\nu = \mathbf{R}_y \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Der Faktor  $\mathbf{R}_y$  wird RYDBERG-Frequenz ( $\mathbf{R}_y = 3,2869 \cdot 10^{15}$  Hz) genannt. Später hat man im Spektrum des atomaren Wasserstoffs in anderen Wellenlängenbereichen noch weitere Serien entdeckt (LYMAN-, PASCHEN-, BRACKETT-, PFUND-Serie).

Alle lassen sich mit Hilfe der allgemeinen Formel

$$\nu = R_y \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (10)$$

$m = 1$  (LYMAN),  $2$  (BALMER),  $3$  (PASCHEN),  $4$  (BRACKETT),  $5$  (PFUND)

$$n = m + 1, \quad m + 2, \quad m + 3, \dots$$

darstellen. Es ist das unvergängliche Verdienst von N. BOHR (1913), diese Gesetzmäßigkeit auf eine höchst einfache Weise erklärt zu haben: Multipliziert man die

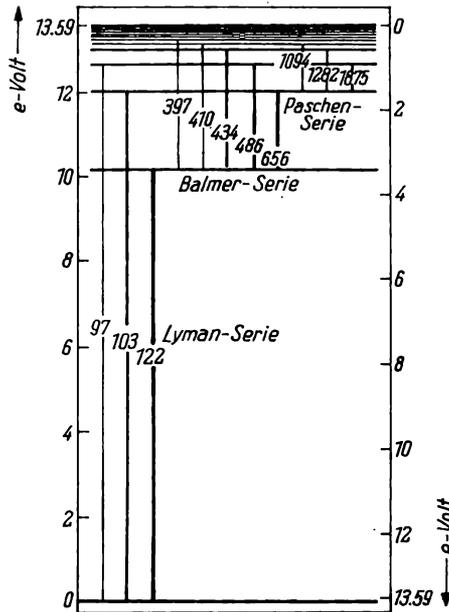


Bild B.12. Energieniveaus und Termübergänge des Wasserstoffatoms

Gleichung (10) mit  $h$ , so steht rechts die Differenz zweier Energien, die das Atom in zwei verschiedenen Zuständen („Termen“) besitzt, die durch Quadrate zweier ganzer Zahlen charakterisiert werden können. Setzt man in  $R_y \cdot h/x^2$  für  $x$  die Zahlen 1, 2, 3, ... ein, so ergibt sich eine Folge möglicher Energieniveaus des H-Atoms. Sie betragen (in eV):

$$13,59 \quad (x = 1), \quad 3,40 \quad (x = 2), \quad 1,55 \quad (x = 3), \dots$$

In Bild B.12 sind diese Energieniveaus graphisch dargestellt („Termschema“). Von den fünf bekannten Serien sind nur drei eingetragen, die Wellenlängen sind in nm angegeben. Bei der linken Ordinate wurde als Nullpunkt der Grundzustand (Zustand mit der größten Bindungsenergie) und bei der rechten Ordinate der kleinstmögliche Wert der Bindungsenergie (bei dem das Elektron gerade noch

gebunden wird), auch Seriegrenze genannt, gewählt. Die größte Bindungsenergie (13,59 eV) ist gleichbedeutend mit der *Ionisierungsenergie* des H-Atoms, die auch mit Hilfe anderer Methoden bestimmt werden kann.

Die Spektren der schwereren Atome sind im allgemeinen wesentlich komplizierter. Für die Emission und Absorption sind die wesentlich mannigfaltigeren Energieübergänge eines „äußeren“ Elektrons, des sog. Leuchtelektrons, verantwortlich.

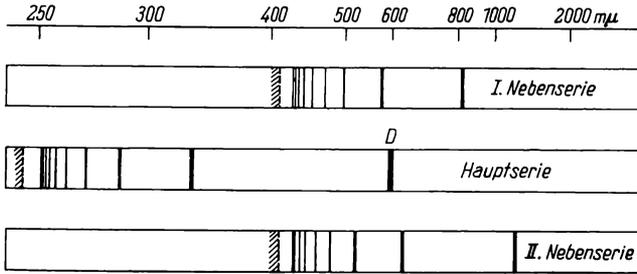


Bild B.13. Alkalispektrum: drei Serien des Natrium-Atoms

Wir besprechen die relativ einfachen Spektren der Alkaliatome. Bild B.13. gibt drei Serien des Na-Atoms wieder. Dabei ist folgendes zu beachten: Die im Term-schemata durch einfache Striche wiedergegebenen Linien sind in Wirklichkeit zum Teil Doppellinien („Dublets“), wie z. B. die bekannte Natrium-D-Linie, die einem Übergang vom Grundzustand der „Hauptserie“ zum Grundzustand der „II. Nebenserie“ entspricht. Nicht alle Termübergänge sind möglich, es existiert eine Anzahl „Auswahlregeln“. Das Nebeneinanderbestehen mehrerer Serien mit verschiedenen Grundzuständen sowie die Verdoppelung, Verdreifachung usw. von Linien werden im nächsten Kapitel erklärt werden.

## 5.2. H-Atom: Grundzustand

Das H-Atom ist das erste „chemische“ Elektronensystem, das wir mit den Hilfsmitteln der Quantenmechanik untersuchen wollen. Wir stützen uns dabei auf die auf Seite 57 dargelegten drei Grundlagen, die für alle solche Systeme maßgebend sind: Energieerhaltungssatz (SCHRÖDINGER-Gleichung), Spin und PAULI-Prinzip.

Beginnen wir mit dem Energieerhaltungssatz. In Kapitel B.3.6. hatten wir ihm die Form

$$\frac{p^2}{2m} - (E - U) = 0 \quad (11)$$

gegeben. Wir multiplizieren Gl. (11) mit  $\psi$  und ersetzen den Impuls  $p$  nach Seite 57 durch den Operator  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ .  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$  bedeutet also: „Differenzieren nach

den Koordinaten  $q(x, y$  und  $z)$  und multiplizieren mit  $\frac{\hbar}{i}$ “. Damit geht Gleichung (11) über in

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad \Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi \quad (12)$$

Diese von SCHRÖDINGER abgeleitete Gleichung ist der Ausgangspunkt für alle quantenchemischen Untersuchungen. Man kann sie auch aus dem „Wellenbild“ erhalten, wenn man klassische Wellengleichung und DE BROGLIE-Beziehung kombiniert. Eine etwas eingehendere Untersuchung ihrer Lösungsmöglichkeiten würde an die aus der Schwingungslehre her bekannten Differentialgleichungen anknüpfen und zeigen, daß für solche Gleichungen eine Anzahl von Lösungsmöglichkeiten existieren, die den sog. „Eigenschwingungen“ einer eingespannten Saite entsprechen. Da wir bei unseren Betrachtungen nur einige ganz spezielle Lösungen brauchen, werden wir auf eine systematische Behandlung der SCHRÖDINGER-Gleichung verzichten. Es sei angemerkt, daß der Weg zur Quantentheorie der chemischen Bindung über das klassische „Wellen“- bzw. „Feld“-Bild das Phänomen der chemischen Bindung schon recht früh, und zwar noch im klassischen Bereich, verständlich macht.

Das Potential im Felde des Protons ist kugelsymmetrisch und beträgt  $-\frac{e^2}{r}$ . Damit erhalten wir aus (11):

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (13)$$

Wir greifen nun aus allen Lösungsmöglichkeiten solche heraus, bei denen  $\psi$  nur von  $r$  abhängt. Wir untersuchen zuerst den Ausdruck

$$\Delta \psi = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi. \quad (14)$$

Es bestehen die Beziehungen

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r}.$$

Damit erhält man für die erste und zweite Ableitung von  $\psi$  nach  $x$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}. \end{aligned}$$

Zur letzten Ableitung als Hilfe:

Wir setzen in  $\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{x}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)$  für den Ausdruck in der Klammer  $g = f(r)$  und benutzen die Kettenregel  $\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x}$ . Zur Ermittlung von  $\frac{\partial g}{\partial r}$  setzen wir  $\frac{x}{r} = u$  und benutzen die Regeln für das Differenzieren von Produkten und Quotienten.

Die beiden anderen Glieder von (14) erhalten wir auf analoge Weise:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{y^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r^2},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{z^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r^2}.$$

Bei der Summation berücksichtigen wir, daß  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  ist. Wir erhalten also

$$\Delta \psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}.$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung enthält nunmehr nur die Variable  $r$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (15)$$

Die einfachste Lösung (man überzeuge sich durch Einsetzen) ist

$$\psi(r) = e^{-ra}. \quad (15a)$$

Die erste und zweite Ableitung nach  $r$  beträgt

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -ae^{-ra},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = +a^2 e^{-ra}.$$

Der Faktor  $e^{-ra}$  kommt also in allen Gliedern von (15) vor. Wir dividieren durch diesen Faktor und erhalten

$$a^2 - \frac{2}{r} a + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) = 0.$$

Wir betrachten einmal das erste und dritte Glied und dann das zweite und vierte Glied dieser Gleichung. Es müssen folgende Beziehungen gelten

$$(1. \text{ u. } 3. \text{ Glied}): \frac{2mE}{\hbar^2} + a^2 = 0; \quad (2. \text{ u. } 4. \text{ Glied}) \quad a = \frac{me^2}{\hbar^2}, \quad (16)$$

da Gleichung (15) für alle möglichen  $r$ -Werte gelten soll. Fassen wir die Gleichungen (16) zusammen, so erhalten wir:

$$E = -\frac{a^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Wir haben nunmehr einen Energiewert und die dazugehörige  $\psi$ -Funktion des H-Atoms berechnet. Man nennt einen solchen Energiewert auch Eigenwert und die dazugehörige  $\psi$ -Funktion Eigenfunktion. Wir werden noch sehen, daß wir bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung noch mehrere Eigenwerte und Eigenfunktionen erhalten. Betrachten wir zuerst den von uns erhaltenen Eigenwert.

$E$  ist negativ, wird also frei, wenn das Elektron gebunden wird. Da  $m$ ,  $e$  und  $h$  bekannte Größen sind, können wir für die Energie unserer Lösung, die dem Grundzustand des H-Atoms entspricht, errechnen:  $E = -13,5$  eV. Es besteht also gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für die Ionisierungsenergie des H-Atoms. Zu diesem Eigenwert der Energie gehört eine Wahrscheinlichkeitsverteilung in Form einer  $e$ -Funktion. Wir müssen aber folgendes beachten: Die Wahrscheinlichkeit  $W$ , das Elektron in einem Volumenelement  $d\tau$  anzutreffen, ist proportional  $\psi^2 d\tau$ . Wir müssen nun eine Kugelschale von der „Dicke“  $dr$

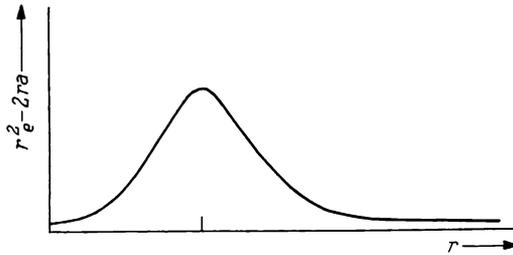


Bild B.14. Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen im Wasserstoffgrundzustand

(man stelle sich am besten die Schale einer Apfelsine vor) durch den Radius  $r$  ausdrücken. Bekanntlich beträgt das Volumen einer solchen Schale  $4\pi r^2 dr$ . Damit ist  $W$  proportional  $r^2 \psi^2$  und dann nach (15 a)

$$r^2 e^{-2ra}$$

Diese Funktion ist in Bild B.14. dargestellt. Wir wollen noch den Wert von  $r$  berechnen, für den diese Funktion ein Maximum besitzt. Man findet ihn durch Nullsetzen der ersten Ableitung dieser Funktion. Er beträgt:

$$r_{\max} = \frac{1}{a} = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Auch hier finden wir gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen und vor allem eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung für das H-Atom (im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell, aus dem eine scheibchenförmige Ladungsverteilung resultiert). Man nennt Elektronen mit einer kugelsymmetrischen Wahrscheinlichkeitsverteilung auch  $s$ -Elektronen. (Bild B.15.a.)

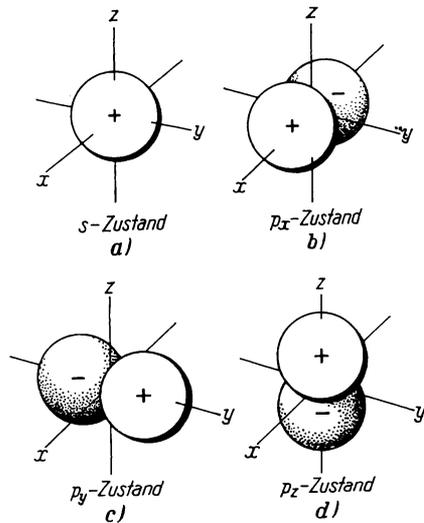


Bild B.15. Symmetrie von  $s$ - und  $p$ -Funktionen

### 5.3. H-Atom: Angeregte Zustände

Es gibt noch weitere kugelsymmetrische  $\psi$ -Funktionen, die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung des H-Atoms (13) (siehe S. 72) sind, beispielsweise  $\psi = (2 - ra) e^{-ra/2}$ . Die Maxima ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilungen liegen bei größeren Kernabständen. Die ihnen entsprechenden Energien können, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$E_1 = E \quad \text{für } n = 1 \quad (\text{Grundzustand}).$$

Die Zahlen  $n$  nennt man *Hauptquantenzahlen*. Sie geben in erster Linie die Energie eines Atomzustandes an. Die Differenzen dieser Energien stellen nichts anderes als die auf Seite 69 experimentell abgeleitete Gesetzmäßigkeit des H-Atom-Spektrums dar:

$$\nu = \text{const} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Neben den soeben abgeleiteten angeregten  $s$ -Zuständen gibt es nun noch weitere angeregte Zustände des H-Atoms, deren  $\psi$ -Funktionen nicht kugelsymmetrisch sind. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, die zu diesen Funktionen führt, ist komplizierter und erfordert neben  $r$  die Einführung der anderen Polarkoordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$  (s. Lehrbücher der Atomphysik). Wir wollen diese hier vermeiden und drei mögliche Lösungen, die zum gleichen Energieeigenwert gehören, in folgender Form darstellen:

$$\psi_x = x \cdot f(r), \quad \psi_y = y \cdot f(r), \quad \psi_z = z \cdot f(r).$$

(Geübtere Leser mögen selbst überprüfen, daß diese Funktionen Lösungen von Gleichung 13 (S. 71) sind.) Die Bilder B.15.b–d. veranschaulichen die Symmetrieverhältnisse der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen dieser drei energiegleichen sog.  $p$ -Zustände des Elektrons. Man nennt solche verschiedenen Zustände, die zum gleichen Energieeigenwert gehören, auch entartete Zustände. In unserem Falle des H-Atoms besteht noch eine sog. „zufällige“ Entartung (sie ist nicht zufällig, sondern beruht auf der speziellen Kugelsymmetrie des COULOMB-Potentials  $e^2/r$  des H-Atoms), da der Energieeigenwert der genannten drei  $p$ -Zustände mit dem Energieeigenwert des  $s$ -Zustandes mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$  übereinstimmt. Außer den  $p$ -Zuständen gibt es noch andere nichtkugelsymmetrische Lösungen von Gleichung (13). Die ihnen entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen hängen etwas komplizierter von  $x$ ,  $y$  und  $z$  ab (z. B. wie  $x^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  usw.). Diese sog.  $d$ -Funktionen sind in Bild B.16. veranschaulicht.

Auf einige weitere Fragen, die damit zusammenhängen, daß mit jeder Lösung  $\psi$  auch  $c \cdot \psi$  ( $c$  beliebige Konstante) eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist, und die eine sog. Normierung erfordern, sei hier nicht weiter eingegangen.

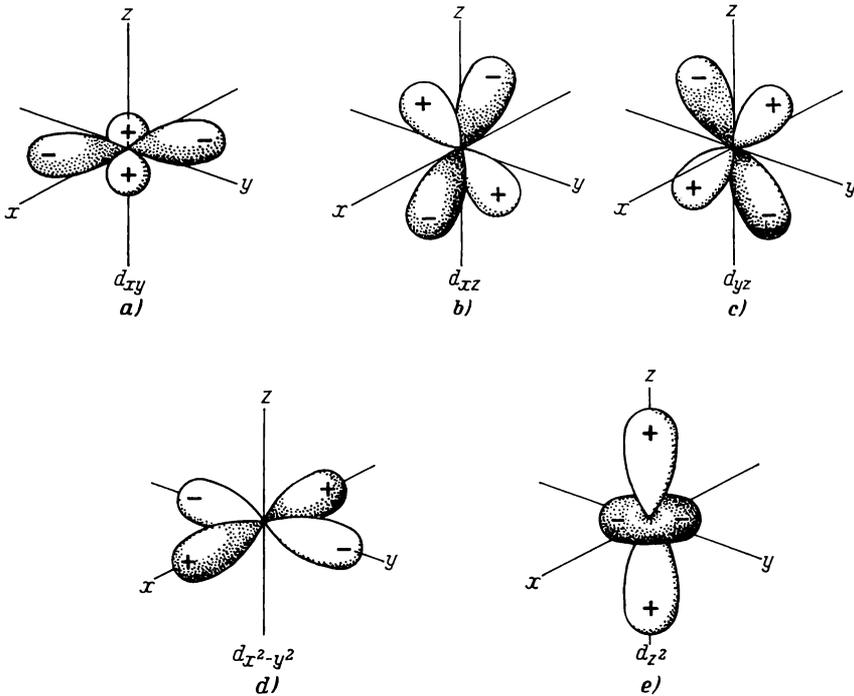


Bild B.16. Symmetrie von *d*-Funktionen

### 5.4. Drehimpuls, H-Atom im Magnetfeld

Eine wichtige Größe zur Kennzeichnung von Atomzuständen ist der Drehimpuls der Elektronen. In der klassischen Mechanik werden die drei Komponenten des Drehimpulses eines Teilchens in den drei Raumrichtungen durch folgende Beziehungen dargestellt:

$$M_x = yp_z - zp_y, \quad M_y = zp_x - xp_z, \quad M_z = xp_y - yp_x.$$

In der Quantenmechanik müssen wir den Impuls *p* wieder wie oben durch den Ausdruck  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$  ersetzen. Nach den auf S. 57 dargestellten Prinzipien der Quantenmechanik erhalten wir den Drehimpuls eines Elektrons mit einer bestimmten  $\psi$ -Funktion, wenn wir den oben abgeleiteten Drehimpulsoperator auf diese  $\psi$ -Funktion wirken lassen. Wir nehmen zuerst eine *s*-Funktion  $\psi = \psi(r)$ :

$$M_z: \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{y}{r} - y \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{x}{r} \right) = 0.$$

(analog  $M_x, M_y$ ).

Wir sehen also, daß ein Elektron in einem  $s$ -Zustand den Drehimpuls 0 hat. Eine entsprechende Berechnung des Drehimpulses von  $p$ -Elektronen, die hier nicht durchgeführt werden soll, ergibt ein merkwürdiges Resultat: Nur eine Drehimpulskomponente hat einen festen Wert (oder mehrere), die beiden anderen Komponenten sind immer unbestimmt. Welche Komponente feste Werte des Drehimpulses besitzt, hängt von der Wahl der Form der  $\psi$ -Funktion ab. Bei  $p$ -Funktionen ergibt sich, daß die „feste“ Drehimpulskomponente folgende Werte besitzt:

$$+\hbar, 0, -\hbar.$$

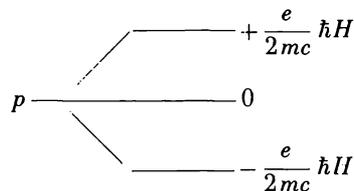
Der Drehimpuls bestimmt nun auch das magnetische Verhalten eines Atoms. Die klassische Elektrodynamik liefert folgende Beziehung zwischen dem Drehimpuls und dem *magnetischen Moment*  $\mu$  eines geladenen Teilchens (dargestellt für eine Komponente):

$$\mu_z = \frac{e}{2mc} M_z. \quad (17)$$

In einem Magnetfeld mit der Stärke  $H$  besitzt dieses Teilchen eine zusätzliche Energie, für die gilt:

$$W = \mu_z H = \frac{e}{2mc} M_z H.$$

Bringt man nun ein H-Atom in einem angeregten  $p$ -Zustand in ein Magnetfeld, so finden wir, daß die Entartung der drei  $p$ -Funktionen auf Grund dieser Beziehung aufgehoben wird. Der  $p$ -Zustand spaltet in folgende drei Energieniveaus auf:



Man nennt diesen sehr wichtigen Effekt auch **ZEEMAN**-Effekt. Man kann zeigen, daß entsprechende  $d$ -Zustände fünffach im Magnetfeld aufspalten, die Werte der „festen“ Drehimpulskomponente sind

$$2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar.$$

Nach dem bisher Dargelegten dürfte ein  $s$ -Elektron, da es ja keinen Drehimpuls besitzt, auch keinen Magnetismus besitzen. Außerdem sollte man nur Aufspaltungen in 3, 5 (oder auch 7, 9, ..., es existieren noch entsprechende Zustände mit größerem Drehimpuls und größeren Aufspaltungswerten) Niveaus im Magnetfeld beobachten. Das Experiment ergab jedoch etwas anderes: Man findet nämlich auch bei  $s$ -Elektronen eine zweifache Aufspaltung im Magnetfeld. Die Ursache dafür ist der Spin des Elektrons, den wir schon auf S. 57 kennengelernt haben. Er besitzt die beiden Drehimpulskomponenten:

$$+\frac{1}{2}\hbar, \quad -\frac{1}{2}\hbar.$$

Zwischen dem magnetischen Moment des Spins und dem Spindrehimpuls besteht die von Gleichung (17) abweichende Beziehung

$$\mu_s = \frac{e}{mc} \cdot M_s = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Da nun ein Elektron sowohl einen „normalen“ (sog. Bahn-)Drehimpuls als auch einen Spindrehimpuls besitzt, müssen wir diese beiden Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls zusammensetzen. Darüber werden wir im nächsten Abschnitt Näheres erfahren.

## 5.5. Elektronenkonfigurationen, Atomzustände, Periodensystem

Mit unseren Kenntnissen gelingt es uns nun, unter bestimmten vereinfachenden Annahmen den Aufbau auch aller anderen Atome der Elemente des Periodensystems zu verstehen. Die wichtigste vereinfachende Annahme ist die, daß wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen können, d. h. also, daß sich jedes Elektron unabhängig von den anderen in dem Potential

$$U = \frac{Ze^2}{r} \quad (Z = \text{Kernladungszahl})$$

des Atomkerns bewegt. Wir benutzen also ein sog. Einelektronenmodell für den Aufbau der Atome. Wir werden später sehen, daß dieses Einelektronenmodell auch beim Aufbau der Molekeln, in der sog. MO-Methode der Quantenchemie, eine außerordentlich wichtige Rolle spielt.

Den Aufbau des Periodensystems regelt dann einzig und allein das PAULI-Prinzip (s. S. 58), abgesehen von einigen Regeln für die Zusammensetzung von Drehimpulsen, die wir gleich kennenlernen werden. Wir merken uns noch folgende Festsetzungen, die man für die sog. Quantenzahlen getroffen hat. Die für die Energie eines Elektronenzustandes ausschlaggebende Hauptquantenzahl  $n$  haben wir schon kennengelernt. Zur Kennzeichnung des Bahndrehimpulses benutzt man die *Drehimpulsquantenzahl*  $l$ . Sie hat folgende Werte:

$$l = 0 \text{ (s-Elektronen)}, \quad l = 1 \text{ (p-Elektronen)}, \quad l = 2 \text{ (d-Elektronen)}, \\ l = 3 \text{ (f-Elektronen)}.$$

Die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  kennzeichnen also Energie und Symmetrie eines Elektronenzustandes. Eine weitere Quantenzahl kennzeichnet die Energieniveaus, die bei der Aufspaltung eines entarteten durch die Drehimpulsquantenzahl  $l$  gekennzeichneten Zustandes entstehen. Die bei der Aufspaltung eines  $p$ -Zustandes entstehenden Niveaus werden z. B. durch die *magnetischen Quantenzahlen*  $m = +1, 0, -1$  charakterisiert. Allgemein gilt, daß  $m$  immer  $2l + 1$  Werte annehmen kann, und zwar die ganzen Zahlen zwischen  $+l$  und  $-l$ . Die letzte Quantenzahl, die zur Charakterisierung des Zustandes eines Elektrons notwendig ist, bezeichnet den Elektronenspin: Die Spinquantenzahl  $s$  kann nur die Werte  $+1/2$  und  $-1/2$  annehmen. Wie man bei Mehrelektronenatomen die Drehimpulse zusammensetzt und wie die resultierenden Gesamtdrehimpulse durch Quantenzahlen bezeichnet werden,

lernen wir am besten bei dem nun folgenden Aufbau des Periodensystems auf der Grundlage des Einelektronenmodells.

Wir hatten schon auf S. 74 angedeutet, daß es beim H-Atom eine „zufällige“ Entartung gibt. Diese wird bei Mehrelektronenatomen dadurch aufgehoben, daß sich die Elektronen nicht mehr in einem exakten COULOMB-Feld bewegen. Daher sieht das Einelektronenniveauschema für die höheren Atome etwas anders aus, z. B. fallen die  $2s$ - und  $2p$ -Niveaus nicht mehr zusammen, allerdings ist diese durch das sog. „effektive Kernfeld“ verursachte Verschiebung zwischen  $2s$ - und  $2p$ -Niveaus nicht so groß wie der Abstand zwischen zwei Niveaus mit verschiedenem  $n$ .

Bei der Auffüllung der Einelektronenniveaus mit Elektronen beachten wir nun das PAULI-Prinzip: Das erste Mehrelektronenatom des Periodensystems ist He.

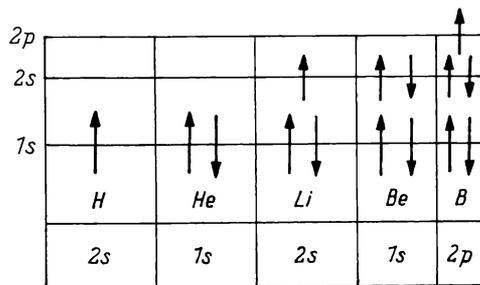


Bild B.17. Grundzustände von H, He, Li, Be und B

Seine zwei Elektronen besetzen das  $1s$ -Niveau, haben also gleiche Hauptquantenzahl und gleichen Bahndrehimpuls, folglich müssen sie sich in ihrem Spinzustand unterscheiden. Durch die Antiparallelstellung der beiden Spins  $+1/2$  und  $-1/2$  resultiert ein Gesamtspin 0. Der Gesamtbahndrehimpuls (zwei Elektronen mit  $l = 0$ ) beträgt natürlich auch 0. Zur Kennzeichnung des Gesamtdrehimpulses und des Gesamtspins bedient man sich der *Termsymbole*: Die Gesamtbahndrehimpulse werden mit großen Buchstaben bezeichnet:  $S$  (für  $L = 0$ ),  $P$  (für  $L = 1$ ),  $D$  (für  $L = 2$ ),  $F$  (für  $L = 3$ ) usw. Dazu schreibt man einen Index, der den Gesamtspin  $S$  angibt, allerdings nicht  $S$  selbst, sondern die Zahl  $2S + 1$ , die man als *Multiplizität* bezeichnet. Der Grundzustand des He-Atoms wird also durch das Termsymbol  $^1S$  charakterisiert.

Das Li-Atom besitzt ein drittes Elektron im  $2s$ -Niveau, der Grundzustand ist also  $^2S$ , da der Gesamtspin  $1/2$  beträgt. Bild B.17. zeigt die unmittelbar verständlichen Grundzustände der Elemente H bis B. Etwas komplizierter wird das Bild beim Kohlenstoff. Hier haben wir zwei Elektronen im  $2p$ -Niveau. Dieses Niveau kann, wie wir oben gesehen haben, in drei verschiedene Niveaus mit  $m = 1, 0$  oder  $-1$  aufspalten. Wir müssen nun untersuchen, auf welche verschiedenen Weisen man die beiden Elektronen auf diese Niveaus verteilen kann. Dies zeigt das Bild B.18., das alle mit dem PAULI-Prinzip verträglichen Kombinationen angibt. Darunter sind die für die einzelnen Kombinationen resultierenden Gesamtspin- und Gesamtmagnetquantenzahlen angeschrieben. Für  $S = 1$  finden wir  $M = -1, 0, +1$ . Zu diesen  $M$ -Werten gehört ein Gesamtdrehimpuls  $L = 1$ . Diese Kombination bildet

also den Atomzustand  ${}^3P$ . Für  $S = 0$  finden wir folgende verschiedene  $M$ -Werte:  $-2, -1, 0, +1, +2$  und außerdem noch einmal eine  $0$ . Mit diesen  $M$ -Werten korrespondieren zwei verschiedene  $L$ -Werte, nämlich  $L = 2$  und  $L = 0$ . Wir erhalten also noch zwei weitere für das C-Atom mögliche Atomzustände, nämlich  ${}^1D$  und  ${}^1S$ . Welcher von den abgeleiteten drei möglichen Zuständen ist nun der Grundzustand? Diese Frage kann man im Eielektronenmodell nicht beantworten, man müßte nämlich die Wechselwirkung der Elektronen in Rechnung stellen. Diese wollen wir später behandeln und das Ergebnis hier in Form der sog. HUNDschen Regel vorwegnehmen: Von unseren ermittelten Atomzuständen ist derjenige am stabilsten, bei dem die Spins parallel ausgerichtet sind. Damit ist der Grundzustand des C-Atoms ein  ${}^3P$ -Zustand, was durch die spektroskopischen Beobachtungen bestätigt wird (s. Lehrbücher der Atomphysik).

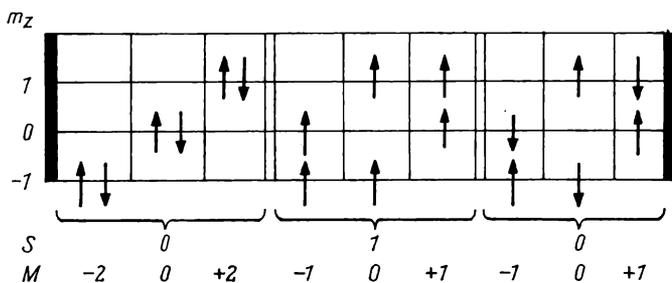


Bild B.18. Atomzustände von Kohlenstoff

Auf ähnliche Weise wie beim C-Atom, allerdings wieder auf einfachere Weise, kann man die Grundzustände der nächsten Elemente, N, O, F und Ne, ableiten. Beim Ne sind die  $s$ - und  $p$ -Niveaus der „Schale“ mit  $n = 2$  voll aufgefüllt, weitere Elektronen können ohne Verletzung des PAULI-Prinzips nicht untergebracht werden, und es beginnt die Besetzung der Eielektronenniveaus der Schale mit  $n = 3$ . Dies geschieht ganz analog wie bei  $n = 2$ , bis man wieder bei einem Edelgas, Ar, angelangt ist. Es resultieren auch die gleichen Grundterme. Die untereinanderstehenden Elemente der beiden „kurzen“ Perioden haben also einen ganz analogen Aufbau der Elektronenhülle.

Den weiteren Aufbau des Periodensystems wollen wir im einzelnen nicht besprechen. Die energetische Reihenfolge der Eielektronenniveaus in den höheren Schalen und damit die Besonderheiten ihrer Besetzung, die z. B. dem Auftreten der sog. Nebengruppenelemente und der Lanthanide zugrunde liegt, entnehme man der großen Übersichtstabelle 5, Seite 80. Bei den Termsymbolen dieser Tabelle finden wir noch einen Index, der angibt, wie sich Bahn- und Spindrehimpuls zu einem Gesamtimpuls zusammensetzen.

## 5.6. Grenzen des Eielektronenmodells, Atome und Molekeln

Wir haben gesehen, daß man den gesetzmäßigen periodischen Aufbau der Elektronenhüllen auch bei Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung im großen und ganzen gut verstehen kann. Einige wichtige Erscheinungen (wie sie

Tabelle B.5.  
Grundzustände der Elemente

Z		K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d	P 6s 6p 6d	Q 7s
1	H	$2S_{1/2}$						
2	He	$1S_0$						
3	Li	$2S_{1/2}$	1					
4	Be	$1S_0$	2					
5	B	$2P_{1/2}$	2	1				
6	C	$3P_0$	2	2				
7	N	$4S_{3/2}$	2	2				
8	O	$3P_2$	2	2				
9	F	$2P_{3/2}$	2	2				
10	Ne	$1S_0$	2	2				
11	Na	$2S_{1/2}$	2	6				
12	Mg	$1S_0$	2	6				
13	Al	$2P_{1/2}$	2	6	1			
14	Si	$3P_0$	2	2	2			
15	P	$4S_{3/2}$	2	2	3			
16	S	$3P_2$	2	2	4			
17	Cl	$2P_{3/2}$	2	2	5			
18	Ar	$1S_0$	2	2	6			
19	K	$2S_{1/2}$	2	6				1
20	Ca	$1S_0$	2	6				2
21	Sc	$2D_{3/2}$	2	6	1			2
22	Ti	$3F_2$	2	6	2			2
23	V	$4F_{3/2}$	2	6	3			2
24	Cr	$7S_3$	2	6	6			1
25	Mn	$6S_{3/2}$	2	6	5			2
26	Fe	$5D_4$	2	6	6			2
27	Co	$4F_{1/2}$	2	6	7			2
28	Ni	$3F_4$	2	6	8			2
29	Cu	$2S_{1/2}$	2	6	10			1
30	Zn	$1S_0$	2	6	10			2
31	Ga	$2P_{1/2}$	2	6	10			2

32	Ga	$4p_{1/2}$	2	2	0	2	2	6	10	2	2	2					
33	As	$4s_{3/2}$	2	2	0	2	2	6	10	2	2	2					
34	Se	$3p_{2/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	4					
35	Br	$2p_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	5					
36	Kr	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6					
37	Rb	$2s_{1/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6					
38	Sr	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6					
39	Y	$2d_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	1				
40	Zr	$3f_{2/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	2				
41	Nb	$6d_{1/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	4				
42	Mo	$7s_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	5				
43	Tc	$6s_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	5				
44	Ru	$5f_{5/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	7				
45	Rh	$4f_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	8				
46	Pd	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10				
47	Ag	$2s_{1/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10				
48	Cd	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10				
49	In	$2p_{1/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10				
50	Sn	$3p_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	1			
51	Sb	$4s_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	2			
52	Te	$3p_{2/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	3			
53	I	$2p_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	4			
54	Xe	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	5			
55	Cs	$2s_{1/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
56	Ba	$1s_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
57	La	$2d_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6	1		
58	Ce	$3H_6$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6	1		
59	Pr	$4f_{3/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
60	Nd	$5l_{1/4}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
61	Pm	—	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
62	Sm	$7f_0$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
63	Eu	$8s_{7/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
64	Gd	$9d$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6	1		
65	Tb	—	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
66	Dy	$5l_{1/8}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
67	Ho	$4f_{15/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
68	Er	$3H_6$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			
69	Tm	$2f_{7/2}$	2	2	6	2	2	6	10	2	2	6	10	6			

Tabelle B.5. (Fortsetzung)

Z		K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d	P 6s 6p 6d	Q 7s
70	Yb	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
71	Lu	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2 2	
72	Hf	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2 2	
73	Ta	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2 2	
74	W	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2 2	
75	Re	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2 2	
76	Os	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2 2	
77	Ir	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2 2	
78	Pt	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1 ?	
79	Au	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
81	Tl	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
82	Pb	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	At	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
90	Th	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
91	Pa	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
92	U	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
93	Np	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
94	Pu	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
95	Am	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
96	Cm	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
97	Bk	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
98	Cf	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
99	Es	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
100	Fm	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
101	Md	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
102	No	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?
103	Lw	2	2 6 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	?

z. B. der HUNDSchen Regel zugrunde liegen), kann man damit jedoch nicht erklären, so vor allem auch nicht die angeregten Zustände schon des einfachsten Mehrelektronenatoms, des He. Beim Einschalten der Elektronenwechselwirkung muß man nämlich bestimmte Besonderheiten der auf S. 58 erwähnten symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen beachten. Wir wollen aber diese außerordentlich wichtigen Besonderheiten erst bei einem anderen Zweielektronensystem, der  $H_2$ -Molekel, behandeln, obwohl wir sie auch schon beim He-Atom antreffen. Sie hängen sehr eng mit der Erscheinung der chemischen Bindung zusammen, die wir im nächsten Hauptabschnitt behandeln werden. Wir müssen aber beachten, daß die Ursachen, die z. B. das He-Atom zu einem stabilen Gebilde machen, die gleichen sind wie die, die die  $H_2$ -Molekel als stabiles Mehrteilchensystem in Erscheinung treten lassen. Vom physikalischen Sachverhalt her gibt es also gar keinen prinzipiellen Unterschied zwischen Atomen und Molekeln. Trotzdem hat es sich eingebürgert, den Zusammentritt zu stabilen Mehrteilchensystemen mit mehreren Atomkernen als *chemische Bindung* zu bezeichnen.

## B.6. Erscheinungsformen der chemischen Bindung

### 6.1. Energiestufen und Struktur von Molekeln

Die einfachsten Systeme mit chemischen Bindungen sind jene Molekeln, deren Aufbau aus Atomen bereits AVOGADRO richtig beschrieben hat: die zweiatomigen Molekeln der gasförmigen Elemente ( $H_2$ ,  $N_2$  usw.). Die einfachste Molekel ist ein Dreiteilchensystem mit einer chemischen Bindung: das Molekülion  $H_2^+$ , das zwei Protonen und ein Elektron enthält. Bevor wir uns mit den Ursachen der Stabilität dieser einfachen Molekeln beschäftigen, also das Wesen der chemischen Bindung in ihren einfachsten Erscheinungsformen verstehen wollen, müssen wir uns mit den experimentellen Hinweisen über die Energiestufen der Molekeln vertraut machen. Diese besitzen eine weit größere Mannigfaltigkeit als die der Atome, da bei den Molekeln neben Änderungen der Elektronenenergie noch die Änderungen der Rotations- und der Schwingungsenergie hinzukommen. Da sich diese Energieänderungen im allgemeinen überlagern, sind die Molekelspektren meist sehr kompliziert. Man kann etwa drei Arten von Spektren unterscheiden: Rotationsspektren im langwelligen Ultrarot (500 bis 50  $\mu$ ), Rotations-Schwingungsspektren im kurzwelligen Ultrarot (10 bis 1  $\mu$ ) und Elektronen-Rotations-Schwingungsspektren im sichtbaren bzw. ultravioletten Bereich.

Eine Übersicht über das gesamte elektromagnetische Spektrum vermittelt Tabelle B.6..

#### 6.1.1. Rotationsspektren

Diese treten am einfachsten in Gestalt von Absorptionsbanden bei zweiatomigen Molekeln auf, allerdings nur dann, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen, die Molekel also ein Dipolmoment besitzt. Die Rotationsterme ergeben sich bereits aus einer sehr einfachen Ableitung mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung für den „starrten Rotator“

Tabelle B.6.  
Das elektromagnetische

	Gammastrahlen		Röntgenstrahlen		Vakuum-UV	
Wellenlänge [cm] andere Einheiten	10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-2</sup> Å	10 <sup>-9</sup> 10 <sup>-1</sup> Å	10 <sup>-8</sup> 1 Å	10 <sup>-7</sup> 10 Å	10 <sup>-6</sup> 100 Å	
Wellenzahl $\left[ \frac{1}{\lambda} \text{ Megahertz} \right]$				1 mμ	10 mμ	
Frequenz $\left[ \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ s}^{-1} \right]$						
Energie- betrag eines Quants $h\nu$	in $\left\{ \begin{array}{l} [\text{eV}] \\ [\text{kcal/mol}] \\ [^\circ\text{K}] \text{ nach} \\ \Theta = h\nu/k \end{array} \right.$	1,24 · 10 <sup>6</sup> = 1,24 MeV	1,24 · 10 <sup>5</sup>	1,24 · 10 <sup>4</sup>	1240	124 2860 1.450,000
Zugrundeliegende Vorgänge	Kern- prozesse		Kernnahe Elektronenübergänge		Elektronen- übergänge in Valenz- schalen	

mit dem Trägheitsmoment  $\Theta = mr^2$ . Wir setzen in diese Gleichung als Koordinate den Weg auf einer Kreisbahn  $q = r \cdot \omega$  ein, behandeln also den Spezialfall einer Rotation in einer Ebene. Wir erhalten, da  $\partial(r\omega) = r \partial\omega$  ist:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial (r\omega)^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{rot}} \cdot \psi = \\ &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \omega^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \cdot E_{\text{rot}} \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \omega^2} + \frac{2\Theta}{\hbar} \cdot E_{\text{rot}} \psi = 0. \end{aligned}$$

Lösungen dieser Gleichung sind folgende Eigenfunktionen:

$$\psi = \cos \sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}} \omega \quad \text{und} \quad \psi = \sin \sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}} \omega.$$

Wir beachten nun die hier ganz selbstverständliche „Randbedingung“, daß die  $\psi$ -Funktion nach einem ganzen Umlauf immer wieder denselben Wert annehmen muß:

$$\psi(\omega) = \psi(\omega + 2\pi) = \psi(\omega + 4\pi).$$

Damit ergibt sich die Rotationsenergie und ihre Quantelung:

$$\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}} = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} \cdot k^2 \quad (k = 0, 1, 2, 3).$$

Beim Übergang zur dreidimensionalen Lösung treten jedoch an Stelle der trigonometrischen Eigenfunktionen kompliziertere Kugelfunktionen auf und in

## Spektrum

UV und sichtbar		Nahes IR	Fernes IR	Mikrowellen			Radiowellen			
10 <sup>-5</sup> 1000 Å	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
100 mμ	1 μ 10,000	10 μ 1000	100 μ 100	3 · 10 <sup>5</sup>	3 · 10 <sup>4</sup>	3 · 10 <sup>3</sup>	3 · 10 <sup>2</sup>	30	3	0,3
12,4	1,24	0,124	0,0124	0,00124						
286	28,6	2,86	0,286							
145,000	14,500	1450	145	14,5	1,45					
Elektronen- übergänge in Valenzschalen		Molekül- Schwin- gungen	Molekül- Rota- tionen	ZEEMAN- Übergänge		Kernspin- übergänge				

den Eigenwerten statt  $k^2$  der Ausdruck  $k(k+1)$ . Für die Rotationsquantenzahlen gilt die Auswahlregel  $\Delta k = \pm 1$ .

Die Lage der Terme im Ultraroten ergibt sich aus den Zahlenwerten für die Trägheitsmomente der betreffenden Molekeln. Die Größenordnung von  $\Theta$  beträgt etwa  $10^{-40}$  g·cm<sup>2</sup>. Aus der Analyse der Rotationspektren kann man also Trägheitsmomente von Molekeln ermitteln. Allerdings sind bei schwereren Atomen mit größeren Trägheitsmomenten der Molekeln die Rotationsfrequenzen so niedrig, daß man bereits in das Gebiet der sog. Mikrowellen gerät. Die Spektroskopie hat in diesem Bereich durch die Entwicklung der Mikrowellentechnik große Fortschritte gemacht. In den letzten Jahren hat man mit Hilfe der *Mikrowellenspektroskopie* zahlreiche neue Erkenntnisse über Molekülabmessungen gewinnen können.

Wir wollen am Beispiel des Rotationspektrums des CO den Gang einer derartigen Molekülmessung kennenlernen. Die Rotation einer zweiatomigen Molekel kann durch das Modell veranschaulicht werden (Bild B.19.). Das Trägheitsmoment des Systems  $\Theta = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$  läßt sich auf Grund der Beziehung  $m_1 r_1 = m_2 r_2$  (Schwerpunktsatz) zu folgendem Ausdruck umformen:

$$\Theta = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2. \quad (18)$$

Hierin ist  $r = r_1 + r_2$  der Abstand der beiden Atomkerne. Wir können die Rotation der beiden Massen danach auch als Rotation einer Masse

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{reduzierte Masse}) \quad (19)$$

im Abstand  $r$  senkrecht zur Kernverbindungsachse beschreiben. Für das Trägheitsmoment ergibt sich:

$$\Theta = \mu r^2. \quad (20)$$

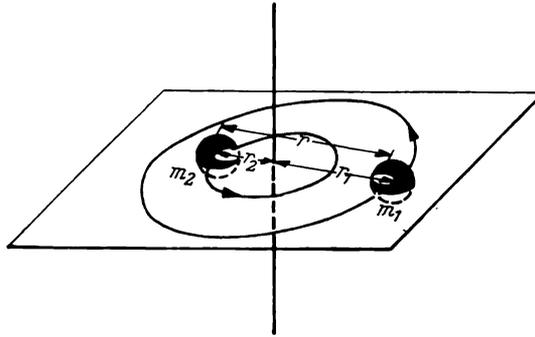


Bild B.19. Hantelmodell einer rotierenden, zweiatomigen Molekel

Die oben abgeleitete Gleichung

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \Theta} k(k+1) \quad (21)$$

gibt an, wie die Energiestufen der Rotation vom Trägheitsmoment der Molekel und von der Rotationsquantenzahl  $k$  abhängen. Bild B.20. veranschaulicht die Vergrößerung der Energiedifferenzen benachbarter Zustände mit zunehmendem  $k$ .

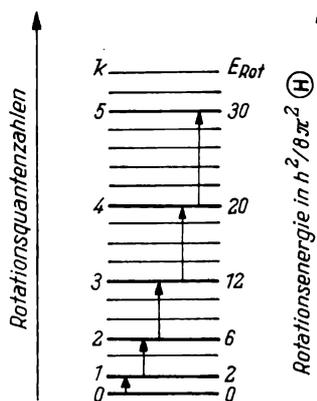


Bild B.20. Niveaus der Rotationsenergie einer zweiatomigen Molekel

Für die Anregungsenergie im Falle der Absorption erhält man auf Grund der Auswahlregel:  $\Delta k = \pm 1$ :

$$\Delta E = E_{\text{rot}_{k+1}} - E_{\text{rot}_k} = \frac{h^2}{8\pi^2 \Theta} [(k+1)(k+2) - k(k+1)]$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{4\pi^2 \Theta} (k+1). \quad (22)$$

Die entsprechenden Absorptionsfrequenzen sind:

$$\nu_{k+1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{4\pi^2\Theta} (k+1) \quad \text{mit } k = 0, 1, 2, \dots \quad (23)$$

Das Rotationspektrum einer zweiatomigen Molekel sollte auf Grund des benutzten Modells aus einer Folge äquidistanter Linien bestehen, deren Absorptionsfrequenzen sich um den konstanten Betrag

$$\Delta\nu = \nu_{k+1} - \nu_k = \frac{h}{4\pi^2\Theta} \quad (24)$$

unterscheiden.

Die experimentell ermittelten Spektren zeigen, daß diese Bedingung im allgemeinen gut erfüllt ist. In Bild B.21. ist das Absorptionsspektrum des Kohlenmonoxids schematisch dargestellt. Die Absorptionslinien erscheinen bei Frequenzen bzw. Wellenlängen, bei denen Energiequanten des einstrahlenden Lichtes

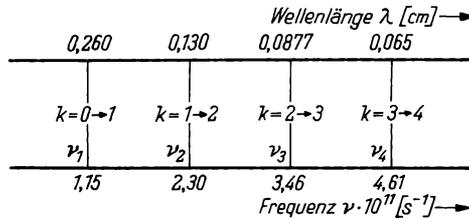


Bild B.21. Die ersten vier Absorptionslinien des Mikrowellenspektrums des CO

gerade den Übergängen benachbarter Rotationszustände entsprechen. Die erste Absorptionsfrequenz  $\nu_1$  (Übergang  $k = 0 \rightarrow k = 1$ ) ist gleich der annähernd konstanten Frequenzdifferenz  $\Delta\nu$  der einzelnen Absorptionslinien. Die genaue Messung ergab den Wert  $\nu_1 = 1,152706 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert zeigt die erstaunliche Präzision, mit der Messungen im Mikrowellenbereich möglich sind. Für die weitere Rechnung benutzen wir den abgerundeten Wert  $\nu_1 = 1,153 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Die entsprechende Wellenlänge beträgt

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} = \frac{2,998 \cdot 10^{10}}{1,153 \cdot 10^{11}} = 0,260 \text{ cm.}$$

Das absorbierte Energiequant ist

$$\Delta E = h \cdot \nu_1 = 6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 1,153 \cdot 10^{11} = 7,64 \cdot 10^{-16} \text{ [erg].}$$

Wir wollen nun den Abstand  $r$  der beiden Atomkerne in der CO-Molekel berechnen.

Nach (20) gilt

$$r = \sqrt{\frac{\Theta}{\mu}}, \quad \text{wobei } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{bedeutet:}$$

Für das Trägheitsmoment der CO-Molekel erhalten wir aus (24) mit Hilfe der gemessenen Frequenz

$$\Theta_{\text{CO}} = \frac{h}{4\pi^2\nu_1} = \frac{1,67 \cdot 10^{-28}}{1,15 \cdot 10^{11}} = 1,45 \cdot 10^{-39} \text{ [g/cm}^2\text{]}.$$

Die Berechnung der reduzierten Masse setzt die Kenntnis der absoluten Atommassen voraus. Sie werden erhalten, wenn die Molmassen der Atome durch die LOSCHMIDTSCHE Zahl  $N_L$  dividiert werden. Danach ergibt sich:

$$\mu_{\text{CO}} = \frac{12 \cdot 16}{(12 + 16) \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,14 \cdot 10^{-23} \text{ [g]}.$$

Daraus folgt für

$$r_{\text{CO}} = \sqrt{\frac{1,45 \cdot 10^{-39}}{1,14 \cdot 10^{-23}}} = 1,13 \cdot 10^{-8} \text{ [cm]}.$$

Mit dem oben angeführten Meßwert läßt sich die Länge noch wesentlich genauer berechnen, wobei allerdings die begrenzte Meßgenauigkeit des PLANCKSchen Wirkungsquantums und der Atommassen zu berücksichtigen ist. Eine zu große Genauigkeit ist auch physikalisch sinnlos, da bei dem angewendeten Modell die Kernschwingungen vernachlässigt werden.

Für die Rotationszustände von Molekeln mit Atomkernen, die einen halbzahligen Kernspin besitzen, also z. B. für  $\text{H}_2$ , muß man bei der Erfüllung der Antisymmetrie-Bedingungen für die Gesamtzustandsfunktion die Symmetrie der Kernspins mit berücksichtigen. Wie hier nicht weiter abgeleitet wird, muß aus diesem Grunde z. B.  $\text{H}_2$  in zwei Modifikationen existieren mit geraden bzw. ungeraden Rotationsquantenzahlen. Man nennt diese Modifikationen Ortho- und Para-Wasserstoff.

### 6.1.2. Rotations-Schwingungs-Spektren

Bevor wir die Struktur dieser Spektren untersuchen, wollen wir kurz die Art der Quantelung der Schwingungsenergie beschreiben. Man kann sehr vereinfachend annehmen, daß die periodischen Hin- und Herbewegungen der Kerne in einer Molekel „harmonisch“ verlaufen, d. h. im Sinne des HOOKESchen Gesetzes:

$$\mathfrak{R} = -k(r - r_0) \quad \begin{array}{l} (r \text{ Kernabstand,} \\ r_0 \text{ Gleichgewichtskernabstand)} \end{array}$$

Die Frequenz eines solchen harmonischen Oszillators beträgt

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Die Kraftkonstante  $k$  ist eine charakteristische Molekülkonstante. Die Schwingungsfrequenzen sind um so höher, je kleiner die Masse ist. Die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators hängt nach der Beziehung

$$U = \frac{k(r - r_0)^2}{2}$$

vom Kernabstand ab. Die Potentialkurve hat also die Gestalt einer Parabel. Allerdings ist dieses Modell des harmonischen Oszillators nur in Nähe der Gleichgewichtslage gültig. Es ist bekannt, daß eine Molekel nicht beliebig hohe Beträge von Schwingungsenergie aufnehmen kann, sondern bei einer bestimmten Entfernung der Atome unter Aufnahme eines endlichen Energiebetrages in die Atome dissoziiert. Eine bessere Wiedergabe des wirklichen Potentialverlaufes bringt die auf Bild B.22. dargestellte MORSE-Funktion:

$$U = D (1 - \exp[-\text{const}(r - r_0)])^2.$$

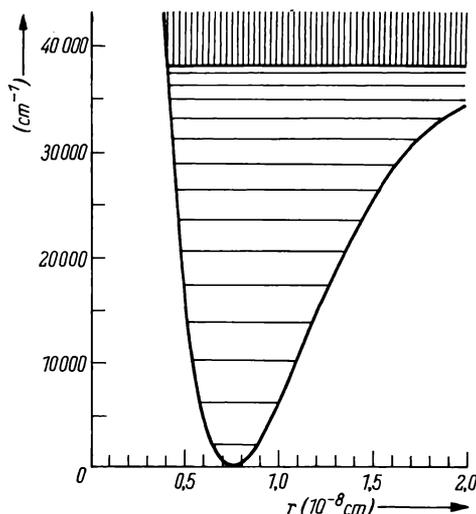


Bild B.22. MORSE-Potentialverlauf mit eingezeichneten Schwingungsniveaus

$D$  ist die sog. Dissoziationsenergie der Molekel. Setzt man die potentielle Energie der Schwingung als Funktion des Atomabstandes in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein, so erhält man für die Eigenwerte der Schwingungsenergie folgende Beziehung:

$$E_{\text{Schwing}} = \left(u + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad (u = 0, 1, 2, \dots).$$

Die Niveaus der Schwingungsenergie, die beim harmonischen Oszillator also alle gleichen Abstand haben, sind bei Zugrundelegung der MORSE-Funktion für die potentielle Energie jedoch nicht mehr äquidistant. Sie sind in Bild B.22. eingezeichnet. Wichtig ist die Tatsache, daß das niedrigste Energieniveau um den Betrag  $\frac{1}{2} h \nu$  höher liegt als das Potentialminimum. Man nennt diesen Energiebetrag „Nullpunktsenergie“. Sie spielt bei der Ermittlung von Dissoziationsenergien aus experimentell ermittelten Potentialkurven eine wichtige Rolle.

Wir können nun die komplizierte Struktur einer Rotationsschwingungsbande (s. z. B. die Absorptionsbande  $3,5 \mu$  von HCl) verstehen. Ihr liegt die Änderung sowohl von Schwingungsquantenzahlen als auch Rotationsquantenzahlen zugrunde. In Bild B.23. sind zwei Schwingungszustände mit  $A$  und  $A'$  bezeichnet. Weiterhin sind die erlaubten Übergänge zwischen zwei Rotationszuständen eingezeichnet.

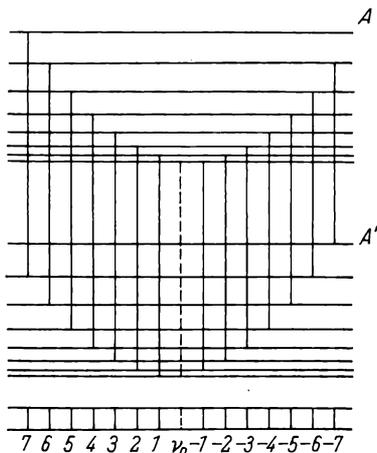


Bild B.23. Rotationsschwingungsübergänge

### 6.1.3. Elektronensprungspektren

Die im Sichtbaren und Ultravioletten gelegenen Banden entstehen durch Wechselwirkung von Rotations-, Schwingungs- und Elektronenübergängen und haben eine sehr komplizierte Struktur. Die Bilder B.24. und B.25. zeigen in vereinfachter Form das Termschema einer zweiatomigen Molekel. In Bild B.24. ist der Grundzustand mit Schwingungs- und Rotationsniveau angegeben. Das schraffiert gezeichnete Grenzkontinuum entspricht dem dissoziierten Zustand, bei dem die Atome beliebige Beträge kinetischer Energie aufnehmen können. Die Rotationsterme sind in einem anderen, sehr viel kleineren Maßstab eingezeichnet. Bild B.25. zeigt das gleiche Termschema für die durch einen Elektronenübergang angeregte Molekel. Eine Elektronensprungbande besteht also aus einer Folge von Teilbanden für verschiedene Schwingungs-Niveau-Übergänge, welche selbst wieder eine Feinstruktur infolge der Rotation aufweisen. Aus der Bandenkonvergenzstelle kann man die Dissoziationsenergie der Molekel berechnen, muß dabei jedoch die Anregungsenergie der entstehenden Atome berücksichtigen. Für die Beziehungen von Schwingungszuständen bei Elektronenübergängen in Molekeln gilt das FRANCK-CONDON-Prinzip: Elektronenübergänge verlaufen so, daß sich der Abstand der Atomkerne während des Überganges nicht verändert,

die angeregte Molekel hat also den gleichen Schwingungszustand wie der Grundzustand.

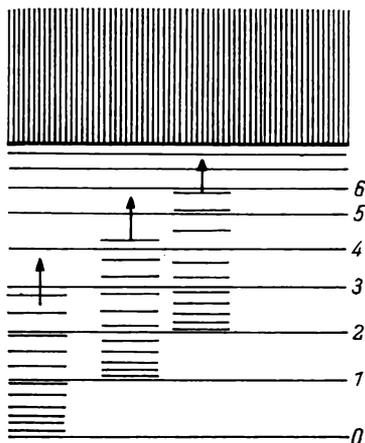


Bild B.24. Elektronengrundzustand mit Schwingungs- und Rotationstermen einer zweiatomigen Molekel

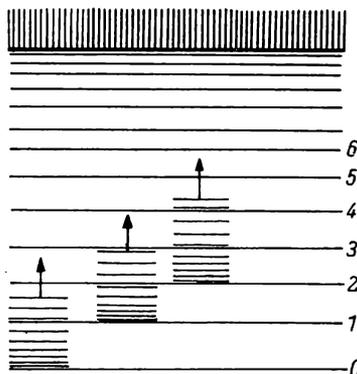


Bild B.25. Angeregter Elektronenzustand

#### 6.1.4. Lösungsspektren

Elektronenübergänge können bei anorganischen Molekeln (z. B. den meisten Komplexverbindungen) auch durch Absorptionsspektroskopie von Lösungen dieser Molekeln im Sichtbaren und UV untersucht werden. Grundlage bilden die Gesetze der Lichtabsorption. Die Verringerung des Strahlungsflusses  $I$  (= Strahlungsfluß/Zeit) durch ein absorbierendes Medium der Schichtdicke  $ds$  wird durch

$$dI = -a I ds \quad \text{bzw.} \quad \frac{I}{I_0} = e^{-as}$$

gegeben (LAMBERTSches Gesetz). Nach BEER ist bei Lösungen  $a$  der Konzentration  $c$  der absorbierenden Molekeln proportional:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon_n c s}.$$

Mit dekadischen Logarithmen ergibt sich:  $E = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon c s$ .

$E$  wird als Extinktion,  $\epsilon$  als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren wird entweder  $E$ ,  $\epsilon$  oder  $\lg \epsilon$  gegen die Wellenlänge bzw. die Wellenzahl aufgetragen. In letzterem Fall erhält man die sog. „typischen“ Farbkurven. Über die Analyse von Absorptionsspektren und die experimentellen Grundlagen der Spektralphotometrie unterrichtete man sich aus Spezialbüchern.

Es sei erwähnt, daß in neuerer Zeit durch die Fortschritte der Reflexionspektroskopie auch unlösliche bzw. sich beim Lösen verändernde Stoffe spektroskopisch untersucht werden können.

### 6.1.5. Ramanspektren

Die Möglichkeit, auch im sichtbaren Spektralbereich Rotations- und Schwingungsübergänge direkt zu beobachten, beruht auf einer Entdeckung von RAMAN (bzw. MANDELSTAM). Wird eine Substanz mit monochromatischem Licht bestrahlt, so treten im Spektrum der Streustrahlung neben Linien mit gleicher Frequenz wie das eingestrahelte Licht auch noch Linien mit höheren und mit niedrigeren Frequenzen auf, deren Abstände von der eingestrahelten Frequenz den Energieänderungen bei Schwingungsübergängen entsprechen. Die RAMAN-Spektroskopie ermöglicht eine bequeme und genaue Ermittlung vor allem von Molekülschwingungsfrequenzen. Dabei ergibt sich noch eine Unterscheidung in „Valenz“- und „Deformationsschwingungen“. Letztere sind bei mehratomigen, gewinkelten Molekeln möglich.  $\text{H}_2\text{O}$  besitzt zwei O—H-Valenzschwingungen und eine Deformationsschwingung des  $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ -Winkels.

Tabelle B.7. gibt die Schwingungsfrequenzen der Valenzschwingungen für bestimmte Bindungstypen wieder. Man sieht, daß die Valenzschwingungen für verschiedene Bindungstypen in verschiedenen Frequenzbereichen liegen. Aus den Schwingungsspektren der Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Symmetrieverhältnisse ziehen. Die Zahl der möglichen Eigenschwingungen einer N-atomigen Molekel ( $N > 2$ ) beträgt  $3N - 6$ , wobei  $N - 1$  Valenzschwingungen und  $2N - 5$  Deformationsschwingungen auftreten können. Je nach der Symmetrie der Molekel fallen einige Schwingungsfrequenzen zusammen (entartete Schwingungen).

Tabelle B.7.  
Valenzschwingungen und Bindungsenergien

Bindung	Schwingungsfrequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Dissoziationsenergie [kcal/mol]	Kernabstand [Å]
$\text{N} \equiv \text{N}$	2331	221,5	1,10
$\text{C} \equiv \text{O}$	2168	225,1	1,13
$(\text{HC}) \equiv \text{N}$	2089	$\approx 164$	1,16
$\text{O} = \text{O}$	1556	117,2	1,21
$\text{F} - \text{F}$	892	36	1,43
$\text{Cl} - \text{Cl}$	557	57,2	2,00
$\text{Br} - \text{Br}$	321	45,4	2,28
$\text{J} - \text{J}$	213	35,6	2,67
$\text{H} - \text{F}$	4141	134	0,93
$\text{H} - \text{Cl}$	2989	102,1	1,28
$\text{H} - \text{Br}$	2650	85,9	1,42

Betrachten wir beispielsweise eine vieratomige Molekel der Zusammensetzung  $ZA_3$ , so werden die 6 möglichen Eigenschwingungen bei einer Konfiguration (gleichseitiges Dreieck) auf 3, bei pyramidalem Aufbau auf 4 reduziert. Das IR- und das RAMAN-Spektrum ergänzen sich häufig bei diesen Aussagen, da sie auf einem ganz verschiedenen Prinzip der Energieabsorption beruhen. Bei Molekeln mit einem Symmetriezentrum sind in der Regel die Schwingungen, bei denen eine Änderung des Dipolmoments erfolgt, raman-inaktiv, da sich hierbei die Polarisierbarkeit in Richtung des Feldvektors der Strahlung nicht ändert. Lineare dreiatomige Molekeln liefern deshalb zwei starke IR-Banden und eine starke RAMAN-Linie. Bei gewinkelten dreiatomigen Molekeln, die kein Symmetriezentrum besitzen, treten dagegen in jedem Spektrum drei Linien auf.

Ultrarot-, RAMAN- und Mikrowellenspektroskopie sind heute außerordentlich wertvolle Hilfsmittel bei der Strukturuntersuchung von Molekeln. Insbesondere bedient sich auch die anorganisch-chemische Konstitutionsforschung dieser spektroskopischen Methoden.

Es gibt auch noch charakteristische Änderungen der Energiezustände von Molekeln, wenn sich diese in einem Magnetfeld befinden. Es handelt sich um die schon auf S. 76 erwähnten Übergänge zwischen den ZEEMAN-Niveaus. Die Abstände zwischen diesen „magnetischen“ Niveaus liegen im allgemeinen bei Magnetfeldern gewöhnlicher Laboratoriumsmagnete für den Elektronenspin im Mikrowellenbereich und für den Kernspin im Dezimeterwellenbereich.

### 6.1.6. Kernresonanzspektren

Die Ursache der hier gemessenen Energieabsorption geht auf den Kernspin  $I$  zurück, der ähnlich wie der Elektronenspin zu einem magnetischen Moment in diesem Fall des Kerns führt. Die magnetischen Dipolmomente  $\mu$  sind Vektoren und werden in Einheiten des Kernmagnetons  $\mu_k$  gemessen. Für das Kernmagneton gilt eine analoge Beziehung wie für das BOHRsche Magneton (s. S. 139).

$$\mu_k = \frac{e}{2m_p \cdot c} \cdot \hbar = 5,0504 \cdot 10^{-24} \quad [\text{Oersted} \cdot \text{cm}^3] \quad (25)$$

$m_p$  = Masse des Protons

$c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Da das Massenverhältnis von Elektron zu Proton 1:1836 beträgt, ist das Kernmagneton entsprechend kleiner als das BOHRsche Magneton. In der gleichen Größenordnung unterscheiden sich die magnetischen Effekte, die von der Elektronenhülle bzw. vom Kern verursacht werden.

In einem äußeren homogenen Magnetfeld  $H_0$  kann der Vektor des magnetischen Moments sich in  $2I + 1$  Orientierungen zum äußeren Feld einstellen. Bei den besonders wichtigen Kernen mit  $I = 1/2$  (H,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) existieren danach zwei Einstellungen, die durch die magnetischen Kernquantenzahlen  $m_I = +1/2$  und  $m_I = -1/2$  gekennzeichnet werden.

Die Komponenten des magnetischen Moments in Feldrichtung betragen

$$\mu_{H_0} = g \cdot m_I \cdot \mu_k \quad (m_I = +1/2 \quad \text{oder} \quad -1/2). \quad (26)$$

$g$  bedeutet hierbei den  $g$ -Faktor, der vom Aufbau des Atomkerns abhängt und für jede Kernart einen spezifischen Wert hat.

Bei der Ausrichtung des magnetischen Dipols ändert sich die potentielle Energie. Die Physik liefert die Beziehung:

$$E = -\mu \cdot H_0 \cdot \cos \varphi; \quad (27)$$

$\varphi$  ist der Winkel zwischen den Vektoren  $\mu$  und  $H_0$  (s. Bild B.26.).

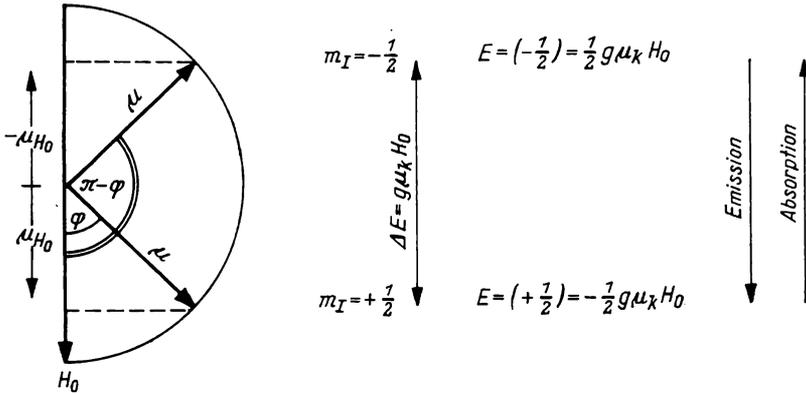


Bild B.26. Die beiden Orientierungsmöglichkeiten des magnetischen Kernmoments bei Kernen mit dem Kernspin  $I = 1/2$

Für  $m_I = +1/2$  folgt wegen  $\cos \varphi = \frac{\mu H_0}{\mu}$  und aus (26) und (27)

$$E_{(+1/2)} = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_k \cdot H_0. \quad (28)$$

Bei dieser Orientierung wird also Energie abgegeben. Für  $m_I = -1/2$  gilt entsprechend

$$\begin{aligned} \cos(\pi - \varphi) &= -\cos \varphi = -\frac{\mu H_0}{\mu}, \\ E_{(-1/2)} &= +\frac{1}{2} g \cdot \mu_k \cdot H_0. \end{aligned} \quad (29)$$

Der entsprechende Energiebetrag wird vom magnetischen Feld geliefert. Der Energieunterschied der beiden Niveaus beträgt:

$$\Delta E = g \cdot \mu_k \cdot H_0. \quad (30)$$

Als wichtiges Ergebnis wollen wir festhalten, daß die Energiequanten in diesem besonderen Fall der Spektroskopie der Stärke des äußeren Magnetfeldes proportional sind und demnach beliebige Werte annehmen können.

Die entsprechenden Energiebeträge  $\Delta E = h \cdot \nu$  können mit Hilfe eines hochfrequenten Magnetfeldes den Kernen zugeführt werden. Es werden hierdurch

Energieänderungen in beiden Richtungen, also Absorptionen und Emissionen unter ständiger Umorientierung der Achse des magnetischen Kernmomentes induziert.

In der Spektroskopie gilt nun ganz allgemein, daß Energie nur dann absorbiert wird, wenn die Besetzungszahl  $N_-$  im energetisch niedrigeren Zustand größer ist als die Besetzungszahl  $N_+$  im höheren Energiezustand.

Der Besetzungsunterschied im thermischen Gleichgewicht folgt der BOLTZMANN-Verteilung:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (k \text{ BOLTZMANN-Konstante}) \quad (31)$$

( $T$  absolute Temperatur)

und nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Energieunterschied  $\Delta E$  zu.

Er läßt sich deshalb bei der Kernresonanzspektroskopie durch Erhöhung von  $H_0$  vergrößern, wenn er auch im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden gering bleibt. Bei der Aufnahme von Energie durch das Wechselfeld entsprechender Frequenz wird dieser Besetzungsunterschied schnell aufgehoben. Die sog. Relaxationsvorgänge sorgen dafür, daß die absorbierte Energie über verschiedene Mechanismen, die hier nicht erläutert werden können, der thermischen Energie des Systems zugeführt werden. Die zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts benötigte Zeit (Relaxationszeit) muß möglichst gering sein, da es sonst zu einem Sättigungseffekt kommt, der die Beobachtung eines Resonanzsignals unterbindet.

Die Resonanzfrequenzen liegen bei Anwendung eines äußeren Magnetfeldes  $H_0 = 10000$  Oersted zwischen 1–50 MHz; das entspricht Wellenlängen im Meterwellenbereich. Für die Erzeugung und den Nachweis der Frequenzen werden deshalb Schaltelemente der Nachrichtentechnik benutzt. Das experimentelle Hauptproblem ist die Erzeugung eines konstanten Magnetfeldes. Im allgemeinen wird bei der Aufnahme des Kernresonanzspektrums die Frequenz des Hochfrequenzfeldes konstant gelassen und  $H_0$  variiert. Linienbreiten und Linienabstände werden deshalb meist in Einheiten der magnetischen Feldstärke angegeben.

Die Kernarten unterscheiden sich im Kernspin. Alle Kerne mit gerader Protonen- und Neutronenzahl haben den Kernspin  $I = 0$  und kommen deshalb für die Kernresonanz nicht in Frage. Besonders günstig sind Kerne mit  $I = 1/2$  und großem magnetischem Moment. Das sind die Kerne folgender Nuklide:  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , die relativ große  $g$ -Faktoren besitzen.

Die Resonanzfrequenz hängt neben dem  $g$ -Faktor vom äußeren Magnetfeld ab:

$$\nu = \frac{g \cdot \mu_k \cdot H_0}{h} \quad (32)$$

Durch die abschirmende Wirkung der Elektronenwolke wird das Feld am Kernort etwas geschwächt und beträgt:

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0, \quad (33)$$

wobei  $\sigma$  die magnetische Abschirmungskonstante ist. Tritt deshalb in einer Substanz der gleiche resonanzfähige Kern in verschiedener chemischer Umgebung

auf, so treten bei konstantem Wechselfeld Resonanzeffekte bei verschiedenen Feldstärken auf. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Protonenresonanzspektrum des Äthanol, in dem die Resonanzlinien der unterschiedlich gebundenen Wasserstoffatome um verschiedene Beträge der Feldstärke in der Größenordnung von Milli-Oersted auseinandergerückt sind. In Richtung von niederen zu höheren Resonanzfeldstärken lassen sich drei Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3 erkennen. (s. Bild B.27.). Diese für Strukturaufklärung wichtige Erscheinung wird als *chemische Verschiebung* bezeichnet.

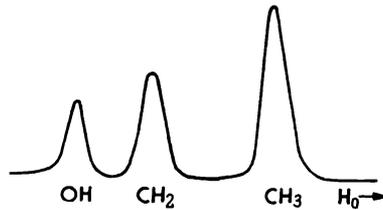


Bild B.27. Protonenresonanzspektrum des Äthanol

In der Praxis vergleicht man die zu untersuchenden Proben mit einer Standardsubstanz, die den gleichen resonanzfähigen Atomkern enthält und auf Grund eines symmetrischen Aufbaus möglichst nur eine scharfe Resonanzlinie zeigt (z. B.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  im Falle der Protonenresonanz). Bei konstanter Frequenz  $\nu$  des Wechselfeldes gewinnt man dann bei ansteigender Feldstärke  $H_0$  einmal die Resonanzfeldstärke  $H$  der Probesubstanz und ferner die Resonanzfeldstärke  $H_s$  der Standardsubstanz. Ein frequenzabhängiges Maß der chemischen Verschiebung erhält man durch folgende Beziehung:

$$\delta = \frac{H - H_s}{H_s}, \quad (34)$$

$\delta$  ist eine dimensionslose Größe, die meist in  $10^{-6}$  Einheiten (p. p. m.) angegeben wird.

Mit zunehmendem Auflösungsvermögen der Resonanzapparaturen kann man noch eine weitere Aufspaltung der Resonanzlinien erreichen, wobei der Linienabstand im Gegensatz zur chemischen Verschiebung nicht von der Feldstärke des äußeren Feldes abhängt. Sie beruht auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente benachbarter Kerne durch die vermittelnde Wirkung bindender Elektronenpaare. Dieser Effekt wird daher als *Elektronen-gekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung* bezeichnet.

Auf Grund der verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten spaltet die Resonanzlinie des resonanzfähigen Kerns  $A$  unter dem Einfluß des resonanzfähigen Kerns  $B$  mit dem Spin  $I$  in ein  $(2I + 1)$ -Multipllett auf. Bei Anwesenheit von  $n$  äquivalenten Nachbarkernen mit dem Kernspin  $I$  ist die Zahl der Aufspaltungen  $2nI + 1$ . Die Intensitätsverteilung hängt von der statistischen Verteilung der einzelnen Kernspinzustände ab und entspricht bei Kernen mit  $I = 1/2$  der Folge der Binominalkoeffizienten. Wir wollen diese Hyperfeinstruktur am Beispiel der  $\text{PF}_3$ -Molekel betrachten.

Die Resonanzlinie des  $^{19}\text{F}$ -Kerns ist durch den Einfluß des benachbarten  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit dem Kernspin  $I = 1/2$  in zwei Linien aufgespalten (Bild B.28.a.). Die Resonanzlinie des Phosphorkerns ergibt unter der Wirkung der drei äquivalenten  $^{19}\text{F}$ -Kerne mit dem Kernspin  $I = 1/2$  ein Quartett mit dem Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 (Bild B.28.).

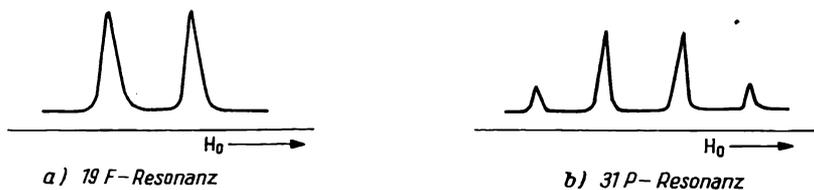


Bild B.28. Hyperfeinstruktur des Kernresonanzspektrums von  $\text{PF}_3$

### 6.1.7. Beugungsmethoden

Sie beruhen auf der Verwendung von Röntgen- bzw. beschleunigten Elektronen- oder Neutronenstrahlen der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$ , denen man die Wellenlänge  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$  zuordnen kann. Liegt diese Wellenlänge in der Größenordnung molekularer Dimensionen, treten die bekannten Beugungsinterferenzen auf, aus deren Abständen, Symmetrien und Intensitäten wertvolle Strukturangaben gefunden werden können. Als Streuzentren wirken bei Röntgen- oder Elektronenstrahlen die Elektronen der Atomhülle, wobei im ersten Fall die Maxima der Elektronendichte, im zweiten Fall die Inhomogenitäten des elektrostatischen Feldes in Kernnähe maßgebend sind. Bei der Strukturaufklärung kristallisierter Stoffe ist die Röntgenmethode an erster Stelle zu nennen. Die Grundlagen dieser Methode werden auf S. 124 erläutert. Hier seien einige unabhängig davon verständliche Aspekte von Beugungsmethoden an freien Molekeln angeführt. Die Struktur der freien Molekeln läßt sich am eindeutigsten gewinnen, wenn man die Aufnahmen an Dämpfen oder Gasen vornimmt. Allerdings erfordert eine Röntgenbeugungsaufnahme wegen der geringen Dichte des streuenden Mediums Bestrahlungszeiten von vielen Stunden, während bei der Elektronenbeugung wenige Sekunden ausreichen. Deshalb wird die letztgenannte Methode bei der Untersuchung der Molekeln im Gaszustand bevorzugt angewendet.

Im Vergleich zu den einfachen Ionengittern ist die Strukturaufklärung von Molekeln komplizierter, besonders wenn die Symmetrie gering ist. Neben der Ermittlung der Streuwinkel müssen die Streuintensitäten photometrisch ausgemessen werden. Da die Phasenbeziehungen der Streuwellen aus dem Diagramm nicht abgeleitet werden können, ist eine direkte Strukturbestimmung in allen Einzelheiten nicht möglich. Deshalb berechnet man für verschiedene mögliche Molekelmodelle die Streuintensitäten und vergleicht sie mit den experimentellen Werten. Die Strukturparameter werden bei diesem „Probierverfahren“ so lange geändert, bis weitgehende Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Daten vorliegt.

Die Streuintensität hängt in erster Linie von der Zahl der Hüllenelektronen ab und nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Auf diese Weise ist es möglich, die

Lage der verschiedenen Atome in der Molekel zu lokalisieren. Die oft sehr wichtigen Positionen der H-Atome lassen sich allerdings wegen des geringen Streufaktors oft nur indirekt als Stellen minimaler Elektronendichte bestimmen.

In einigen Fällen kann eine Beugungsaufnahme mit Hilfe von Neutronen weiteren Aufschluß verschaffen. Hier erfolgt die Beugung an Atomkernen, und der Kernspin bestimmt vor allem die Stärke der Streuung. Die nötigen Intensitäten der Neutronenstrahlen können in einem Kernreaktor erzeugt werden. Damit die Materiewellenlänge in der Größenordnung der Moleküldimensionen ist, müssen die Neutronen abgebremst werden (z. B. durch  $D_2O$ ). Die Messung der gebeugten Neutronenstrahlen, die im allgemeinen an festen Präparaten vorgenommen wird, kann mit Hilfe von „Borfluorid-Zählern“ erfolgen. Hierbei werden durch die Kernreaktion  ${}^{10}_5B + {}^1_0n \rightarrow {}^7_3Li + {}^4_2He$   $\alpha$ -Teilchen erzeugt, die nach bekannten Methoden bestimmt werden können.

Trotz der erhöhten apparativen Anforderungen sind die Ergebnisse der Neutronenbeugung von großem Wert. So gelingt es hiermit recht genau, die Positionen der leichten Elemente in der Nachbarschaft schwerer Atome nachzuweisen. Auf diese Weise wurden die Lagen der H-Atome im Eis und im  $HF_2^-$ -Ion bestimmt, wodurch die Natur der hier auftretenden Wasserstoffbrücken aufgeklärt werden konnte. Auch zwischen Atomen ähnlicher Ordnungszahl kann man mit Hilfe der Neutronenbeugung unterscheiden, da sich die Neutronen-Wirkungsquerschnitte von Element zu Element stark ändern.

## 6.2. Chemische Bindung. Die Wasserstoffmolekel

Wir dringen nun zum Kernproblem der Chemie vor: Was ist chemische Bindung? Was bewirkt den Zusammenhalt von Atomen in Molekeln? Warum sind bestimmte Atomkombinationen stabil, andere instabil? Zum Beispiel: Warum ist die  $H_2$ -Molekel stabil, jedoch nicht das Gebilde  $H_3$ ? (Sättigungserscheinung der chemischen Bindung). Warum bilden die Edelgase untereinander keine zweiatomigen Molekeln? Alle diese Fragen können nur mit Hilfe der Quantenmechanik beantwortet werden. Da sie die wichtigsten Fragen sind, die die Chemie überhaupt zu stellen hat, sollen die Versuche, sie zu beantworten, schon dem Anfänger in ihren Grundzügen klargemacht werden.

Wir haben schon erwähnt, daß zwischen chemischer Bindung und den Ursachen der Stabilität der Atome selbst kein prinzipieller Unterschied besteht. Die „Kräfte“, die im He-Atom (ein Kern, zwei Elektronen) den Zusammenhalt bewirken, sind die gleichen wie in der  $H_2$ -Molekel (zwei Kerne, zwei Elektronen) oder im  $H_2^+$ -Ion (zwei Kerne, ein Elektron). Wir wollen die Erscheinung der chemischen Bindung am Beispiel der  $H_2$ -Molekel untersuchen, da wir hier die Unterschiede der verschiedenen quantenmechanischen Näherungsverfahren am besten kennenlernen können.

### 6.2.1. Austauschentartung

Die folgenden Ausführungen beziehen sich nicht auf ein spezielles 2-Elektronensystem, wie es die  $H_2$ -Molekel darstellt, sondern gelten z. B. auch für das He-Atom oder ein anderes beliebiges 2-Elektronensystem. Die beiden Elektronen, „Nr. 1“

und „Nr. 2“, werden charakterisiert durch ihre Koordinaten (z. B.  $x_1$  und  $x_2$ ) und ihre Zustandsfunktionen  $\psi_m$  und  $\psi_n$ . Wir wollen nun vorerst von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen absehen. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß es sich um neutrale Elementarteilchen (wie z. B. Neutronen) handelt. In diesem Falle ist natürlich die Gesamtenergie des Systems die Summe der Energien der beiden Elektronen:

$$E = E_{N_{r.1}} + E_{N_{r.2}}.$$

Die Zustandsfunktion des Gesamtsystems ergibt sich jedoch als das Produkt der Zustandsfunktionen der einzelnen Teilchen:

$$\psi(1, 2) = \psi_m(1) \cdot \psi_n(2).$$

Dies folgt daraus, daß die Wahrscheinlichkeit eines ungekoppelten Doppelergebnisses gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten ist (s. S. 58).

Wir wollen nun die beiden Elektronen in Gedanken miteinander vertauschen. Offensichtlich ändert sich dabei die Gesamtenergie des Systems nicht. Dagegen ändert sich bei der Vertauschung die Gesamt-Zustandsfunktion (Beispiel:  $\psi_m = \sin x$ ,  $\psi_n = \cos x$ ,  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = \pi/2$ . Dann ist  $\psi(1, 2) = 0$  und  $\psi(2, 1) = \psi_m(2) \cdot \psi_n(1) = 1$ ).

Zu dem gleichen Energiewert  $E$  gehören zwei verschiedene Zustandsfunktionen:

$$\psi(1, 2) \quad \text{und} \quad \psi(2, 1).$$

Die beiden Zustände sind also entartet, und zwar spricht man in diesem Falle von „Austauschentartung“. In Wirklichkeit können wir den „Austausch“ gar nicht bewerkstelligen. Man kann grundsätzlich nicht unterscheiden: Dieses Elektron „besitzt“ die  $\psi$ -Funktion  $\psi_a$  und jenes die  $\psi$ -Funktion  $\psi_b$ . Die Elektronen sind keine unterscheidbaren Individuen, und wir haben gar keine verschiedenen Zustände! Unsere verschiedenen Zustandsfunktionen  $\psi(1, 2)$  und  $\psi(2, 1)$  sind also offensichtlich noch nicht die richtigen Funktionen. Wir müssen nun von einem Satz Gebrauch machen, der besagt, daß, wenn zwei verschiedene Lösungen einer linearen Differentialgleichung existieren, nämlich z. B. die Funktionen  $\psi_a$  und  $\psi_b$ , auch die sog. Linearkombinationen

$$\psi = \alpha \psi_a + \beta \psi_b \quad (\alpha, \beta \text{ beliebige Konstanten})$$

Lösungen der Differentialgleichung darstellen.

Damit bietet sich als allgemeine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung unseres Systems, bei dem die potentielle Energie  $U = 0$  ist, also keine elektrostatische Wechselwirkung besteht, die Linearkombination

$$\psi = \alpha \psi(1, 2) + \beta \psi(2, 1)$$

an.

Da das Gesamtsystem nach dem Austausch der Teilchen genau so wahrscheinlich ist wie vorher, muß gelten:

$$[\alpha \psi(1, 2) + \beta \psi(2, 1)]^2 = [\alpha \psi(2, 1) + \beta \psi(1, 2)]^2.$$

Wir erhalten als einfachste Lösung  $\alpha = 1$ ,  $\beta = \pm 1$ . Damit existieren für unser System nur die folgenden beiden physikalisch sinnvollen Zustandsfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_S &= \psi(1, 2) + \psi(2, 1), \\ \psi_A &= \psi(1, 2) - \psi(2, 1). \end{aligned}$$

Wir erhalten (s. S. 58) eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion.

Betrachtet man die beiden Gesamt-Zustandsfunktionen genauer und stellt sie z. B. für verschiedene Koordinatenwerte der beiden Teilchen graphisch dar, so ergibt sich eine sehr merkwürdige Tatsache. Obwohl wir jede Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen ausgeschaltet hatten, unterscheiden sich  $\psi_S$  und  $\psi_A$  in einer charakteristischen Weise: im  $\psi_A$ -Zustand bewegen sich die Teilchen so, daß sie gewissermaßen einander *ausweichen*. Für unser Beispiel  $\psi_m = \sin x$ ,  $\psi_n = \cos x$ , kann man dies sehr leicht zeigen. Es gilt:

$$\begin{aligned}\psi_S &= \sin x_1 \cos x_2 + \sin x_2 \cos x_1, \\ \psi_A &= \sin x_1 \cos x_2 - \sin x_2 \cos x_1.\end{aligned}$$

Setzen wir nun die Koordinaten gleich, also  $x_1 = x_2$ , so sehen wir, daß  $\psi_A = 0$  wird. Das heißt aber, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die Teilchen sich in gleichen Ortsbereichen befinden, für  $\psi_A$  verschwindet, während sie für  $\psi_S$  einen endlichen Wert behält. Es liegt natürlich nahe, trotz des Ausschlusses von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, hier an die Auswirkung einer geheimnisvollen „Kraft“ — man könnte sie vielleicht „Austauschkraft“ nennen — zu denken. Es gibt in der Natur jedoch noch ein anderes Beispiel dafür, daß bei Mehrkörpersystemen ein bestimmter Zustand gegenüber anderen Zuständen bevorzugt wird, ohne daß man dabei „Kräfte“ ins Spiel bringt. Dieses Beispiel finden wir in der Thermodynamik (Entropiebegriff s. S. 228). Es ist nun leicht einzusehen, daß bei Einschaltung der Wechselwirkung der Teilchen, also der elektrostatischen Abstoßung bzw. Anziehung, auf Grund der verschiedenen Bewegungsformen in den beiden Zuständen  $\psi_A$  und  $\psi_S$  die Entartung aufgehoben wird. Beide Zustände haben dann verschiedene Energien. Ob dabei der antisymmetrische Zustand oder der symmetrische „stabilisiert“ wird, hängt von der Art des Potentials ab, in dem sich die Teilchen befinden. Ist dies gleich 0, berücksichtigt man also nur die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander, ist natürlich  $\psi_A$  „stabiler“ als  $\psi_S$ .

## 6.2.2. Einschaltung der elektrostatischen Wechselwirkung

In der SCHRÖDINGER-Gleichung unseres Systems

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

( $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  beziehen sich auf die Koordinaten  $x_1, y_1, z_1$  bzw.  $x_2, y_2, z_2$  der Elektronen 1 und 2) wird der Ausdruck für die potentielle Energie sehr kompliziert. In  $U$  gehen ja nicht nur die Wechselwirkungen Kern  $\leftrightarrow$  Kern und Kern  $\leftrightarrow$  Elektron ein, sondern auch die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander.

Eine exakte Lösung dieses Vierteilchenproblems ist unmöglich. Man bedient sich deshalb bestimmter Näherungsmethoden (Störungsrechnungen), die schon in der klassischen Mehrkörpertheorie der Himmelskörper entwickelt wurden. Wir nehmen an, daß unsere  $H_2$ -Molekel in der nullten Näherung aus zwei nichtwechselwirkenden H-Atomen  $a$  und  $b$  im Grundzustand ( $1s$ -Zustand) besteht. Die Gesamtenergie ist dann die Summe der einzelnen H-Atomenergien:

$$E = E_a + E_b.$$

Berücksichtigen wir nun die Wechselwirkung der beiden Atome, die um so größer wird, je näher wir das eine Atom an das andere heranführen, so tritt in immer stärkerem Maße die soeben erläuterte Aufhebung der Entartung der beiden möglichen Zustände  $\psi_S$  und  $\psi_A$  ein. Die Berechnung der Energieänderung infolge der eingeschalteten Störung kann hier nicht durchgeführt werden. Wir teilen das Ergebnis mit und wollen es in qualitativer Hinsicht diskutieren. Der gegenüber dem „ungestörten Zustand“ stabilisierte Zustand, der also eine kleinere Energie besitzt, ist in unserem Falle der symmetrische Zustand:

$$\psi_S = \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1).$$

Das liegt daran, daß aus elektrostatischen Gründen jener Zustand stabilisiert ist, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen zwischen den beiden Kernen größer ist. Dies ist jedoch bei dem Zustand der Fall, bei dem die Elektronen auch bei nicht eingeschalteter Wechselwirkung „weniger voneinander ausweichen“, also beim symmetrischen Bahnzustand.

Bilden wir bei  $H_2$  durch Quadratbildung die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen der beiden Zustände:

$$\text{Symmetrischer Fall: } \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) + \psi_a^2(2) \psi_b^2(1) + 2\psi_a(1) \psi_b(1) \cdot \psi_a(2) \psi_b(2),$$

$$\text{Antisymmetrischer Fall: } \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) + \psi_a^2(2) \psi_b^2(1) - 2\psi_a(1) \psi_b(1) \cdot \psi_a(2) \psi_b(2),$$

so finden wir in der Tat, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Gebiet zwischen den Kernen im Zustand  $\psi_S$  größer ist als im Zustand  $\psi_A$ . Man erkennt das an dem 3. Glied der obigen Gleichungen. Dieses Glied, das im symmetrischen Fall positives Vorzeichen hat, repräsentiert den Zustand, bei dem sowohl Elektron Nr. 1 als auch Elektron Nr. 2 gewissermaßen beiden Kernen angehören. Bild B.29.

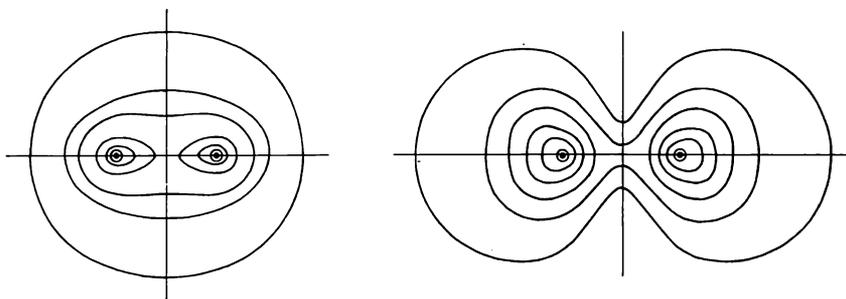


Bild B.29. Linien gleicher Elektronendichte im symmetrischen und antisymmetrischen Zustand der  $H_2$ -Molekel

gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in den beiden Zuständen wieder, und zwar in Form „geodätischer“ Linien, d. h. Linien gleicher Elektronendichte.

Wir müssen aber nun noch klären, ob der Zustand  $\psi_S$  in unserem Fall auf Grund des PAULI-Prinzips auch erlaubt ist. Dies ist, da ja zwei  $1s$ -Elektronen mit gleichen Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$  vorliegen, dann der Fall, wenn sich die beiden Elektronen in ihrem Spin unterscheiden und eine antisymmetrische Gesamt-

spinfunktion  $\sigma_A$  bilden. Damit ist dann wieder – wie auf Seite 58 gefordert – die Gesamtzustandsfunktion der  $H_2$ -Molekel eine antisymmetrische Funktion:

$$\Psi_A = \psi_S \cdot \sigma_A.$$

Die Störungsrechnung liefert für die Energieeigenwerte  $\varepsilon_S$  und  $\varepsilon_A$  der Zustände  $\psi_S$  und  $\psi_A$  – wir teilen nur das Ergebnis der Rechnung mit – die Beziehungen:

$$\varepsilon_S = 2E_0 + E_S(R); \quad E_S(R) = \frac{C + A}{1 + S};$$

$$\varepsilon_A = 2E_0 + E_A(R); \quad E_A(R) = \frac{C - A}{1 - S}.$$

Die Energien  $C$ ,  $A$ ,  $S$  sind vom Atomabstand  $R$  abhängige Integrale (genannt Coulomb-, Austausch- und Überlappungs-Integral), deren Berechnung häufig sehr schwierig ist.  $A$  und  $C$  sind für einen bestimmten  $R$ -Bereich negativ ( $|A| > |C|$ ).  $C$  entspricht der „klassischen“,  $A$  der „nichtklassischen“ elektrostatischen Wechselwirkung. Es ergibt sich dann für den Zustand  $\psi_S$  der  $H_2$ -Molekel eine Gesamtenergie, deren Absolutbetrag größer ist als die Energie  $2E_0$  der beiden getrennten Atome, und damit ist der gebundene Zustand gegenüber dem der getrennten Atome stabilisiert ( $E_0 \approx -315$  kcal/mol

ist die Energie, die bei der Bildung eines Mols von H-Atomen frei wird). Der Energieunterschied zwischen  $\psi_S$  und  $\psi_A$  hängt vom Wert des Austauschintegrals  $A$  ab. In Bild B.30. sind die Funktionen  $E_S(R)$ ,  $E_A(R)$  und  $C(R)$  graphisch dargestellt. Im  $\psi_A$ -Zustand stoßen sich die Atome nur ab, für den  $\psi_S$ -Zustand resultiert jedoch eine Potentialkurve, die der experimentell ermittelten recht gut entspricht. Aus ihr kann man sowohl Gleichgewichtsabstand als auch Bindungsenergie ablesen. In Tabelle B.8. sind für diese Werte Experiment und Theorie gegenübergestellt.

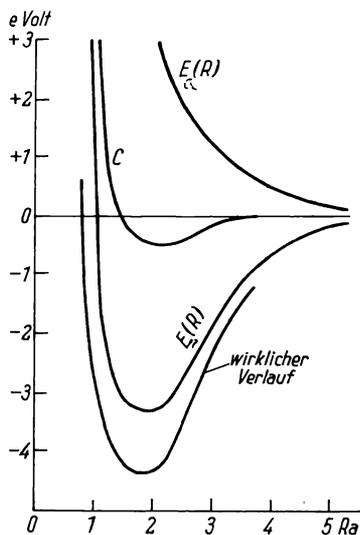


Bild B.30. Theoretischer und experimenteller  $H_2$ -Potentialverlauf

Tabelle B.8.  
 $H_2$ -Moleküldaten

$H_2$ -Molekel	Exp.	Theor.
Dissoziationsenergie [eV]	4,5	3,2
Gleichgewichtsabstand [Ra]	1,4	1,6
Schwingungsfrequenz	8,1	$9,0 \cdot 10^{14} s^{-1}$

Die Bindungsenergie  $E_s$  tritt stark hinter  $2E_0$  zurück. Für  $H_2$  beträgt  $2E_0$  — 631,6 kcal/mol und  $E_s$  — 108,0 kcal/mol. In größeren Molekeln ist  $E_s$  anteilmäßig noch kleiner. Zum Beispiel beträgt beim  $H_2O$  die Energie der beiden O—H-Bindungen nur etwa 0,4% der Gesamtenergie, die man aufzuwenden hat, um sämtliche Elementarteilchen der Molekel unendlich weit voneinander zu entfernen.

Die Näherungsmethoden sind seit der ersten grundlegenden Berechnung der  $H_2$ -Molekel durch HEITLER und LONDON (1927) immer mehr verbessert worden, so daß heute experimentelle und theoretische Werte schon sehr weitgehend übereinstimmen.

### 6.2.3. Die Elektronenpaarbindung

Wir müssen uns darüber im klaren sein, daß das Näherungsverfahren, das wir hier kennengelernt haben, nur eines von mehreren möglichen ist. Ein weiteres Verfahren werden wir im nächsten Abschnitt kennenlernen. Jedoch entspricht unser bisheriges Verfahren und sein Ergebnis durchaus dem gewohnten Bild einer sog. „Atombindung“ oder „kovalenten“ Bindung, die durch Symbole wie



(wobei ein Strich ein Elektronenpaar bedeutet) veranschaulicht werden kann. Auch der Begriff der Valenz und die Erscheinung der Absättigung der chemischen Bindung lassen sich mit unserem Verfahren gut erklären, wie wir in 6.3. sehen werden.

Fassen wir noch einmal kurz zusammen, wie wir die Ursache der chemischen Bindung in der  $H_2$ -Molekel verstehen können:

1. Von der Natur sind auf Grund ihrer Ununterscheidbarkeit für die Elektronen bestimmte *mögliche*, durch „Ortsfunktionen“ charakterisierte Bewegungszustände vorgegeben, für zwei Elektronen ohne Wechselwirkung z. B. die Möglichkeiten des symmetrischen Zustandes und des antisymmetrischen Zustandes. In letzterem ist die Bewegungsform dadurch charakterisiert, daß die Elektronen einander ausweichen.
2. Diese möglichen Bewegungsformen haben in Wirklichkeit — also bei elektrostatischer Wechselwirkung zwischen den Teilchen in der Molekel — verschiedene Energien. Im Falle der  $H_2$ -Molekel ist die elektrostatische Wechselwirkung bei einem bestimmten Atomabstand so beschaffen, daß der symmetrische Zustand ein stabiler Molekülzustand wird.
3. Dieser stabile Molekülzustand muß auf Grund des PAULI-Prinzips auch *erlaubt* sein, d. h., die Gesamtzustandsfunktion, die auch den Spin einschließt, muß antisymmetrisch sein.

Irgendwelche „ausgetauschten Elektronen“, „Resonanzen“, „Spinabsättigungen“ u. a. Fiktionen haben mit der chemischen Bindung nichts zu tun. Wir sehen also, daß die Kräfte, die bei der chemischen Bindung auftreten, elektrostatischer Natur und uns damit wohl vertraut sind. Jedoch können Stabilität und Bewegungszustand der chemischen Systeme nicht *allein* durch die Kräfte erklärt werden, da für ihr Wirken bestimmte, durch Symmetrieforderungen bedingte Möglichkeiten vorgegeben sind, die nur quantenmechanisch erklärt werden können.

### 6.2.4. Molekülzustände (MO-Verfahren)

Bei unseren bisherigen Verfahren der „Valenzbindung“ oder „Valenzstruktur“ sind wir von zwei „fertigen“ Atomen ausgegangen, die miteinander in Wechselwirkung traten, woraus schließlich eine stabile Elektronenpaarbindung entstand. Wir wollen nun einen anderen Weg einschlagen, der weitgehend dem entspricht, den wir beim Aufbau des Periodensystems mit Hilfe des Einelektronenmodells beschritten hatten. Wir gehen jetzt nicht von fertigen Atomen aus, sondern von einem fertigen Kerngerüst (also z. B. von zwei H-Kernen) und untersuchen nun, welche möglichen Zustände *ein* Elektron im Potentialfeld dieses 2-Kern-Gerüsts einnehmen kann. Wir besetzen dann diese möglichen „Molekülzustände“ (englisch „molecular orbitals“) nach und nach mit Elektronen und bauen gewissermaßen in der richtigen energetischen Reihenfolge und unter Beachtung des PAULI-Prinzips ein System möglicher zweiatomiger Molekeln auf, ähnlich wie wir ein Periodensystem möglicher Atome aufgebaut hatten. Das Ausgangsmodell ist hier das  $H_2^+$ -Molekülion, das die gleiche Rolle spielt wie das H-Atom beim Aufbau der Atomzustände. Auch diese Methode kann man dann noch so verbessern, daß man jedes Elektron sich in einem effektiven mittleren Potentialfeld aller anderen Teilchen bewegen läßt.

Wie sieht die  $\psi$ -Funktion des Elektrons in einem 2-Kern-Feld aus? Nehmen wir an,  $\psi_A$  ist die Zustandsfunktion des Elektrons im Feld des Kerns  $A$  und  $\psi_B$  die im Feld des Kerns  $B$ . Es liegt nahe, in nullter Näherung die Linearkombination — auch hier gehen wir auf die Normierung nicht ein —  $\psi_A \pm \psi_B$  als Zustandsfunktion  $\psi$  zu wählen. Auch hier wird dann der symmetrische Zustand bei Einschaltung der Wechselwirkung sicherlich der stabilere sein, da ja gilt

$$\Psi^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 \pm 2\psi_A \psi_B;$$

$\psi_A \psi_B$  fällt auch hier wieder um so mehr ins Gewicht, je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Kernen ist, also ein aus elektrostatischen Gründen günstiger Zustand resultiert. Näherungsverfahren zur Lösung der „Einelektronen“-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{2m}{2} \left( E + \frac{1}{r_{AB}} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \psi = 0$$

( $r_{AB}$  = Kernabstand,  $r_1$  = Abstand Elektron „1“-Kern  $A$ ,  $r_2$  = Abstand Elektron „2“-Kern  $B$ ) bestätigen dies und liefern auch hier gut mit dem Experiment übereinstimmende Molekülparameter. Besetzen wir jetzt den bindenden Zustand mit einem zweiten Elektron. Der bindende Zustand der Molekel  $H_2$  ergibt sich dann aus den gleichen Gründen wie bei der HEITLER-LONDON-Methode als Produkt der beiden Einelektronenfunktionen ( $\psi_A(1) + \psi_B(1)$ ) und ( $\psi_A(2) + \psi_B(2)$ ):

$$\Psi = (\psi_A(1) + \psi_B(1)) (\psi_A(2) + \psi_B(2)) = \\ \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) + \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2).$$

Wir sehen, daß  $\Psi$  wieder symmetrisch ist und daher die Gesamtspinfunktion antisymmetrisch sein muß. Untersuchen wir, wie sich die MO-Funktion von der HL-Funktion (HEITLER-LONDON-Funktion) unterscheidet. Das Glied  $\psi_A(1) \psi_A(2)$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß sich beide Elektronen beim Kern  $A$  aufhalten, und das Glied  $\psi_B(1) \psi_B(2)$  umgekehrt die Wahrscheinlichkeit, daß sich beide Elektronen beim Kern  $B$  aufhalten. Sie symbolisieren im Verlauf der Näherungsrechnung die Ionenzustände



Diese treten bei der HL-Behandlung gar nicht auf. Man erhält bei der MO-Behandlung des  $H_2$  eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Bindungsenergie, wenn man die „Ionenglieder“ mit wesentlich geringerem „Gewicht“ in die MO-Funktion einsetzt:

$$\Psi = \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) + 0,175 [\psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)].$$

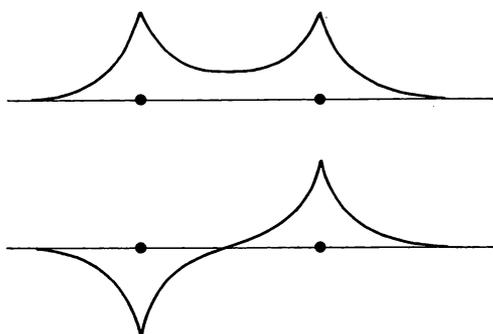


Bild B.31. Bindende und lockernde Linearkombination von  $1s$ -Zuständen

In Bild B.31. sind die bindenden und lockernden Molekülzustände, die sich durch eine Linearkombination (englisch „linear combination of atomic orbitals“, LCAO) von  $1s$ -Atomzuständen ergeben, dargestellt. Es ist leicht verständlich, daß die  $He_2$ -Molekel gegenüber der  $H_2$ -Molekel instabil ist. Letztere besitzt nur zwei bindende Elektronen, erstere dagegen noch zwei lockernde Elektronen. Die Molekülzustände für die aus den weiteren Elementen des Periodensystems gebildeten zweiatomigen Molekeln werden wir später kennenlernen.

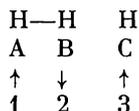
### 6.3. Molekeln mit vorwiegend kovalenten Bindungen

Wir wollen uns nun von der Leistungsfähigkeit unserer quantenchemischen Verfahren überzeugen, indem wir auch Molekeln mit weniger einfacher Zusammensetzung und Struktur oder mit besonderen Eigenschaften behandeln. Wir müssen dabei immer bedenken, daß viele Eigenschaften der Stoffe ohne die Quantenmechanik nicht verständlich sind (z. B. Valenzwinkel, Magnetismus von  $O_2$ ).

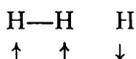
Wir werden zuerst von unserem Verfahren der Elektronenpaarbindung (englisch „valence bond“-Methode, VB) Gebrauch machen und abschließend auch einige Beispiele für die Anwendung der MO-Methode in der anorganischen Chemie kennenlernen.

## 6.3.1. Valenz, Valenzwinkel, Hybridisierung

Wir wollen versuchen, aus der  $H_2$ -Molekel durch H-Anlagerung eine  $H_3$ -Molekel zu bilden. Im  $H_2$  sind die Spins antiparallel, im H-Atom ist der Spin willkürlich ausgerichtet:



Was geschieht bei einem Elektronenaustausch  $2 \leftrightarrow 3$ ? Wir erhalten



Zu diesem Zustand des  $H_2$  gehört aber, wie wir gesehen haben, die antisymmetrische Funktion  $\psi_A$ , es liegt also der instabile Abstoßungszustand vor. Auch zu dem spinsymmetrischen Elektronenaustausch  $1 \leftrightarrow 3$  gehört eine antisymmetrische Ortszustandsfunktion:

$$\psi_A(1) \psi_C(3) - \psi_A(3) \psi_C(1).$$

Es resultiert also auch hier Abstoßung. Wir sehen, daß eine  $H_3$ -Molekel instabil ist und im  $H_2$  die chemische Bindung *abgesättigt* ist. H besitzt die Wertigkeit (Valenz) 1. Ganz ähnlich kann man zeigen, daß auch die Molekeln HeH und He<sub>2</sub> instabil sind, da im He-Atom im Grundzustand  $1s^2$  die Spins bereits antiparallel sind. Entsprechendes gilt für alle anderen Edelgase, die die Wertigkeit „Null“ besitzen. Neuerdings hat man zeigen können, daß es auch Edelgasverbindungen gibt, über deren Bindungsverhältnisse noch diskutiert wird.

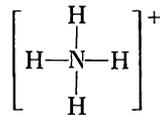
Der Begriff der Valenz läßt sich überhaupt nur für überwiegend kovalente oder wie man auch sagt „homöopolare“ Verbindungen unmißverständlich definieren. Tabelle B.9. illustriert die Wertigkeiten der ersten 10 Elemente des Periodensystems.

Tabelle B.9.  
Valenz von Elementen der ersten Periode

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
<i>S</i>	1/2	0	1/2	0	1/2	1	3/2	1	1/2	0
Valenz des Grundzustands	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0
Einfachste Wasserstoffverbindung	H <sub>2</sub>	—	LiH	(BeH)	B <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FH	—

Es genügt, um die Wertigkeit eines Elements angeben zu können, nicht, den Atomgrundzustand allein zugrunde zu legen. Dies sieht man am Beispiel des C-Atoms. Es besitzt zwei nichtspinkompensierte  $2p$ -Elektronen. Die Energie, die notwendig ist, ein C-Atom durch einen Elektronenübergang  $2s \rightarrow 2p$  anzuregen,

ist recht groß und beträgt 161,5 kcal/mol. Diesen Energieaufwand gewinnen wir aber wieder, wenn wir die nunmehr vier nichtspinkompensierten Valenzelektronen durch H-Bindung absättigen. Die Rechnung ergibt, daß wir bei der Bildung der Methan-Molekel  $\text{CH}_4$  sogar noch 24,5 kcal/mol gewinnen. Der wirkliche Valenzzustand des Kohlenstoffs ist also ein  $sp^3$ -Zustand. Diese Überlegungen gelten jedoch nicht für den Fall, daß ein Elektronenübergang in einen Zustand mit einer größeren Hauptquantenzahl notwendig ist, da dazu eine sehr viel größere Energie aufgewendet werden muß. Aus diesem Grunde kann N nicht fünf kovalente Bindungen und O nicht vier kovalente Bindungen eingehen. Dagegen existiert z. B. das Ion



in dem Stickstoff ein Elektron weniger besitzt, eine positive Ladung trägt, womit der gleiche Valenzzustand wie im Methan vorliegt.

Aus unserer Untersuchung der  $\text{H}_2$ -Molekel wissen wir, daß die Bindung so beschaffen ist, daß auf der Kernverbindungsachse die größte Dichte der elektrischen Ladung anzutreffen ist. Das ist dann der Fall, wenn die „Elektronenwolken“ sich am meisten überlappen. Eine  $s-s$ -Bindung ist in Bild B.32. angedeutet. Infolge der Kugelsymmetrie des  $s$ -Zustandes sind alle Raumrichtungen in bezug auf eine  $s-s$ -Bindung gleichberechtigt. Dies gilt jedoch nicht mehr, wenn ein  $p$ -Zustand eines Atoms mit zwei Atomen mit  $s$ -Elektronen in Wechselwirkung tritt. Bild B.33. zeigt eine so beschaffene Bindung in der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel. Wir sehen, daß der hierbei auftretende Valenzwinkel bei maximaler Überlappung  $90^\circ$  betragen muß. Bild B.34. erläutert entsprechend die pyramidale Struktur der  $\text{NH}_3$ -Molekel. Die experimentell gefundenen Valenz-

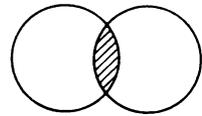


Bild B.32.  
 $s-s$ -Bindung

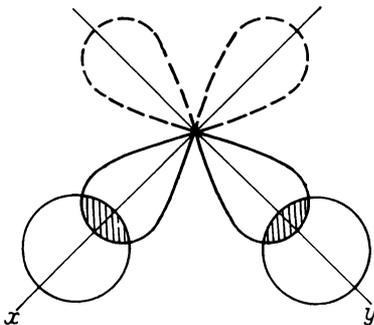


Bild B.33. Zwei  $s-p$ -Bindungen

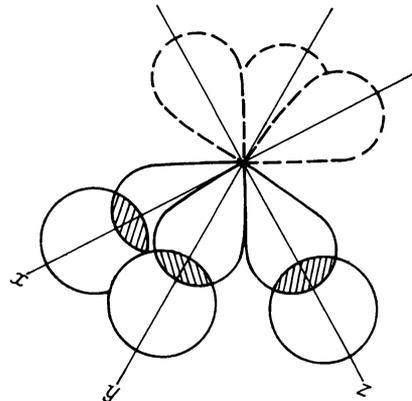


Bild B.34. Drei  $s-p$ -Bindungen

winkel sind meist etwas größer, was durch die gegenseitige Abstoßung der nicht direkt miteinander verbundenen Atome und durch teilweise Hybridisierung der O- bzw. N-Atomfunktionen erklärt werden kann (s. Tabelle B.10.).

Tabelle B.10.  
Valenzwinkel

Molekel	Die den Valenzwinkel bildenden Bindungen	Experimentelle Werte
H <sub>2</sub> O	H—O—H	105°
Cl <sub>2</sub> O	Cl—O—Cl	116°
F <sub>2</sub> O	F—O—F	100°
SCl <sub>2</sub>	Cl—S—Cl	102°
H <sub>2</sub> S	H—S—H	92° 20'
NH <sub>3</sub>	H—N—H	108°
PF <sub>3</sub>	F—P—F	104°
PCl <sub>3</sub>	Cl—P—Cl	101°
PBr <sub>3</sub>	Br—P—Br	100°
PJ <sub>3</sub>	J—P—J	98°
AsCl <sub>3</sub>	Cl—As—Cl	103°
SbCl <sub>3</sub>	Cl—Sb—Cl	104°

Auch bei der Ermittlung der Valenzwinkel genügt es nicht, von den Zustandsfunktionen der Atomgrundzustände allein auszugehen. Als Beispiel dient uns wieder C. Auf Grund des Valenzzustandes müßten im CH<sub>4</sub> drei *p*—*s*-Bindungen und eine *s*—*s*-Bindung vorliegen. Alle Experimente zeigen aber, daß die vier CH-Bindungen völlig gleichartig sind. Das liegt daran, daß die wirklichen Zustandsfunktionen, mit denen beim Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung die größten Bindungsenergien erhalten werden, nicht die reinen *p*- und *s*-Funktionen sind, sondern bestimmte Linearkombinationen oder, wie man auch sagt, Hybridfunktionen. Im CH<sub>4</sub> liegen vier völlig gleichberechtigte hybridisierte Funktionen vor, die nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. Sie sind in Tabelle B.11. angeführt.

Es hat sich gezeigt, daß man in einigen Fällen auch bei zweiatomigen Molekeln Hybridisierung annehmen muß. Im HCl liegt z. B. keine einfache 1*s*—3*p*-Bindung vor, sondern eine Mitbeteiligung der 3*s*-Elektronen des Cl-Atoms.

Von großer Bedeutung ist die Möglichkeit der Ausbildung verschiedener Hybridisierungszustände der Funktionen eines Atoms auch deshalb, weil damit das Auftreten von Mehrfachbindungen erklärt werden kann.

### 6.3.2. Mehrfachbindungen

In der Tabelle B.11. sind für das C-Atom neben der „tetraedrischen“ Hybridisierung auch noch weitere Hybrid-Linearkombinationen angeführt. Betrachten wir zuerst den Fall der trigonalen Funktionen. Sie geben die Bindungsverhältnisse in dem Radikal CH<sub>3</sub> wieder. Die Achsenrichtungen der drei  $\sigma$ -Funktionen liegen in

Tabelle B.11.  
Hybridfunktionen des Kohlenstoff-Atoms

1.  $sp^3$ -Hybridisierung (tetraedrisch)

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

2.  $sp^2$ -Hybridisierung (trigonal)

$p_z$

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

3.  $sp$ -Hybridisierung (digonal)

$p_y$

$p_z$

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

der  $xy$ -Ebene und bilden miteinander Winkel von  $120^\circ$  (s. Bild B.35.). Eine trigonale Anordnung liegt auch bei den C-Atomen des Äthens vor (s. Bild B.36.). Wir haben hier einmal eine normale Bindung zwischen zwei  $\sigma$ -Funktionen. Gleichzeitig ergibt sich jedoch noch die Ausbildung einer  $p_z$ - $p_z$ -Bindung mit zweifacher Überlappungsmöglichkeit ober- und unterhalb der C—C-Verbindungsachse. Diese Bindung ist in bezug auf die C—C-Achse nicht mehr rotationssymmetrisch. Solche Bindungen nennt man auch  $\pi$ -Bindungen im Gegensatz zu den bisher behandelten um die Bindungsachse rotationssymmetrischen  $\sigma$ -Bindungen. Im Äthylen treffen wir zum ersten Mal eine Doppelbindung an. Doppelbindungen bestehen immer aus einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung. Da die Über-

lappung bei der  $\pi$ -Bindung geringer ist als bei der  $\sigma$ -Bindung, ist die  $\pi$ -Bindung schwächer. Eine Doppelbindung ist also nicht etwa doppelt so stabil wie eine einfache Bindung.

Aus Tabelle B.11. entnehmen wir noch eine dritte Möglichkeit für den Bindungszustand des C-Atoms. Bei ihr ist die Ausbildung von zwei  $\pi$ -Bindungen und damit einer Dreifachbindung zwischen zwei C-Atomen möglich, wie Bild B.37. veranschaulicht.

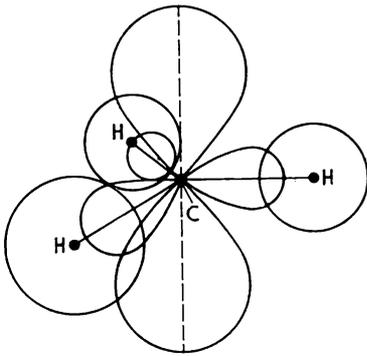


Bild B.35. Zur Elektronenstruktur des  $\text{CH}_3$ -Radikals

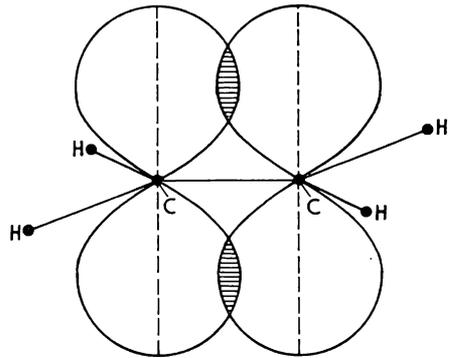


Bild B.36. Zur Elektronenstruktur des Äthylens

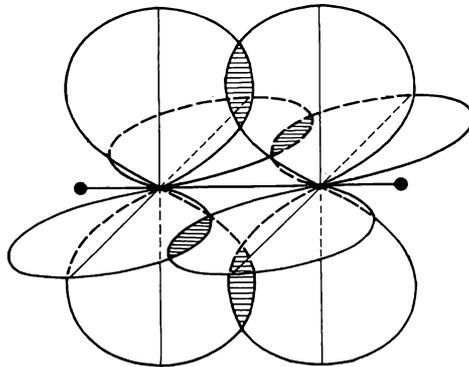


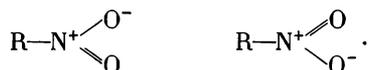
Bild B.37. Zur Elektronenstruktur des Acetylens

Die Atome der dritten Periode und der folgenden Perioden bilden auch Bindungen aus, an denen  $d$ -Zustände beteiligt sind. Man erhält dann quadratische oder oktaedrische Anordnungen der Bindungen, die wir bei der Behandlung der Komplexverbindungen noch kennenlernen werden.

### 6.3.3. Mesomerie

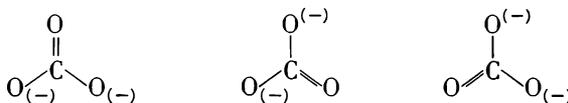
Wir haben weiter oben gesehen, daß N höchstens vier Atombindungen ausbilden kann, wobei das N-Atom eine positive Ladung trägt. Es resultiert dann

ein dem C entsprechender  $sp^3$ -Valenzzustand mit mehreren Hybridisierungsmöglichkeiten und der Möglichkeit der Ausbildung von Doppelbindungen. Damit kommen für die Formulierung der sog. Nitroverbindungen mit Hilfe von Elektronenpaarbindungen zwei Formeln in Frage (R – ist ein einwertiger Molekülrest)

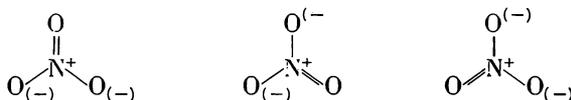


Beide *Valenzstrukturen* sind völlig äquivalent. Die Doppelbindung kann deshalb nicht – ebenso wenig wie die negative Ladung – in der Molekel lokalisiert sein. Dafür sprechen auch die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Man kann sie also nicht mit nur *einer* Valenzstruktur richtig wiedergeben. Es muß aber unbedingt davor gewarnt werden, sich vorzustellen, daß die Molekel gewissermaßen zwischen den beiden Grenzstrukturen hin und her schwingt, also eine sog. „Resonanz“ vorliegt. Man ist einmal auf diese falsche Vorstellungsweise gekommen, weil die Bindungsenergie solcher „mesomerer“ Molekeln größer ist als sie sich auf Grund einer Valenzstruktur errechnet. Den Energiemehrbetrag nannte man „Resonanzenergie“. Wir vermeiden hier strikt diesen irreführenden Ausdruck und verwenden dafür besser die Bezeichnung „Sonderanteil der Energie“ (nach E. HÜCKEL) oder auch „Energiekorrektur“. Andere mesomere Molekeln zeigen folgende Formelbilder:

Carbonat-Ion



Nitrat-Ion



Die Erscheinung der Mesomerie ist nichts anderes als eine Umschreibung des Tatbestandes, daß die Valenzbindungsmethode ein *Näherungsverfahren* ist und die erhaltenen durch „Strichbilder“ dargestellten Valenzstrukturen nur als Näherungen an den wirklichen Zustand der Molekel aufzufassen sind. Die Nichtbeachtung dieser Selbstverständlichkeit hat schon große Verwirrungen zur Folge gehabt (und z. B. zu der sinnlosen Frage nach der objektiven Realität der Mesomerie geführt). Beachten wir sie jedoch, geben die Valenzstrukturen natürlich sehr nützliche Hinweise für das chemische und physikalische Verhalten der Molekeln. Liegen für eine Molekel mehrere Valenzstrukturen vor, so sagt man auch, daß die Bindungen „delokalisiert“ sind. Im Rahmen der MO-Theorie, die ja keine lokalisierten Elektronenpaarbindungen und damit auch keine Valenzstrukturen kennt, treten Mißverständnisse dieser Art natürlich nicht auf, wie wir sogleich näher ausführen werden.

### 6.3.4. Anwendung der MO-Methode

An Hand zweiatomiger Molekeln wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  u. a. sehen wir am besten, wie in der MO-Theorie Mehrfachbindungen auftreten. Dazu müssen wir die energetische

Reihenfolge der Molekülzustände kennenlernen. Bei der Linearkombination brauchen wir die  $1s$ -Zustände der Atome nicht zu berücksichtigen, da bei höheren Atomen auf Grund der größeren Kernladungszahl die kernnahen Bereiche der Elektronenhülle zunehmend kontrahieren, so daß sie sich bei den normalen Kernabständen nur unwesentlich „überlappen“. Daher sind die energetisch am tiefsten liegenden Linearkombinationen die bindenden symmetrischen und die lockernden antisymmetrischen Kombinationen zweier  $2s$ -Zustände. Wir bezeichnen sie mit  $2s\sigma_g$  und  $2s\sigma_u^*$  ( $g$  und  $u$  bedeuten „gerade“ und „ungerade“, der Stern symbolisiert den lockernden Molekülzustand). Aus  $2p$ -Zuständen lassen sich zwei relativ stark überlappende Linearkombinationen bilden, falls die  $x$ -Achse der  $p$ -Atomzustände mit der Kernverbindungsline zusammenfällt. In der Energieskala folgt daher der Molekülzustand  $2p\sigma_g$ , während der stark lockernde Molekülzustand  $2p\sigma_u^*$  erst nach den Molekülzuständen folgt, die durch Kombination der Atomzustände  $2p_y$  und  $2p_z$  gebildet werden, da bei deren Linearkombination die Überlappung geringer ist. Die dabei resultierenden Molekülzustände sind nicht mehr um die Kernverbindungsline rotationssymmetrisch und werden deshalb mit  $2p\pi_u$  und  $2p\pi_g^*$  bezeichnet. Aus räumlichen Gründen lassen sich hier auch, wie man leicht einsieht, zwei geometrisch äquivalente Überlappungen bilden, die aber natürlich gleiche Energie besitzen, also entartet sind. Es ergibt sich also folgende energetische Reihenfolge der Molekülzustände (s. auch Bild B.38.):

$2s\sigma_g, 2s\sigma_u^*, 2p\sigma_g, 2p\pi_u, (zweimal), 2p\pi_g^* (zweimal), 2p\sigma_u^*$ .

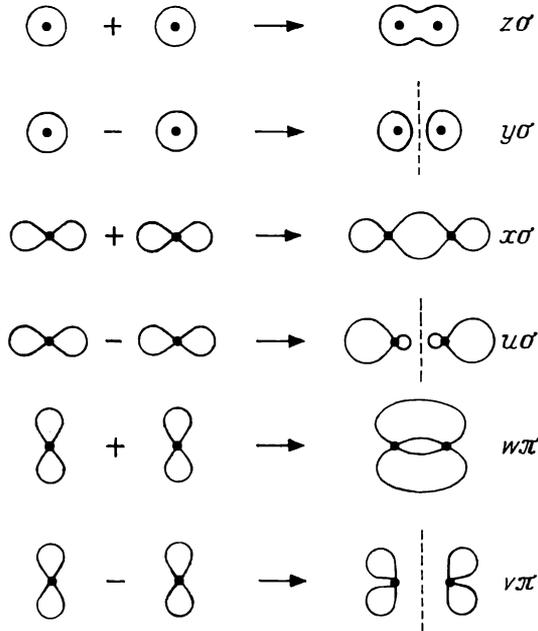


Bild B.38. Linearkombinationen von Atomzuständen

(Die Bedeutung der Bezeichnungen  $2\sigma, y\sigma, x\sigma$  usw. ergibt sich aus Bild B.39.)

Wir besetzen nun jeden dieser Zustände mit zwei Elektronen und erhalten damit für die Molekeln  $C_2$ ,  $NO$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$  und  $F_2$  die im folgenden dargestellten Zustandsbesetzungen:

		Zahl der Bindungen
$C_2$	$(2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^2$	2
$NO$	$(2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^3$	2,5
$N_2, CO$	$(2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4$	3
$O_2$	$(2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^2$	2
$F_2$	$(2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (2p\pi^*)^4$	1

Die Zahl der Bindungen in diesen Molekeln ergibt sich recht plausibel auf folgendem Wege: Wir subtrahieren von der Zahl der Elektronen in bindenden Zuständen die Zahl der Elektronen in lockernden Zuständen und dividieren durch 2. Die resultierende Bindungszahl ist im obigen Schema mit angegeben. Die „Wertigkeit“ tritt hier als ein ganz anders definierter Begriff auf wie bei der

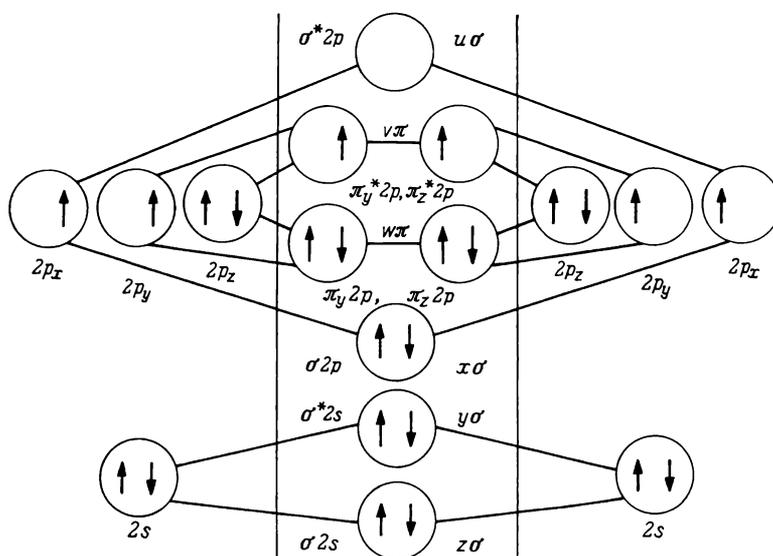


Bild B.39. MO-Schema der  $O_2$ -Molekel

Behandlung der Valenzbindung. Das Beispiel des  $NO$  zeigt, daß auch halbzahlige Valenzen in der MO-Theorie zwanglos von selbst auftreten und sich nicht durch „Resonanz“ verschiedener Valenzstrukturen ergeben.

Betrachten wir Bild B.39., das die MO-Besetzung der  $O_2$ -Molekel wiedergibt, etwas genauer, so sehen wir, daß sich die beiden Elektronen im Molekülzustand

$2p\pi_g^*$  nach der HUNDSchen Regel in der Weise verteilen, daß ihre Spins parallel stehen. Dies ist die Ursache für den Paramagnetismus (die magnetischen Erscheinungen behandeln wir in Kap. 6.5.3.) des Sauerstoffs, der auf Grund anderer Bindungstheorien nur sehr schwer verständlich ist. Ebenso ergibt sich aus der MO-Besetzung der Paramagnetismus des NO. Natürlich treten bei solchen Molekeln mit verschiedenen Atomen die Atomfunktionen in den Linearkombinationen mit verschiedenem Gewicht auf. Die Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  einer Linearkombination

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

werden durch Näherungsverfahren (Variationsverfahren) bestimmt. Die „richtigen“ Koeffizienten sind diejenigen, mit denen beim Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung die niedrigste Molekülenergie erhalten wird (der stabilste Zustand ist hier wie allgemein bei entsprechenden physikalischen Systemen derjenige mit der niedrigsten Energie). Die verschiedenen Koeffizienten bewirken, wie die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $\Psi^2$  erkennen läßt, daß die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei dem einen Kern größer ist als bei dem anderen. Es liegt hier ein Übergang zur Ionenbindung vor, die sich gewissermaßen als Grenzfall der kovalenten Bindung darstellen läßt.

Als weiteres Beispiel für eine MO-Behandlung wollen wir noch kurz  $\text{CH}_4$  diskutieren, bei dem wir bereits die VB-Methode angewendet und durch Hybridisierung tetraedrische Struktur erhalten hatten. Wir können die vier 1-s-Atomzustände  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  der vier H-Atome in der in Tabelle B.12. dargestellten Weise

Tabelle B.12.  
Linearkombinationen von  
Wasserstoff-Funktionen im Methan

Kombination der Wellenfunktionen	Symmetrie der Funktionen des Kohlenstoff-Atoms
$\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$	$s$
$\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4$	$p_x$
$\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4$	$p_y$
$\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4$	$p_z$

kombinieren. Sind die H-Atome tetraedrisch angeordnet, so repräsentieren unsere vier Kombinationen (wie wir uns anhand von Bild B.40. veranschaulichen) die gleichen Symmetrien wie die 4 Atomzustände  $s, p_x, p_y$  und  $p_z$  des zentralen C-Atoms. Bei der Linearkombination dieser vier C-Funktionen mit den vier H-Kombinationen ergibt sich deshalb eine besonders gute Überlappung. Man kann zeigen, daß alle anderen Anordnungen der H-Atome und alle anderen Kombinationen ihrer Atomfunktionen wesentlich schlechtere Überlappungen ergeben. Die tetraedrische Struktur des  $\text{CH}_4$  resultiert also auch aus der MO-Behandlung.

An diesem Beispiel sehen wir ganz deutlich, daß die Molekülfunktionsfunktionen der MO-Methode überhaupt nichts mehr mit Atombindungen zu tun haben. Es sind Funktionen, die sich auf die Molekel als Ganzes beziehen.

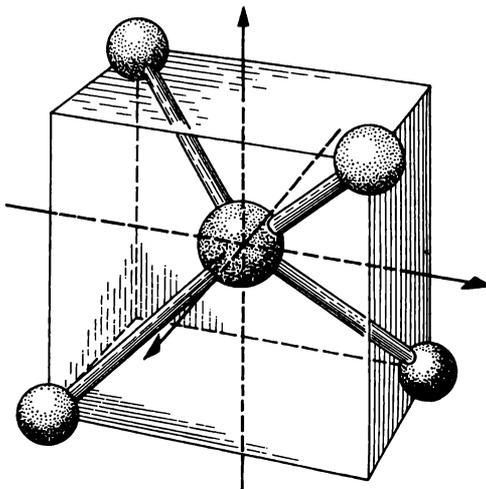


Bild B.40. Zur MO-Behandlung der  $\text{CH}_4$ -Molekel (räumliche Darstellung)

### 6.3.5. Polare Molekeln, Dipolmomente

Bei der MO-Behandlung zweiatomiger Molekeln mit Übergang zur Ionenbindung hatten wir darauf hingewiesen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, je nach der Größe der Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$ , bei einem Kern größer ist als beim anderen. Dies hat zur Folge, daß die Molekeln keine symmetrische Ladungsverteilung besitzen, sondern ein sog. *Dipolmoment* (darunter versteht man das Produkt aus dem Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte und der Ladung:  $\mu = e \cdot l$ ). Bei der Messung von Dipolmomenten müssen wir jedoch beachten, daß zwischen permanenten und induzierten Dipolmomenten zu unterscheiden ist. Wir untersuchen zuerst die induzierte Polarisation: Bringen wir ein Atom oder eine Molekel mit symmetrischer Ladungsverteilung in ein elektrisches Feld  $E$ , so unterliegen Kerne und Elektronen entgegengesetzten Kraftwirkungen. Die Ladungsschwerpunkte rücken auseinander, es entsteht ein Dipol der Größe  $\mu_i = \alpha \cdot E$ .

Den Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  bezeichnet man als Polarisierbarkeit. Sie charakterisiert Größe und „Beweglichkeit“ der Elektronenhülle und wird durch die Schwächung des angelegten elektrischen Feldes, gekennzeichnet durch die Dielektrizitätskonstante (DK)  $\epsilon$ , gemessen. Zwischen  $\epsilon$  und dem mittleren Moment  $\bar{\mu}$  aller Dipole besteht die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Beziehung:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot V = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \bar{\mu} \cdot E$$

( $V$  = Molvolumen).  $P$  bezeichnet man als Molpolarisation. Liegen nur induzierte Dipole vor, so folgt:

$$P = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha.$$

Wird ein Stoff mit Licht durchstrahlt, ergibt sich als Folge der Polarisation die Lichtbrechung. Zwischen  $\varepsilon$  und dem Brechungsindex  $n$  besteht (im Grenzfall unendlich großer Wellenlänge) die MAXWELLSche Beziehung

$$\varepsilon = n^2.$$

Die  $P$  entsprechende Größe nennt man Molrefraktion  $R$ :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha.$$

Man kann also auch durch die Messung von Brechungsquotienten Aufschlüsse über die Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen gewinnen.

Diese induzierte Polarisation liegt immer vor, also auch dann, wenn wir permanente Dipole untersuchen wollen. Bei den letzteren müssen wir jedoch beachten, daß die aus ihnen resultierende makroskopische Polarisation temperaturabhängig ist, da die Ausrichtung der Dipole in einem elektrischen Feld durch die Wärmebewegung gestört wird. Für das mittlere Moment aller permanenten Dipole gilt die Beziehung

$$\bar{\mu}_p = \frac{\mu_p^2}{3kT} \varepsilon.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die CLAUDIUS-MOSOTTISCHE Beziehung ein, erhalten wir nach DEBYE:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V = \frac{4\pi}{3} N_L \left( \alpha + \frac{\mu_p^2}{3kT} \right).$$

Die Molpolarisation von Stoffen mit permanenten Dipolen setzt sich also aus einem temperaturunabhängigen und einem temperaturabhängigen Anteil zusammen.

Benutzen wir als polarisierendes Feld jedoch ein sehr rasch schwingendes Wechselfeld, so können die permanenten Moleküldipole wegen ihrer Trägheit nicht mitkommen. Sie spielen daher bei der Molrefraktion (da Lichtwellen ein sehr rasch schwingendes Wechselfeld darstellen) keine Rolle. Bei Frequenzen etwa unterhalb der Größenordnung  $10^9$  Hz ( $\approx 10-100$  cm, also Dezimeterwellengebiet) „erwacht“ jedoch die „Orientierungspolarisation“. Dieses Erwachen hängt noch von der inneren Reibung des Mediums ab und ist z. B. bei festen Stoffen meist überhaupt nicht zu beobachten. Dipolmomente von Gasmolekeln lassen sich unmittelbar mit Hilfe der DEBYESchen Beziehung bestimmen, indem man die Temperaturabhängigkeit der DK mißt und  $\alpha$  und  $\mu$  graphisch oder numerisch ermittelt. Bei Dipolmessungen gelöster Molekeln (die Gesamtpolarisation einer Lösung setzt sich additiv aus den Polarisationen der Komponenten zusammen) geht man so vor, daß man die induzierte Polarisation refraktometrisch

bestimmt und die Orientierungspolarisation als Differenz zwischen Gesamtpolarisation  $P$  und Molrefraktion  $R$  gewinnt. Als Einheit für Dipolmomente benutzt man ein D (DEBYE) =  $10^{-18}$  elektrostatische cgs-Einheiten. Eine moderne Methode der Dipolmessung ergibt sich aus der Analyse des Einflusses elektrischer Felder auf Mikrowellenspektren.

Tabelle B.13. zeigt die für Halogenwasserstoffe gemessenen Dipolmomente. Außerdem sind die Dipolmomente mit angegeben, die man durch Berechnung erhält [ $er_0$ ]. Man könnte versuchsweise das Verhältnis

$$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{Ionen}}}$$

als Maß für den Übergang kovalente Bindung  $\rightarrow$  Ionenbindung ansehen. Dann wäre z. B. die Bindung (s. Tabelle B.13.) in HF zu 45% „ionisch“, in HCl zu 17%, in HBr zu 12% und in HJ nur noch zu 5%. Man beachte bei diesen Prozentangaben jedoch unbedingt den Hinweis über die Realität mesomerer Zustände.

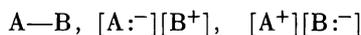
Tabelle B.13.  
Elektrische Dipolmomente und Ionencharakter der  
Halogenwasserstoffe

	[ $r_0$ ]	[ $er_0$ ]	[ $\mu$ ]	[ $\mu/er_0$ ]
HF	0,92 Å	4,42 D	1,98 D	0,45
HCl	1,28	6,07	1,03	0,17
HBr	1,43	6,82	0,79	0,12
HJ	1,62	7,74	0,38	0,05

Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, daß diese Verhältnisangaben recht gut mit anderen Zusammenhängen übereinstimmen. Bei der Ermittlung von Dipolmomenten von mehratomigen Molekeln muß man für vergleichende Berechnungen die Valenzwinkel berücksichtigen. In der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel mit Kernabständen O—H von 1,01 Å und einem Valenzwinkel von  $104^\circ$  liegt der Schwerpunkt der H-Atome um  $1,01 \cdot \cos 52^\circ = 0,62$  Å vom O-Kern entfernt. Der theoretische Wert des Dipolmomentes bei reiner Ionenbindung beträgt also  $2 \cdot 4,80 \cdot 0,62 = 5,95$  D. Der gemessene Wert ist 1,84 D.

### 6.3.6. Elektronegativität, Ionenbindungsanteil

PAULING hat eine weitere sehr nützliche Methode vorgeschlagen, die Polarität von Atombindungen unabhängig von den nicht immer ganz durchsichtigen quantenchemischen Näherungsverfahren einigermaßen quantitativ zu erfassen. Eine polare Atombindung kann ja als einfaches mesomeres System der drei Valenzstrukturen



aufgefaßt werden. Es hat sich gezeigt, daß immer nur eine der beiden ionischen Valenzstrukturen eine Rolle spielt. Nach PAULING kann man die Bindungsenergie

einer vorwiegend kovalenten Bindung A—B recht gut mit dem arithmetischen oder dem geometrischen Mittel der beobachteten Bildungsenergien der Bindungen A—A und B—B gleichsetzen. Die Abweichung von einem solchen Mittelwert kann als Maß für das Vorliegen ionischer Valenzstrukturen angesehen werden, und zwar ergibt sich immer eine Stabilisierung, also eine Erniedrigung der Bindungsenergie, wenn ionische Valenzstrukturen anteilig sind. Sind die Bildungswärmen A—A und B—B nicht sehr verschieden, wird das arithmetische Mittel angewendet, sonst das geometrische Mittel. PAULING hat nun empirisch ermittelt, daß der Energiefehlbetrag (erinnern wir uns, daß wir die Bezeichnung „Resonanzenergie“ nicht gebrauchen wollen!)

$$\Delta_{AB} = W_{A-B} - 1/2 (W_{A-A} + W_{B-B})$$

durch das Quadrat der Differenz zweier für die Atome A und B charakteristischen Größen  $x$ , den sog. „Elektronegativitäten“, ausgedrückt werden kann:

$$\Delta_{AB} = 23 (x_A - x_B)^2.$$

Wird willkürlich einem Element eine bestimmte Elektronegativität zugeordnet (2,5 für C), erhält man die in Tabelle B.14. aufgeführten und in Bild B.41. dargestellten Elektronegativitäten der Elemente. Worauf ist nun die verschiedene Elektronegativität der Elemente, die, wie Bild B.41. zeigt, eine ausgesprochen periodische Eigenschaft ist, zurückzuführen? Nehmen wir die 1. Periode: Vom Li bis F nimmt  $x$  regelmäßig um 0,5 Einheiten zu: Offensichtlich kommt hier die infolge zunehmender Kernladungszahl stärker werdende elektrostatische Anziehung der  $2s$ - bzw.  $2p$ -Valenzelektronen zum Ausdruck. Beim Übergang  $F \rightarrow (Ne) \rightarrow Na$  nimmt die Anziehung sprunghaft ab, da ja die Valenzelektronen nun kernentfernere  $3s$ - bzw.  $3p$ -Valenzelektronen sind. Tatsächlich zeigt die

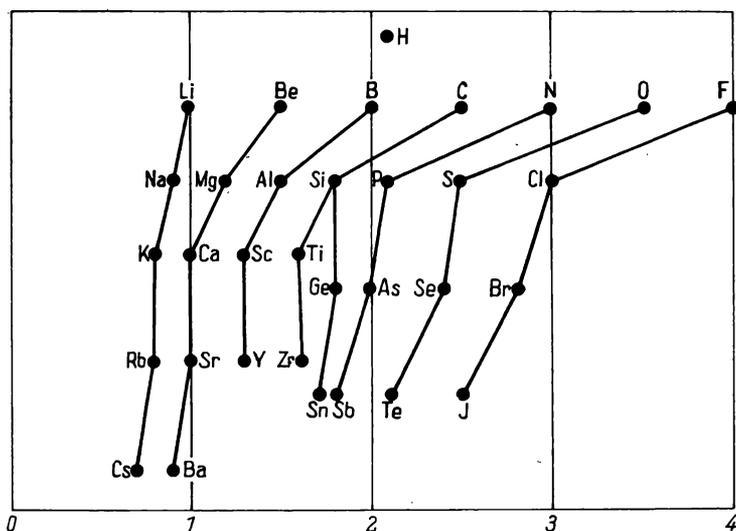


Bild B.41. Periodizität der Elektronegativitäten

Tabelle B.14.  
Elektronegativitäten nach PAULING

Li	1,0	Be	1,5	B	2,0	H	2,1	F	4,0
Na	0,9	Mg	1,2	Al	1,5	C	2,5	O	3,5
K	0,8	Ca	1,0	Sc	1,3	Si	1,8	S	2,5
Rb	0,8	Sr	1,0	Y	1,3	P	2,1	Cl	3,0
Cs	0,7	Ba	0,9	La-Lu	1,1-1,2	Cr	1,6	Br	2,8
Fr	0,7	Ra	0,9	Ac	1,1	V	1,6	Se	2,4
						Ti	1,5	As	2,0
						Zr	1,4	Sb	1,9
						Nb	1,6	Te	2,1
						Ta	1,5	J	2,5
						Hf	1,3	Po	2,0
						W	1,7	Pb	1,8
						Pa	1,5	Bi	1,9
						U	1,3	At	2,2
						Np-No	1,3		
						Fe	1,8		
						Mn	1,5		
						Co	1,8		
						Ni	1,8		
						Cu	1,9		
						Zn	1,6		
						Ga	1,6		
						Ge	1,8		
						As	2,0		
						Sb	1,9		
						Sn	1,8		
						In	1,7		
						Cd	1,7		
						Hg	1,9		
						Tl	1,8		
						Pt	2,2		
						Au	2,4		
						Pd	2,2		
						Rh	2,2		
						Ru	2,2		
						Os	2,2		
						Ir	2,2		
						Pt	2,2		
						Np-No	1,3		

Die Tabellenwerte gelten für die gewöhnlichen Oxydationszahlen. Bei einigen Elementen beobachtet man je nach der Oxydationszahl andere Elektronegativitäten. Einige Beispiele:

$^{+2}$  Fe 1,8;  $^{+3}$  Fe 1,9;  $^{+1}$  Cu 1,9;  $^{+2}$  Cu 2,0;  $^{+2}$  Sn 1,8;  $^{+4}$  Sn 1,9; andere Elemente siehe GORDY, W., und W. J. O. THOMAS, J. chem. Physics 24, 439 (1956).

Elektronegativität auch einen ganz entsprechend periodischen Gang wie ihn die Ionisierungsenergien aufweisen. Nach MULLIKEN ist nun der Mittelwert aus Ionisierungsenergie  $I$  (Energieaufwand für die Reaktion  $X \rightarrow X^+ + e^-$ ) und Elektronenaffinität  $E$  (Energiegewinn der Reaktion  $X + e^- \rightarrow X^-$ ) ein Maß für die Anziehung eines Valenzelektrons im neutralen Atom und damit für die Elektronegativität (s. Tabelle B.15.). Quantenchemische Näherungsverfahren haben

Tabelle B.15.

Vergleich der Elektronegativitäten  $x$  mit den Mittelwerten von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität (25 °C) (nach PAULING)

	Ionisierungsenergie [kcal/mol]	Elektronenaffinität [kcal/mol]	Summe 125	$x$
F	403,3	83,5	3,90	4,0
Cl	300,3	87,3	3,10	3,0
Br	274,6	82,0	2,86	2,8
J	242,2	75,7	2,54	2,5
H	315,0	17,8	2,66	2,1
Li	125,8	0	1,01	1,0
Na	120,0	0	0,96	0,9
K	101,6	0	0,81	0,8
Rb	97,8	0	0,78	0,8
Cs	91,3	0	0,73	0,7

gezeigt, daß man die Gesamtenergie einer Bindung ungefähr als Summe der Abstoßungsenergie  $E_1$  zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen, der Anziehungsenergie  $E_2$  zwischen den Atomrümpfen und den beiden Valenzelektronen sowie der Abstoßungsenergie  $E_3$  zwischen den beiden Valenzelektronen darstellen kann. Die Anteile  $E_2$  und  $E_3$  kann man in einem insgesamt immer bindenden Term  $C$  zusammenfassen. Es bestehen dann für die Bildungsenergien  $W$  einer Bindung folgende Relationen ( $Z$  = effektive Rumpfladung):

$$W_{AA} = \frac{Z_A^2}{r_{AA}} + C_{AA},$$

$$W_{BB} = \frac{Z_B^2}{r_{BB}} + C_{BB},$$

$$W_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + C_{AB}.$$

Wir nehmen an, was auch experimentell näherungsweise verifiziert werden kann, daß  $C_{AB} = 1/2 (C_{AA} + C_{BB})$  sowie

$$r_{AB} = (r_{AA} \cdot r_{BB})^{1/2}$$

gilt.

Es ergibt sich dann folgender Zusammenhang, der genau die Gestalt von PAULINGS Beziehung zwischen Energiefehlbetrag und Elektronegativitäten hat:

$$\Delta_{AB} = W_{AA} - 1/2(W_{AA} + W_{BB}) = 1/2 \left( \frac{Z_A}{r_{AA}^{1/2}} - \frac{Z_B}{r_{BB}^{1/2}} \right)^2.$$

PAULING hat weiterhin folgende Beziehung zwischen  $x$  und dem sog. „Ionenbindungscharakter“ einer Bindung abgeleitet:

$$\text{Ionenbindungscharakter} = 1 - e^{-0,25(x_A - x_B)^2}$$

In Tabelle B.16. und in Bild B.42. ist dieser Zusammenhang zahlenmäßig und graphisch wiedergegeben. Außerdem sind in Bild B.42. die aus den Dipolmomenten

Tabelle B.16.  
Elektronegativitätsdifferenz und Ionencharakter  
von Einfachbindungen

$x_A - x_B$	Ionencharakter [%]	$x_A - x_B$	Ionencharakter [%]
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

berechneten „Ionenbindungsanteile“ für eine Anzahl von Verbindungen eingetragen. Wie wir bereits angekündigt hatten, ergibt sich eine qualitativ recht brauchbare Übereinstimmung (zur Kritik quantitativer Aussagen s. z. B. PREUSS<sup>1</sup>).

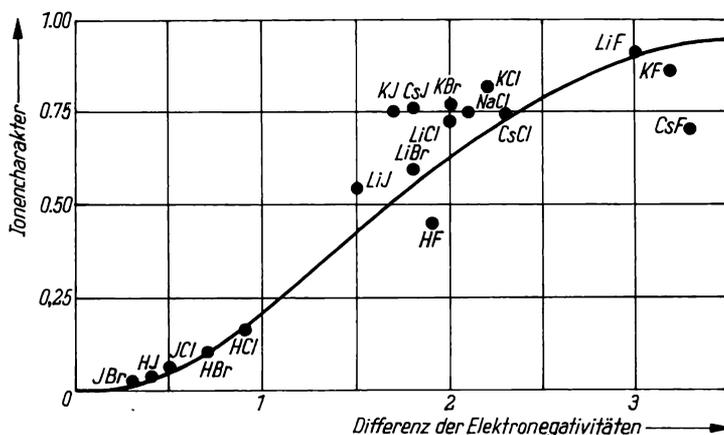


Bild B.42. Zusammenhang zwischen Ionencharakter und Elektronegativitätsdifferenz

<sup>1</sup>) PREUSS, B., Angew. Chem. 77, 666 (1956).

Die PAULINGSchen Elektronegativitäten, die jedoch noch von verschiedenen Molekülparametern abhängen (Hybridisierung, Ladung u. a.), sind ein sehr nützlicher Führer durch die Erscheinungswelt der chemischen Bindung. Man mache sich deshalb so früh wie möglich mit ihnen vertraut.

### 6.3.7. Atom- und Molekülgitter, zwischenmolekulare Kräfte

Bei den Systemen mit kovalenten Bindungen treffen wir Stoffe an, die sich sehr weit den am Anfang beschriebenen „idealen“ Grenzfällen der Materie annähern. Zum Beispiel verhält sich ein aus  $H_2$ -Molekeln bestehendes Gas bei niedrigem Druck und hoher Temperatur weitgehend ideal. Der andere Grenzfall ist in den sog. *Atomgittern* verwirklicht, wie es der Diamant (aber auch andere Verbindungen, z. B. SiC) bildet. In ihm sind die vier  $sp^3$ -hybridisierten Valenzen jedes C-Atoms nur durch C-Atome abgesättigt, und es bildet sich eine regelmäßige Gitterstruktur heraus, bei welcher jedes der C-Atome tetraedrisch von vier anderen C-Atomen umgeben ist. Man kann also den Molekülbegriff hier nicht mehr verwenden, allenfalls kann man sagen, daß ein Diamantkristall eine „Riesenmolekel“ darstellt. Die sehr festen Atombindungen bewirken die große Härte und extreme Schwerflüchtigkeit von Substanzen mit Atomgittern.

Einen Übergang zwischen den regelmäßig gebauten Atomgittern und normalen kovalenten Molekeln (mit Molmassen kleiner als etwa  $10^2$  bis  $10^3$ ) stellen die anorganischen „Makromolekeln“ dar, in denen sehr viele Atome, häufig kettenförmig, durch vorwiegend kovalente Bindungen verbunden sind (Beispiele:  $PNCl_2$ , „anorganischer Kautschuk“, und bestimmte kondensierte Phosphate).

Die meisten Stoffe mit vorwiegend kovalenten Bindungen liegen in einem Aggregatzustand vor, der zwischen den beiden Grenzfällen  $H_2$  und Diamant liegt. Man kann etwa folgende Abstufung vornehmen: Fast ideale Gase (z. B.  $N_2$ ,  $CH_4$ ) — reale Gase (z. B.  $CO_2$ ) — flüssige Stoffe (z. B.  $Br_2$ ,  $H_2O$ ) — Molekül-gitter (z. B.  $J_2$ , Eis). In dieser Reihenfolge nehmen die sog. zwischenmolekularen Kräfte zu und bewirken schließlich die Ausbildung von Molekül- bzw. gegebenenfalls auch von Schichtengittern.

Die zwischen den Molekeln mit abgesättigten Valenzen auftretenden Anziehungskräfte können sehr verschiedener Art sein und sind z. T. noch wenig aufgeklärt. Am einfachsten ist die zwischen Dipol-Molekeln auftretende elektrostatische Dipol-Dipol-Anziehung zu verstehen, die nach einem Kraftgesetz (gültig für zwei auf einer Geraden im Abstand  $r$  liegende Dipole  $\mu_1$  und  $\mu_2$ )

$$k = \frac{6\mu_1\mu_2}{r^4}$$

wirkt. Sie klingt also sehr viel rascher ab als bei zwei Punktladungen. Weniger einfach zu verstehen sind die sog. Dispersionskräfte zwischen den Molekeln, deren quantenmechanische Theorie (LONDON) wir hier nicht darstellen können. Die LONDON-Wechselwirkungsenergie ist proportional  $1/r^6$ . Man faßt die zwischenmolekularen Kräfte auch unter dem Namen „VAN-DER-WAALSsche-Kräfte“ zusammen. Sie führen zur Ausbildung der „Molekülverbindungen“ mit Trennungsenergien bis zu etwa 5 kcal/mol (die Trennungsenergien der sog. „Hauptvalenzen“ liegen dagegen in der Größenordnung von 100 kcal/mol). Nach dem

Physiker VAN DER WAALS ist nämlich eine Zustandsgleichung benannt, die das Verhalten der realen Gase annähernd beschreibt. Sie lautet:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Diese Beziehung weicht von der „idealen“ Gasgleichung  $p \cdot V = RT$  durch die Korrekturglieder  $a/V^2$  und  $b$  ab. Die Korrektur  $a/V^2$  ist auf die VAN-DER-WAALSsche Anziehung zwischen den Molekeln zurückzuführen. Diese Anziehung wirkt wie ein „Binnendruck“ (der zum äußeren Druck hinzugerechnet werden muß), und zwar um so stärker, je kleiner das Volumen  $V$ , also je kleiner die Molekül-abstände sind. Die Volumenkorrektur  $b$  trägt der Tatsache Rechnung, daß die Molekeln nicht punktförmig sind, wie es die kinetische Theorie postuliert, sondern ein bestimmtes Volumen  $v$  ausfüllen. Die Theorie zeigt, daß  $b \approx 4V$  gilt. Die VAN-DER-WAALSSchen Kräfte sind für viele Eigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern von großer Bedeutung (Adsorptionsschichten, Chemisorption, Micellbildung, Kolloide).

Einen besonderen Fall intermolekularer Wechselwirkung, der für die Chemie von großer Bedeutung ist, stellt die H-Brückenbindung dar (Trennungenergie in der Regel etwa 5 bis 10 kcal/mol). Sie liegt vor allem in Verbindungen mit OH-Gruppen vor und beruht auf der Tatsache, daß ein Energiegewinn erzielt wird, wenn ein Proton (ähnlich wie ein Elektron) zwei (hier möglichst großen) Atomhüllen angehören kann. So lagern sich z. B. zwei Essigsäuremolekeln folgendermaßen zusammen:

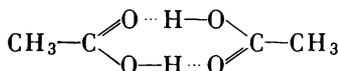
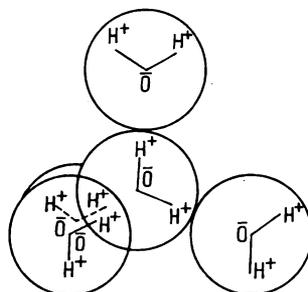


Bild B.43. Tetramere Struktur des Wassers



Ähnliche Assoziate bilden auch HF, Alkohole und vor allem  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei letzterem entsteht durch H-Brückenbildung eine charakteristische Struktur (s. Bild B.43.)

## 6.4. Ionen in Gitterstrukturen

In der chemischen Praxis, insbesondere beim analytischen Arbeiten, hat man es sehr häufig mit dem Ionenzustand der Stoffe zu tun. Allerdings liegen in den allerseltensten Fällen freie Ionen vor, wie sie uns bei unserer Einführung in die atomistische Struktur der Materie begegnet sind. Man kann zwei wichtige Fälle unterscheiden:

1. Die regelmäßige Zusammenlagerung von Anionen und Kationen zu Kristallgittern, die im wesentlichen durch geometrische Faktoren bestimmt wird („idealer“ Ionenkristall): Chemische Bindung als rein elektrostatische Erscheinung.

2. Die Umhüllung von Ionen durch „Liganden“ (Ionen, Dipolmolekeln u. dgl.) zu isolierten „Koordinationspolyedern“, wobei unter Umständen die Bindung zu den Liganden teilweise oder auch überwiegend kovalenten Charakter annehmen kann. Mit solchen Koordinationssystemen haben wir es bei den Komplexionen und Komplexverbindungen zu tun, aber auch immer dann, wenn Ionen in gelöster Form vorliegen („solvatisierte“ Ionen), also speziell bei den wäßrigen Lösungen der analytischen Praxis.

In diesem Kapitel behandeln wir im wesentlichen den Fall 1, einschließlich der Übergangsformen zu Gittersystemen, bei denen Koordinationspolyeder als mehr oder weniger isolierte Gitterbestandteile auftreten. Dabei treffen wir auch Übergänge zu den schon behandelten Atom- und Molekülgittern an. Der Fall 2 ist Gegenstand von Kapitel B.6.5., aber auch – wenn wir vor allem an Ionen in Lösungen denken – der gesamten physikalischen Chemie der Elektrolyte, deren thermodynamische und kinetische Gesetzmäßigkeiten in Kapitel C.III. behandelt werden.

#### 6.4.1. Kristallstrukturanalyse

Zuerst sollen die experimentellen Grundlagen der Ermittlung von Gitterstrukturen erläutert werden. Wir haben einige Gittertypen, die „dichtesten Kugelpackungen“, schon in Kapitel B.1. kennengelernt (sie werden uns bei der Behandlung der Metallbindung (Kap. B.6.6.) noch einmal beschäftigen). Zur

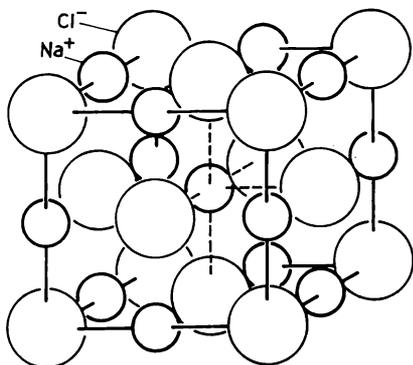


Bild B.44. NaCl-Elementarzelle

Charakterisierung von Gittern müssen wir uns noch folgendes merken: Infolge der Periodizität des Gitteraufbaus gibt es für jedes Gitter einen kleinsten Bestandteil, die *Elementarzelle*, aus der man sich das vollständige Gitter durch periodischen Aufbau in allen Richtungen aufgebaut denken kann. Bild B.44. zeigt die Elementarzelle des kubischen NaCl-Kristalls. Dieses Gitter entsteht durch Verschachtelung der beiden kubisch-flächenzentrierten Gitter, die die Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen für sich bilden.

Führt man ein Koordinatensystem ein, dessen Achsenrichtungen parallel zu den Kristallkanten liegen, so kann man jede Kristallfläche durch die Angabe der von

der betreffenden Fläche auf den Koordinatenachsen abgeschnittenen Stücke kennzeichnen. Man benutzt nicht die Achsenabschnittslängen selbst, sondern ihre Kehrwerte, die in kleinsten ganzen Zahlen ausgedrückt werden. Diese Zahlen nennt man *MILLERSche Indices*. Zum Beispiel besitzt die (123)-Fläche<sup>1)</sup> die Achsenabschnitte 1, 1/2, 1/3. Die (100)-Fläche ist eine zur *yz*-Ebene parallele, in der *x*-Richtung um eine „Gitterkonstante“ verschobene Kristallfläche, während die (110)-Fläche durch die vordere rechte und die hintere linke Würfecke des Bildes B.44. geht und zur *z*-Achse parallel ist.

<sup>1)</sup> lies: „eins-zwei-drei“.

Zur Kristallstrukturanalyse wird der Umstand benutzt, daß ein den Kristall durchdringender Röntgenstrahl (Wellenlänge  $\lambda$ ) immer dann an den von Gitteratomen bzw. -ionen besetzten inneren Netzebenen des Kristalls unter dem Winkel  $\alpha$  reflektiert wird, wenn die Beziehung gilt (BRAGG):

$$2d \sin \alpha = n \cdot \lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

( $d$  = Abstand der den betreffenden Reflex verursachenden Netzebenen, siehe Bild B.45.). Es gibt Verfahren, die mit monochromatischer Röntgenstrahlung

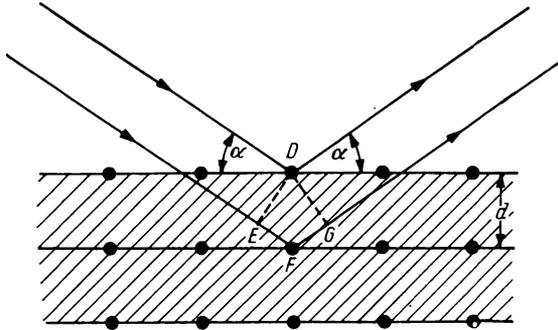


Bild B.45. Zur Ableitung von  $2d \sin \alpha = n \cdot \lambda$

arbeiten, während andere kontinuierliche Röntgenstrahlung benutzen. Die ersten Diagramme erhielt M. v. LAUE (mit FRIEDRICH und KNIPPING) an einem Einkristall mit kontinuierlicher Strahlung. Die Reflexe einer LAUE-Aufnahme gehören zu verschiedenen Netzebenen und verschiedenen Wellenlängen, so daß die Auswertung

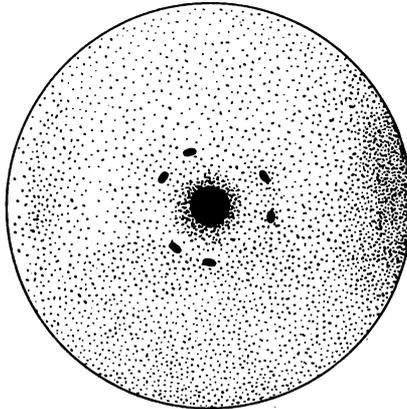


Bild B.46. LAUE-Aufnahme eines Kristalls mit dreizähliger Symmetrie

ziemlich schwierig ist. Allerdings erkennt man hier sofort die auf die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls bezogene Symmetrie des Kristalls (in Bild B.46. z. B. dreizählige Symmetrie). Die „Indizierung“ von Kristallebenen gelingt nur,

wenn man mehrere Aufnahmen mit Einfallsrichtungen parallel zu den verschiedenen Kristallachsen macht und durch eine Aufnahme mit monochromatischer Wellenlänge einen Netzebenenabstand absolut bestimmt. Eine sehr gebräuchliche Methode ist von DEBYE und SCHERRER ausgearbeitet worden. Sie benutzt monochromatische Strahlung und benötigt keine Einkristalle, sondern kann auch mit Kristallpulver durchgeführt werden. Ihr Prinzip zeigt Bild B.47.

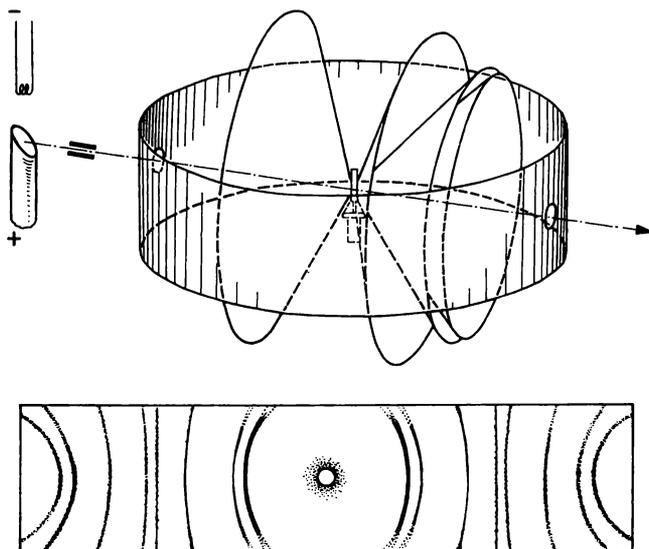


Bild B.47. Zum DEBYE-SCHERRER-Verfahren

Da in der Probe Mikrokristalle in allen möglichen Orientierungen vorliegen, findet man auf dem kreisförmig angeordneten Film zahlreiche scharfe Reflexlinien, aus denen man die Streuwinkel  $\alpha$  und damit die Netzebenenabstände errechnen kann. Auf weitere verfeinerte Verfahren der Röntgenstrukturanalyse sei hier nicht eingegangen.

Eine weitere sehr wichtige Information über die Bindungsverhältnisse in Kristallen kann man durch eine sog. FOURIER-Analyse der Streuung von Röntgenstrahlen durch die Elektronen im Kristallgitter gewinnen. Da auch die Elektronendichte im Kristall periodisch ist, gewinnt man Elektronendichtediagramme, bei denen die Orte gleicher Elektronendichte durch Linien dargestellt werden, ähnlich wie die Orte gleicher Höhe durch Höhenlinien auf einer Landkarte. Solche mit dieser von BRILL, GRIMM und PETERS ausgearbeiteten Methode gewonnenen Diagramme zeigen die Bilder B.60. und B.61., die erst auf Seite 153 wiedergegeben werden (im Zusammenhang mit einer abschließenden Diskussion der Bindungsverhältnisse in Festkörpern).

Neben den röntgenographischen Verfahren ist auch noch die Elektronen- und Neutronenbeugung zu erwähnen. Auf elektronographischem Weg lassen sich jedoch nur dünne Kristallschichten untersuchen, da Elektronen sehr viel stärker

als Röntgenstrahlen durch die Stoffe absorbiert werden. Mit Neutronen kann man jedoch noch verhältnismäßig dicke Metallschichten untersuchen. Die Neutronen werden durch die Kerne gestreut, wobei die Streuung nicht von der Ladung abhängt, sondern vor allem vom Kernspin. Deshalb können verschiedene Isotope eines Elements Neutronen ganz verschieden streuen. H- und D-Kerne streuen Neutronen nur wenig schwächer als schwere Elemente. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, auch die Lage von H-Atomen im Kristall zu bestimmen, was mit Röntgenstrahlen nicht ohne weiteres gelingt.

### 6.4.2. Gitterenergie

Wir wollen nun die energetischen Verhältnisse bei der Ionenbindung untersuchen. Die Wechselwirkungsenergie eines Kations und eines Anions (Ladung  $Z$ , Abstand  $r$ ) beträgt

$$E = \frac{-Z^2 e^2}{r}$$

und hängt in der in Bild B.48. dargestellten Weise von  $r$  ab (Kurve  $e$ ). Wird  $r$  kleiner, so muß schließlich die Abstoßungswirkung berücksichtigt werden, die durch die Durchdringung der Elektronenhüllen verursacht wird. Diese Abstoßung nimmt sehr schnell zu, sie wird etwa durch

$$\frac{a}{r^n} \quad \text{mit } n \gg 1$$

wiedergegeben (Kurve  $a$  in Bild B.48.). Die Gesamtenergie

$$E = \frac{-Z^2 e^2}{r} + \frac{a}{r^n}$$

ergibt die in Bild B.48. gestrichelte Kurve. Den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  erhält man durch Nullsetzen der Ableitung von  $E$  nach  $r$ :

$$r = \left( \frac{na}{Z^2 e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

Damit gewinnen wir auch die Konstante  $a$ :

$$a = Z^2 e^2 \frac{r^{n-1}}{n}.$$

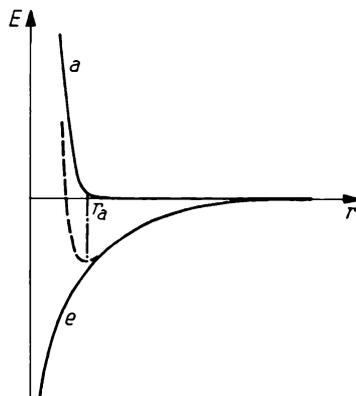


Bild B.48. Wechselwirkungsenergie zwischen Kation und Anion

Die Wechselwirkungsenergie beträgt im Gleichgewichtsabstand also

$$E = \frac{-Z^2 e^2}{r} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

$n$  ist meist  $\geq 9$ . Wir können näherungsweise  $n = \infty$  setzen, also in Bild B.48. Kurve  $a$  durch einen senkrechten Anstieg ersetzen. Das bedeutet natürlich, daß

sich die Ionen wie starre Kugeln verhalten und ihr Abstand nie kleiner als die Summe ihrer Radien sein kann. Tatsächlich hat man experimentell zeigen können, daß u. a. auch in verschiedenen Verbindungen die Ionen konstante Radien besitzen. Die Tabelle B.17. gibt einen Überblick über die Radien einer Reihe Ionen.

Tabelle B.17.  
Ionenradien

H <sup>-</sup> 1,54		Li <sup>+</sup> 0,68	Be <sup>2+</sup> 0,30	
O <sup>2-</sup> 1,45	F <sup>-</sup> 1,33	Na <sup>+</sup> 0,98	Mg <sup>2+</sup> 0,65	Al <sup>3+</sup> 0,45
S <sup>2+</sup> 1,90	Cl <sup>-</sup> 1,81	K <sup>+</sup> 1,33	Ca <sup>2+</sup> 0,94	Sc <sup>3+</sup> 0,68
Se <sup>2-</sup> 2,02	Br <sup>-</sup> 1,96	Rb <sup>+</sup> 1,48	Sr <sup>2+</sup> 1,10	Y <sup>3+</sup> 0,90
Te <sup>2-</sup> 2,22	J <sup>-</sup> 2,19	Cs <sup>+</sup> 1,67	Ba <sup>2+</sup> 1,29	La <sup>3+</sup> 1,04

Die Bindungsenergie eines Ionenkristalls erhalten wir, wenn wir die Wechselwirkungsenergien aller Ionenpaare zusammenfassen (mit  $n = \infty$ ). Es gilt für diese Summierung:

$$E_0 = \sum_{i>j} \sum \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij,0}}$$

( $Z_i$  Ladungszahl des  $i$ -ten Ions,  $Z_j$  Ladungszahl des  $j$ -ten Ions,  $r_{ij}$  = Abstand des  $i$ -ten und  $j$ -ten Ions im Kristall.) Die  $r_{ij}$  sind dem Abstand  $r_0$  zweier benachbarter Ionen proportional (die  $r_{ij}$  ändern sich nämlich alle in gleicher Weise, wenn der Kristall durch Vergrößerung in einen im geometrischen Sinne ähnlichen Kristall übergeführt wird), es ist  $r_{ij} = C_{ij} \cdot r_0$ . Die Summe

$$E_0 = \frac{e^2}{r_0} \sum_{i>j} \sum \frac{Z_i Z_j}{C_{ij}} = \frac{e^2}{r_0} \Phi$$

ist sicher proportional dem Quadrat der kleinsten vorkommenden Ladungszahl  $Z$  sowie der LOSCHMIDTSchen Zahl  $N_L$  (bei Vorliegen eines Mols „Kristall“ =  $6,023 \cdot 10^{23}$  Formeleinheiten). Es gilt also

$$\Phi = -AN_L Z^2.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $A$  ist vom Gittertyp abhängig und wird als MADELUNGSche Zahl bezeichnet. Ihre Ermittlung ist mathematisch nicht einfach. Tabelle B.18. zeigt die MADELUNGSchen Zahlen für wichtige Gittertypen der stöchiometrischen Zusammensetzungen  $[AB]$ ,  $[AB_2]$  und  $[A_2B_3]$ . Mit Hilfe der MADELUNGSchen Zahlen ergibt sich also für die Gitterenergie  $E$  folgender Ausdruck:

$$-E = AN_L Z^2 \frac{e^2}{r_0}.$$

BORN hat gezeigt, wie man diese theoretisch ermittelte Gitterenergie mit experimentellen Daten in Beziehung setzen kann. Bild B.49. zeigt den sog. BORNschen Kreisprozeß: Man kann ein Mol eines NaCl-Kristalls einmal so bilden, wie wir es eben durchgeführt haben, wobei also durch die Zusammenlagerung eines

Tabelle B.18.  
MADELUNG-Konstanten

Gittertyp	$A_{R_0}$
Natriumchlorid, $M^+X^-$	1,74756
Cäsiumchlorid, $M^+X^-$	1,76267
Zinkblende, $M^+X^-$	1,63806
Wurtzit, $M^+X^-$	1,64132
Fluorit, $M^{2+}X_2^-$	5,03878
Cuprit, $M_2^+X^{2-}$	4,11552
Rutil, $M^{2+}X_2^-$	4,816
Anatas, $M^{2+}X_2^-$	4,800
CdJ <sub>2</sub> , $M^{2+}X_2^-$	4,71
Quarz, $M^{2+}X_2^-$	4,4394
Korund, $M_2^{3+}X_3^{2-}$	25,0312

Mols  $Cl^-$  und eines Mols  $Na^+$  die Gitterenergie frei wird. Andererseits kann man in Gedanken unter Aufwendung der Elektronenaffinität  $E$  und Freigabe der Ionisierungsenergie  $I$  die freien Ionen in ein Mol freier neutraler Atome überführen, sodann die Na-Atome unter Freigabe der Sublimationsenergie  $L$  in Na-Metall und die Cl-Atome unter Freigabe der halben Dissoziationsenergie  $D/2$

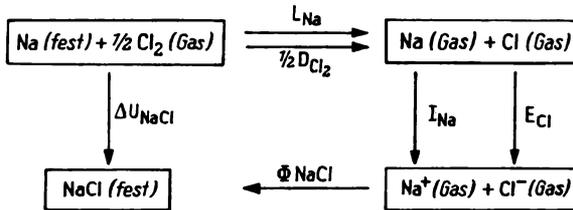


Bild B.49. Zum BORN-HABER-Kreisprozeß

in  $1/2$  Mol  $Cl_2$ -Gas verwandeln und schließlich aus Metall und  $Cl_2$  unter Freigabe der Bildungswärme  $\Delta U$  ein Mol festes NaCl bilden. Auf Grund des Energieerhaltungssatzes gilt also

$$\Phi - \Delta U - L - 1/2 D - J + E = 0.$$

Tabelle B.19. stellt die theoretisch berechneten und die auf Grund des Kreisprozesses aus experimentellen Daten ermittelten Gitterenergien einiger Alkali-

halogenidkristalle gegenüber. Die so berechneten Gitterenergien beziehen sich auf allseitig gebundene Bausteine, sie geben den Energiebetrag an, der beim Einbau eines Mols Bausteine in das *Innere* eines Kristalls frei würde. Das Wachsen eines Kristalls in Lösung, aus der Schmelze oder aus der Dampfphase erfolgt jedoch durch Anlagerung an die Kristalloberfläche. Die dabei freiwerdende Anlagerungsenergie ist also immer kleiner als die Gitterenergie und nach KOSSEL vom Anlagerungsort abhängig. Sie ist maximal beim sog. regulären Anbau, also bei Anlagerung an eine Atomreihe in einer noch unvollständigen Gitterebene. Eine isolierte Anlagerung irgendwo auf einer fertigen Ebene würde z. B. beim NaCl, da sie hier nur von einer der sechs Würfelflächen her erfolgt, nur 7,6% der maximalen Bindungsenergie ergeben. Im thermischen Gleichgewicht werden immer die energetisch günstigsten Anlagerungsmöglichkeiten bevorzugt. Deshalb wachsen Kristalle im allgemeinen regelmäßig.

Tabelle B.19.  
Gitterenergien einiger  
Alkalihalogenidkristalle [cal/mol]

	exp. Werte	theor. Werte
NaCl	183	182
NaBr	170	171
NaJ	159	158
KCl	165	162
KBr	154	155
KJ	144	144
RbCl	161	155
RbBr	151	148
RbJ	141	138

### 6.4.3. Ionenradien und Gittertypen

Wir wollen jetzt die Frage beantworten: Warum kristallisiert eine bestimmte Ionenverbindung in einem bestimmten Gitter? Die Antwort scheint recht einfach. Diejenige Gitterform sollte am stabilsten sein, die am energieärmsten ist, d. h. also diejenige Gitterform mit der größten MADELUNGSchen Zahl. Tabelle B.18. zeigt, daß Ionenverbindungen der stöchiometrischen Zusammensetzung [AB] immer im CsCl-Gitter kristallisieren sollten. Das ist aber nicht der Fall, wir kennen ja bereits das NaCl-Gitter, dessen MADELUNGSche Zahl kleiner ist als die des CsCl-Gitters. Andere binäre Verbindungen kristallisieren in Gittern mit noch niedrigeren MADELUNG-Zahlen (z. B. im Wurtzit-(Zinkblende-)Gitter). Wir haben einen wichtigen Punkt außer acht gelassen. Betrachten wir Bild B.50.: Lassen wir im CsCl-Gitter bei festem Anionenradius  $r_-$  den Kationenradius  $r_+$  kleiner werden, berühren sich schließlich die Anionen. Dies ist der Fall, wenn gilt:

$$\sqrt{3}r^- = r_+ + r_-, \quad \text{also} \quad \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

Bei einem kleineren Radienverhältnis kristallisiert also die Verbindung in dem nächststabileren Gitter, dem NaCl-Gitter. Wird das Radienverhältnis noch kleiner und sinkt unter den kritischen Wert

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0,414,$$

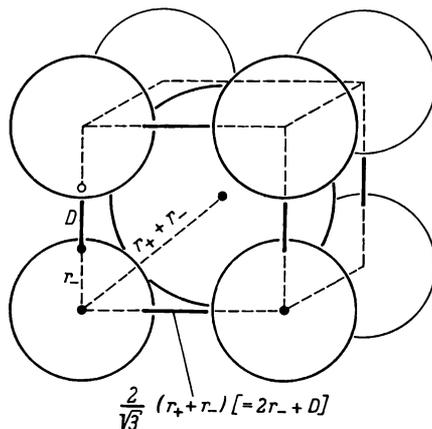


Bild B.50. CsCl-Gitter

so kristallisiert die Verbindung im Wurtzit-Gitter. Wir sehen also, daß die Ionenradien für den Gittertyp von entscheidender Bedeutung sind. In Tabelle B.20. finden wir noch zwei Gitter-Alternativen für Verbindungen der Zusammensetzung  $[AB_2]$ : Das Rutil- und das Fluorit-Gitter (kritisches Radienverhältnis 0,732).

Tabelle B.20.  
Radienverhältnisse  
(Rutil- und Fluorit-Gitter)

Rutil-Gitter	$r_+/r_-$	Fluorit-Gitter	$r_+/r_-$
MgF <sub>2</sub>	0,60	CaF <sub>2</sub>	0,87
ZnF <sub>2</sub>	0,65	SrF <sub>2</sub>	0,97
TiO <sub>2</sub>	0,55	BaF <sub>2</sub>	1,12
GeO <sub>2</sub>	0,43	CdF <sub>2</sub>	0,84
SnO <sub>2</sub>	0,55	HgF <sub>2</sub>	0,92
PbO <sub>2</sub>	0,60	SrCl <sub>2</sub>	0,73

#### 6.4.4. Übergänge zu anderen Arten der Kristallbindung

Für die Abweichungen vom Ionengitter-Idealtyp sind vor allem die Faktoren Polarisierbarkeit, Umhüllungsgrad und Elektronegativitätsdifferenz maßgebend.

Erinnern wir uns an unsere Ausführungen über induzierte Dipole (S. 115) und betrachten wir Tab. B. 17, so verstehen wir, daß u. a. Anionen stärker polarisierbar sind als Kationen. Besonders wenn ein kleines, mehrfach geladenes Kation mit einem großen Anion, wie  $J^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , in Wechselwirkung tritt, geht die Ionenbindung teilweise in Atombindung über. Deshalb sind z. B. Oxide und Sulfide der Schwermetalle vom Idealfall der Ionenbindung weit entfernt. Außerdem muß man noch folgendes beachten: Wollen wir uns die gasförmigen Molekeln  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $SiCl_4$  aus Ionen zusammengesetzt vorstellen, so wird in dieser Reihenfolge die Umhüllung und damit Ladungsabschirmung des zentralen Kations zunehmen. Bei der Kondensation zur Flüssigkeit oder zum Kristallverband wird deshalb in dieser Reihenfolge die Tendenz zunehmen, den Koordinationspolyeder als Gitterbaustein anzutreffen: Übergang zum Molekülgitter, das weniger fest ist und einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, weil zwischen den Gitterbausteinen nur die schwachen VAN-DER-WAALSSchen Kräfte wirken. Außerdem ergibt sich auch ein großer Unterschied in der Leitfähigkeit. Der Umhüllungsgrad hängt natürlich auch hier vom Radienverhältnis ab: Zum Beispiel können drei  $Cl^-$ -Ionen  $B^{3+}$  und  $Al^{3+}$  noch umhüllen, aber nicht mehr das größere  $La^{3+}$ . Andererseits können drei  $F^-$ -Ionen  $Al^{3+}$  nicht mehr umhüllen:  $AlF_3$  hat im Gegensatz zu  $AlCl_3$  Salzcharakter. Die Tabellen B.21. und B.22. zeigen, wie verschiedene physikalische Eigenschaften diese Verhältnisse wiedergeben.

Tabelle B.21.

Schmelz- und Siede- bzw. Sublimationstemperaturen einiger Halogenide [°C]  
(Siedetemperaturen in Klammern)

	F	Cl	Br	J
$MgX_2$	1266 (2260)	716 (1418)	700 (?)	650 (?)
$AlX_3$	(1291)	193 (180)	97 (255)	191 (384)
$SiX_4$	-90 (-95)	-69 (57)	5 (155)	120 (290)

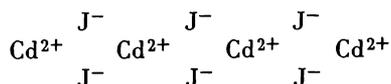
Tabelle B.22.

Äquivalentleitvermögen der Chloride beim Schmelzpunkt

LiCl	166	BeCl <sub>2</sub>	0,086	BCl <sub>3</sub>	0	CCl <sub>4</sub>	0
NaCl	133,5	MgCl <sub>2</sub>	28,8	AlCl <sub>3</sub>	15 · 10 <sup>-6</sup>	SiCl <sub>4</sub>	0
KCl	103,5	CaCl <sub>2</sub>	51,9	ScCl <sub>3</sub>	15	TiCl <sub>4</sub>	0
RbCl	78,2	SrCl <sub>2</sub>	55,7	YCl <sub>3</sub>	9,5	ZrCl <sub>4</sub>	?
CsCl	66,7	BaCl <sub>2</sub>	64,6	LaCl <sub>3</sub>	29,0	HfCl <sub>4</sub>	?
—	—	—	—	—	—	ThCl <sub>4</sub>	16

Bei solchen Übergängen zwischen Ionen- und Molekülgittern können Schichtengitter auftreten. Zum Beispiel ist die Umhüllung von  $Cd^{2+}$  durch  $J^-$ -Ionen zu klein, um ein Molekülgitter zu bilden, andererseits sind die  $J^-$ -Ionen zu leicht

polarisierbar, um eine dreidimensionale Ionenkoordination zuzulassen. Es resultiert schließlich eine zweidimensionale Koordination folgender Schichten:



Der Zusammenhalt der Schichten wird durch schwache VAN-DER-WAALSSCHE Kräfte bewirkt. Solche Kristalle sind daher leicht spaltbar.

Eine zusammenfassende Übersicht über alle in Festkörpern auftretenden Bindungsarten wollen wir uns erst verschaffen, wenn wir auch die metallische Bindung kennengelernt haben.

## 6.5. Ionen in Ligandenfeldern

Wir wenden uns jetzt solchen Koordinationssystemen zu, die wir soeben bei speziellen Gittertypen als Gitterbausteine kennengelernt und die auch immer dann vorliegen, wenn wir Ionen in Lösungen untersuchen (Ionensolvate). Außerdem bilden sie in den sog. *Komplexverbindungen* ein ungemein mannigfaltiges Erscheinungsbild mit wechselnden Bindungsarten und Strukturen, das der theoretischen und praktischen Seite der Chemie immer neue Anregungen vermittelt (Ligandenfeldtheorie, Komplexometrie). Um etwas Ordnung in die bunte Erscheinungswelt der Komplexe, Solvate, Komplexionen usw. zu bringen, wollen wir uns an dieser Stelle mit einem sehr wichtigen Aspekt der Molekülstruktur vertraut machen: der Symmetrie.

### 6.5.1. Symmetrien

Bei allen Symmetriebetrachtungen fassen wir eine Molekel oder ein Koordinationssystem als ein Gerüst punktförmiger Atome auf. Wir nennen nun alle Umgruppierungen der Punkte, bei denen das Gerüst in sich selbst übergeführt wird, also gleichartige Atome immer gleiche Stellen einnehmen, Symmetrieoperationen. Eine solche Operation ist z. B. die Spiegelung  $\sigma$  an den zwei Symmetrieebenen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel (s. Bild B.51.). Die eine dieser Ebenen ist die der Molekel selbst, die andere steht senkrecht auf ihr und enthält die Winkelhalbierende HOH. Symmetrieebenen werden mit  $\sigma$  bezeichnet. Außerdem besitzt  $\text{H}_2\text{O}$  noch eine Symmetrieachse zweiter Ordnung. Die Ordnung  $n$  bedeutet, daß eine Drehung um die Symmetrieachse um die Winkel

$$\frac{360^\circ}{n}, \quad \frac{360^\circ \cdot 2}{n}, \quad \frac{360^\circ(n-1)}{n}$$

nur gleichartige Atome miteinander vertauscht. Eine Symmetrieachse  $n$ -ter Ordnung bezeichnet man mit  $C_n$ .

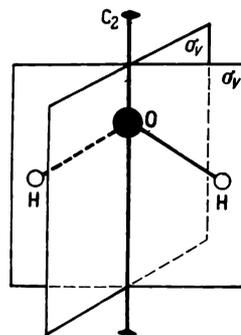


Bild B.51.  
Symmetrieelemente  
der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel

Man faßt diese Symmetrieeoperationen des  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Symmetriegruppe zusammen, die mit  $C_{2v}$  bezeichnet wird. Das  $v$  bedeutet, daß die Symmetrieebenen vertikal zur Achse  $C_2$  ausgerichtet sind. Faßt man das In-Ruhe-Lassen eines Systems auch als eine Symmetrieeoperation, die sog. identische Operation  $E$ , auf, so enthält die Symmetriegruppe des  $\text{H}_2\text{O}$  folgende Symmetrieeoperationen:

$$E, C, \sigma_1, \sigma_2.$$

Für die Elemente einer Gruppe gilt (man überzeuge sich davon!): Das Hintereinanderausführen mehrerer Symmetrieeoperationen der Gruppe ist immer identisch mit einer Symmetrieeoperation dieser Gruppe. Diese Eigenschaft ist (abstrakter formuliert) ein Charakteristikum der in vielen Bereichen der Physik und Chemie außerordentlich wichtigen mathematisch definierten „Gruppen“. Die Gruppentheorie ist ein wichtiges Hilfsmittel der Chemie geworden.

Noch einige Beispiele:  $\text{NH}_3$  hat eine Achse  $C_3$ , die längs der Höhe der gleichseitigen Pyramide verläuft. Symmetrieeoperationen sind Drehungen um  $360^\circ:3 = 120^\circ$  und um  $360^\circ \cdot 2:3 = 240^\circ$ . Entlang jeder  $\text{NH}$ -Bindung und der Achse  $C_3$  verläuft je eine Symmetrieebene  $\sigma_v$ . Benzol besitzt eine Achse  $C_6$  und eine Symmetrieebene  $\sigma_h$  ( $h$  bedeutet, daß diese Symmetrieebene horizontal, also senkrecht zur Achse liegt), die die Fläche des Benzols selbst bildet. Man überzeuge sich, daß es außerdem noch folgende Symmetrieelemente gibt: sechs Achsen zweiter Ordnung, die in der Molekülebene liegen und sechs Symmetrieebenen senkrecht zu  $\sigma_h$ . Außerdem besitzt Benzol ein Symmetriezentrum. Dies ist ein Punkt, in dem die Spiegelung aller Punkte des Systems (auch *Inversion* genannt) möglich ist.  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  haben kein Symmetriezentrum (Bezeichnung  $i$ ).

In Molekeln kommen folgende Ordnungen von Symmetrieachsen vor: 2, 3, 4, 5, 6. Außerdem ist noch die Ordnung  $\infty$  möglich, nämlich dann, wenn beliebige Drehungen um die Achse möglich sind, was nur bei linearen Molekeln der Fall ist:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  usw.. Eine zusammenfassende Übersicht geben Tabelle B.23. und Bild B.52.

Die Symmetrie einer Molekel oder einer Ligandenanordnung ist für die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung des betreffenden Systems von großer Bedeutung, da die potentielle Energie  $U$  durch die Symmetrie bestimmt wird. Durch Symmetrieüberlegungen kann man sich Lösungsverfahren der SCHRÖDINGER-Gleichung häufig sehr vereinfachen und bei der Abschätzung der Reihenfolge der Energieeigenwerte manchmal auch qualitative Schlüsse ziehen, wie wir es auf Seite 143 bei der Aufspaltung entarteter  $d$ -Zustände in Ligandenfeldern machen werden.

Das Auftreten bestimmter Symmetrien in Molekeln ist von uns bereits auf Grund der Elektronenpaar-Methode der kovalenten Bindung (Hybridisierung) (s. S. 109) erklärt worden. Man kann aber auch aus rein elektrostatisch-geometrischen Erwägungen zu bestimmten Symmetrien von Koordinationssystemen gelangen, sofern man vom reinen Ionenmodell ausgeht: Wir betrachten z. B. Koordinationspolyeder der allgemeinen Formel  $A^{n+}B_p^-$ , in denen also ein  $n$ -fach geladenes Zentralion von  $p$  einfach geladenen Ionen als Liganden umgeben ist. Die potentielle Energie  $U$  dieser Komplexe setzt sich dann aus einzelnen COULOMBschen Wechselwirkungsgliedern von Ionenpaaren zusammen. Der Betrag der negativen (bindenden) Glieder ist um so größer, je kleiner der Abstand der Liganden vom Zentralion ist. Er beträgt mindestens  $r_n + r$  ( $r_n =$  Radius des Zentral-

Tabelle B.23.  
Symmetriegruppen der Molekeln

Bezeichnung der Gruppe	Symmetrieelemente	Beispiele für Molekeln und Strukturen
$C_1$	Achse erster Ordnung, bedeutet Fehlen jeglicher Symmetrie	Sekundärer Butylalkohol $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ Asymmetrisches Tetraeder
$i$ oder $C_i$	Symmetriezentrum $i \equiv S_2$	Mesoweinsäure
$C_2$	Symmetrieachse zweiter Ordnung $C_2$	Wasserstoffperoxid, $\text{H}_2\text{O}_2$
$C_s$	Symmetrieebene $\sigma$	$\text{HOCl}$ , nichtlineare Molekel
$C_{2h}$	Achse $C_2$ , eine horizontale, senkrecht zur Achse stehende Ebene $\sigma_h$ , Symmetriezentrum $i$	Trans-Dichloräthylen, ebene Molekel
$D_2 \equiv V$	Drei senkrecht zueinander stehende Achsen $C_2$	Teilweise gedrehte Form des Äthens
$C_{2v}$	Achse $C_2$ und zwei Ebenen $\sigma_v$ , entlang der Achse verlaufend	$\text{H}_2\text{O}$ , Phosgen $\text{COCl}_2$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , cis-Dichloräthylen
$D_{2h} = V_h$	Drei senkrecht aufeinander stehende Ebenen $\sigma$ , die sich in drei Achsen zweiter Ordnung $C_2$ schneiden, Symmetriezentrum $i$	Äthylen $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ Tetrachloräthylen, ebene Molekeln
$D_{2d} = V_d$	Drehspiegelachse $S_4$ , zwei zu dieser senkrechte Achsen $C_2$ und zwei Ebenen, die sich längs $S_4$ schneiden	Allen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
$C_{3v}$	Achse $C_3$ , drei äquivalente Symmetrieebenen $\sigma_v$	$\text{NH}_3$ , $\text{CHCl}_3$ , trigonale Pyramiden
$D_{3h}$	Achse $C_3$ , drei zu dieser senkrechte äquivalente Achsen $C_2$ , drei äquivalente Ebenen $\sigma_v$ , eine Ebene $\sigma_h$	$\text{BCl}_3$ , die Ionen $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , 1,3,5-Trichlorbenzol, cis-Konfiguration des Äthans, Cyclopropan
$D_{3d}$	Achse $S_6$ , drei Achsen $C_2$ , drei äquivalente Ebenen $\sigma_d$ , die die Achsen $C_2$ schneiden und entlang Achse $S_6$ verlaufen, Zentrum $i$	Transäthan, Cyclohexan (Sessel)
$D_{4h}$	Achse $C_4$ , zwei zu $C_4$ senkrechte äquivalente Achsen $C_2$ , noch zwei solche Achsen, vier paarweise äquivalente vertikale Ebenen ( $\sigma_v$ , $\sigma_d$ ), horizontale Ebene $\sigma_h$ , Zentrum $i$	Cyclobutan (C-Atome in einer Ebene)

Tabelle B.23. (Fortsetzung)

Bezeichnung der Gruppe	Symmetrieelemente	Beispiele für Molekeln und Strukturen
$D_{5h}$	Achse $C_5$ , fünf zu dieser senkrechte äquivalente Achsen $C_2$ , fünf äquivalente Ebenen $\sigma_v$ , Ebene $\sigma_h$	Cyclopentan (C-Atome in einer Ebene)
$D_{6h}$	Achse $C_6$ , drei äquivalente Achsen $C_2$ , noch drei äquivalente Achsen $C_2$ , drei äquivalente Ebenen $\sigma_v$ , noch drei äquivalente Ebenen $\sigma_d$ , Ebene $\sigma_h$ , Zentrum $i$	Benzol, Hexachlorbenzol
$T_d$	Vier äquivalente Achsen dritter Ordnung, drei äquivalente Achsen $S_4$ , sechs äquivalente Ebenen $\sigma$	Tetraedrische Molekeln $CH_4$ , $SiCl_4$ , $C(CH_3)_4$ , Ionen $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$
$O_h$	Vier äquivalente Achsen $S_6$ , drei äquivalente Achsen $C_4$ , sechs äquivalente Ebenen, noch drei äquivalente Ebenen, Zentrum $i$	$SF_6$ , Ion $PtCl_6^{2-}$ und andere komplexe Verbindungen
$C_{\infty v}$	Symmetrieachse $C_{\infty}$ , unendlich viele Ebenen $\sigma_v$	unsymmetrische lineare Molekeln $HCl$ , $HCN$ , $HC \equiv CCl$
$D_{\infty h}$	Symmetrieachse $C_{\infty}$ , unendlich viele Ebenen $\sigma_v$ , unendlich viele Achsen $C_2$ , Zentrum $i$ , Ebene $\sigma_h$	Symmetrische lineare Molekeln $H_2$ , $Cl_2$ , $CO_2$ , $C_2H_2$ , $C_3O_2$

ions,  $r$  = Radius des Liganden). Für einen oktaedrischen Komplex der Symmetrie  $O_h$  ergibt die Rechnung:

$$U = -\frac{6ne^2}{r_n + r} + \frac{3e^2}{2(r_n + r)} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}(r_n + r)}.$$

Der bindende Energieanteil hat allgemein die Form

$$-\frac{p \cdot n}{r_n + r}.$$

Bei einer gegebenen Symmetrie sind die Abstände der Liganden untereinander dem Abstand Zentralion—Ligand proportional. Deshalb wird der von der Abstoßung der Liganden herrührende nichtbindende Energieanteil proportional  $\frac{1}{r_n + r}$ , und damit ergibt sich (mit dem Proportionalitätsfaktor  $p \cdot s_p$ , die Konstante  $s_p$  wird Abschirmungskonstante genannt) für die gesamte elektrostatische Energie des Komplexes:

$$U = -\frac{p(n - s_p)e^2}{r_n + r}.$$

Tabelle B.24. zeigt die von MAGNUS berechneten Abschirmungskonstanten für bestimmte Symmetrien. Wir sehen z. B., daß bei der Koordinationszahl 4 die tetraedrische Anordnung am günstigsten ist und bei  $p = 6$  die oktaedrische. Bei gleichem Zentralion und gleichen Liganden ist  $p(n - s_p)$  ein Maß für die bei der

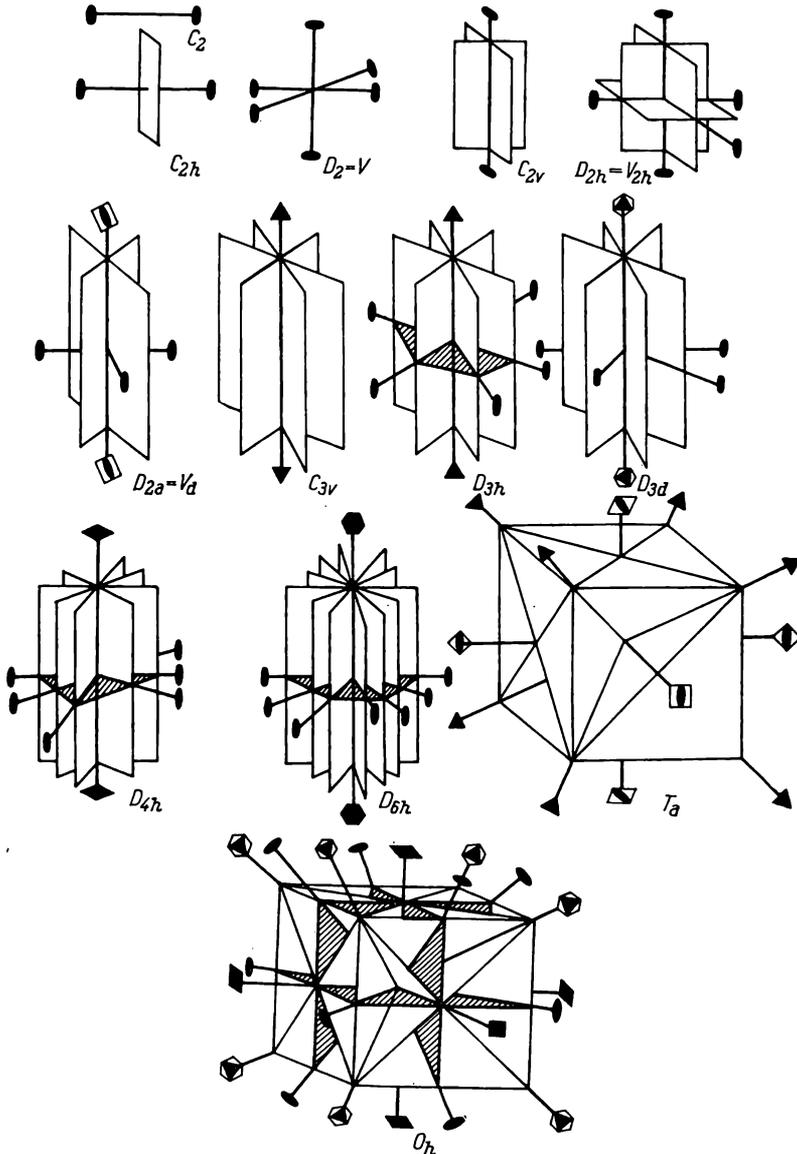


Bild B.52. Veranschaulichung der wichtigsten Symmetriepunktgruppen

Komplexbildung freiwerdende Energie. Diese Größe ist in Tabelle B.25. für verschiedene Wertigkeiten des Zentralions und verschiedene Koordinationszahlen angegeben. Man sieht, daß es für jede Wertigkeit des Zentralions eine bevorzugte Koordinationszahl gibt. Mit steigendem  $n$  verschiebt sich das Maximum nach steigenden Koordinationszahlen, was auch die Erfahrung bestätigt.

Tabelle B.24.  
Abschirmungskonstanten nach MAGNUS

Liganden- zahl	Anordnung	$s_p$
2	digonal	0,25
3	gleichseitiges Dreieck	0,58
4	Tetraeder	0,92
4	Quadrat	0,96
5	reguläres Fünfeck	1,38
6	Oktaeder	1,66
6	reguläres Sechseck	1,83
7	reguläres Siebeneck	2,30
8	Würfel	2,47
8	reguläres Achteck	2,80

Tabelle B.25.  
 $p(n - s_p)$  nach MAGNUS

$n$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$	$p = 7$	$p = 8$
1	1,00							
2		1,50						
3		3,50						
4			1,26	0,32				
5			4,26	4,32	3,12	2,04		
6			7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	4,24
7				12,32	13,12	14,04	11,90	12,24
8					18,12	20,04	18,90	20,24
						26,04	25,90	28,24
							32,90	36,24
								44,24

### 6.5.2. Komplexverbindungen: Experimentelle Grundlagen

Die experimentellen Methoden der Komplexchemie haben ergeben, daß man im großen und ganzen „starke“ und „schwache“ Komplexe unterscheiden kann, d. h. stabile und instabile Koordinationen. Zum Beispiel haben Gleichgewichtsuntersuchungen (auf analytischem, elektrochemischem oder spektralphotometrischem Weg) ergeben, daß  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6]$  ein ausgesprochen starker Komplex ist, während  $[\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)_6]$  schwach ist. Neuerdings konnte man auch zeigen, daß bei  $\text{Co}^{3+}$ -Oxalatokomplexen, bei denen der Ligand mit  $^{14}\text{C}$  indiziert ist, praktisch kein Austausch der Ligandmoleküle festgestellt werden kann (dagegen findet bei  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxalatokomplexen in einer Minute praktisch ein völliger Ligandenaustausch statt). Strukturuntersuchungen an Komplexen ergänzten die Einteilung „stark“

– „schwach“ durch die Gegenüberstellung von „Durchdringungs-“ und „Anlagerungs“-Komplexen. Man kann z. B. zeigen, daß das Molvolumen des schwachen Komplexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  additiv aus den Molvolumina des Metalls und der Liganden zusammengesetzt werden kann. Dies gilt jedoch nicht für den starken  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Komplex, bei dem durch Bestimmung des Molvolumens eine Kontraktion bei der Komplexbildung festgestellt werden kann. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen im allgemeinen diesen Befund. Offensichtlich liegt bei den Durchdringungskomplexen eine partielle Verschmelzung der Elektronenhüllen von Zentralatom und Liganden vor, also ein partieller bzw. vollständiger Übergang zur kovalenten Bindung. Hinweise für dieses Verhalten der Komplexe geben jedoch häufige magnetische Messungen. Wir wollen uns deshalb kurz mit den magnetischen Eigenschaften der Stoffe bekannt machen.

### 6.5.3. Grundzüge der Magnetochemie

Bringt man Probekörper von Stoffen, deren Atome, Ionen oder Molekeln ein permanentes magnetisches Moment (s. S. 76) besitzen, in ein homogenes Magnetfeld, so werden die Probekörper parallel zum Magnetfeld ausgerichtet. Man nennt solche Stoffe paramagnetisch. Wir hatten (S. 76/77) gezeigt, daß ein Atom mit einem Bahndrehimpuls  $M_z$  und einem Spindrehimpuls  $M_s$  ein magnetisches Bahnmoment

$$\mu_z = \frac{e}{2mc} M_z$$

und ein magnetisches Spinmoment

$$\mu_s = \frac{e}{mc} M_s$$

besitzt. Als Einheit für die magnetischen Momente der Atome verwendet man das **Bohrsche Magneton**  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \frac{e}{2mc} \cdot \hbar.$$

Im elektromagnetischen cgs-System ist  $\mu_B = 9,273 \pm 0,002 \cdot 10^{-21}$ .  $M_z$  und  $M_s$  werden durch die Quantenzahlen  $L$  und  $S$  bestimmt. Bei vielen Atomen und Ionen (insbesondere solchen mit Edelgaskonfiguration, die einen  $S$ -Grundzustand besitzen, s. S. 78) sind  $L$  und  $S = 0$ , und damit ist überhaupt kein magnetisches Bahn- oder Spinmoment, also kein Paramagnetismus vorhanden. In diesem Fall treffen wir allein und nicht durch den Paramagnetismus überdeckt den durch das äußere Magnetfeld in Atomen und Ionen induzierten Magnetismus an. Dieser ist (anders als bei den induzierten Dipolmomenten) dem äußeren Feld entgegengerichtet, er hat negatives Vorzeichen. Man nennt ihn Diamagnetismus, da Probekörper diamagnetischer Stoffe im homogenen Magnetfeld senkrecht („diagonal“) zu den Feldlinien ausgerichtet werden. Dieses Verhalten beruht darauf, daß die Induktion der Kreisströme in den Atomen so vor sich geht, daß die dadurch induzierten magnetischen Momente dem äußeren Feld entgegengerichtet sind.

Die klassische Theorie zeigt weiter, daß der Diamagnetismus dem Quadrat der mittleren Elektronenbahnradien proportional ist. Ebenso wie die induzierte elektrische Polarisation ist auch der Diamagnetismus temperaturunabhängig. Die Behandlung der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus (LANGEVIN) führt zu einem ganz analogen Ergebnis wie bei den permanenten Dipolmomenten. Für das mittlere magnetische Moment eines Mols paramagnetischer Teilchen im Magnetfeld  $H$  gilt die Beziehung

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot H.$$

Die makroskopische Magnetisierung mißt man über die Materialkonstante  $\chi_v$ , die als Suszeptibilität bezeichnet wird. Es gilt

$$\chi_v = \frac{J}{H},$$

wenn  $J$  das magnetische Moment eines  $\text{cm}^3$  bedeutet. Bezieht man auf ein Mol, so gilt

$$J_M = \chi_M \cdot H,$$

wobei  $\chi_M$  als Molsuszeptibilität bezeichnet wird. Zwischen  $\chi_v$  und  $\chi_m$  und  $\chi_g$  (der auf 1 g bezogenen Suszeptibilität) besteht die Beziehung

$$\chi_m = M \cdot \chi_g = M \cdot \rho \cdot \chi_v \quad (\rho = \text{Dichte}).$$

Die  $\chi_g$  der diamagnetischen Stoffe liegen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  cgs-Einheiten, für paramagnetische Stoffe findet man etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  cgs-Einheiten (der Ferromagnetismus wird in Kapitel 6.6. behandelt).

Die Messung dia- bzw. paramagnetischer Suszeptibilitäten erfolgt üblicherweise in inhomogenen Magnetfeldern. In diesen werden paramagnetische Probekörper in Gebiete höherer Feldstärke hineingezogen, während diamagnetische Probekörper von diesen abgestoßen werden. Die dabei auftretenden Kraftwirkungen, die den Suszeptibilitäten proportional sind, können mit Hilfe von Waagen oder anderen Methoden der Kraftmessung bestimmt werden. Kommen in einem Stoff paramagnetische Teilchen nur in ganz geringer Konzentration vor, kann man diese mit Hilfe der Elektronenspinresonanz nachweisen, die auf dem ZEEMAN-Effekt beruht (s. S. 76). Die Energieaufspaltung, also der Abstand der ZEEMAN-Niveaus, liegt in der Größenordnung der Energie von Mikrowellen (cm-Bereich). Es kann also durch Absorption von Mikrowellenenergie ein Elektronenübergang von niedrigen zu höheren ZEEMAN-Niveaus induziert werden. Die Messung dieser Absorption ist zwar mit großem apparativen Aufwand verbunden, vermittelt aber sehr interessante Aufschlüsse über die Lokalisierung von Elektronen.

Kehren wir nun zu unseren Metallkomplexen zurück. Bei einem ganz groben Überblick können wir den Diamagnetismus sowie den Bahnmagnetismus vernachlässigen und nur den Spinmagnetismus des Metallions berücksichtigen. Das effektive magnetische Moment eines Atoms oder Ions hängt von der Spinquantenzahl, also von der Anzahl ungepaarter Elektronenspins, folgendermaßen ab:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4s(s+1)} \mu_B.$$

Folgende Übersicht zeigt die magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Anzahl  $n$  ungepaarter Elektronenspins:

$n$	1	2	3	4	5
$\mu_{\text{eff}}$	1,72	2,83	3,87	4,90	5,91

Tabelle B.25.a. zeigt Anzahl und Verteilung von Elektronen in den  $d$ -Zuständen der Ionen der Übergangsmetalle. Es zeigt sich nun, daß bei einer großen Anzahl

Tabelle B.25. a.

Die magnetischen Momente von Ionen der ersten langen Periode in wäßriger Lösung

Ion	Zahl der $3d$ -Elektronen	Zahl der ungepaarten Elektronen	ber. Spinmoment in Bohr'schen Magneton	beob. Moment in Bohr'schen Magneton
$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$	0	0	0,00	0,00
$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	1	1	1,73	1,78
$\text{V}^{3+}$	2	2	2,83	2,80
$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	3	3	3,88	3,7—4,0
$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	4	4	4,90	4,8—5,0
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	5	5,92	5,9
$\text{Fe}^{2+}$	6	4	4,90	5,2
$\text{Co}^{2+}$	7	3	3,88	5,0
$\text{Ni}^{2+}$	8	2	2,83	3,2
$\text{Cu}^{2+}$	9	1	1,73	1,9
$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	10	0	0,00	0,00

von Komplexen, vor allem (aber auch nicht immer) bei den schwachen Anlagerungskomplexen, die  $\mu_{\text{eff}}$  genau mit den Angaben der Tabelle B.25. übereinstimmen. Viele starke Durchdringungskomplexe zeigen jedoch einen wesentlich reduzierten Magnetismus, manche sind sogar diamagnetisch.

Wie lassen sich diese experimentellen Befunde erklären? Eine erste brauchbare, jedoch noch nicht ausreichende Deutung gab PAULING: Die Komplexe lassen sich scharf in solche mit Ionenbindung (normaler Ionenmagnetismus) und solche mit kovalenten Bindungen einteilen. Bei letzteren läßt sich die Reduzierung des Magnetismus folgendermaßen verstehen: Betrachten wir das diamagnetische Komplexion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : Nach PAULING kann man annehmen, daß sechs freie Elektronenpaare der Liganden zum  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion übertreten und folgende nicht-besetzte Atomzustände des  $\text{Fe}^{2+}$  besetzen: 2  $3d$ -Zustände, 1  $4s$ -Zustand und 3  $4p$ -Zustände.



Die  $6d$ -Elektronen des  $\text{Fe}^{2+}$  müssen deshalb paarweise die verbleibenden  $3d$ -Zustände besetzen, und es resultiert Diamagnetismus. Außerdem zeigt die

Theorie, daß die nun mögliche  $d^2sp^3$ -Hybridisierung oktaedrische Symmetrie besitzt, was durch die Strukturuntersuchungen am  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  vollauf bestätigt wird. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Vorstellungen noch nicht ausreichen, um alle Eigenschaften der Komplexe zu erklären. Zum Beispiel können die Spektren der meisten Metallkomplexe mit Hilfe der ursprünglichen PAULINGschen Vorstellungen überhaupt nicht verstanden werden.

Die Reduzierung des Magnetismus läßt sich jedoch auch noch auf eine andere, im nächsten Abschnitt behandelte Art erklären, die auf Untersuchungen von VAN VLECK zurückgeht. Sie hat den großen Vorzug, auch die Absorptionsspektren der Komplexe richtig wiederzugeben.

#### 6.5.4. Elektrostatistische Theorie der Komplexe

Einen tieferen Einblick in die Elektronenstruktur der Komplexe gewinnen wir, wenn wir uns die räumliche Anordnung der fünf  $d$ -Zustände des Zentralatoms klarmachen. Das Bild B.53. zeigt folgendes: Zwei Zustände,  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  genannt ( $e_g$ -Zustände), sind nach den Achsen des Koordinatensystems ausgerichtet, auf denen, wie wir uns vorstellen wollen, auch die sechs Liganden eines oktaedrischen Komplexes der Symmetrie  $O_h$  liegen. Die anderen drei Zustände ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,

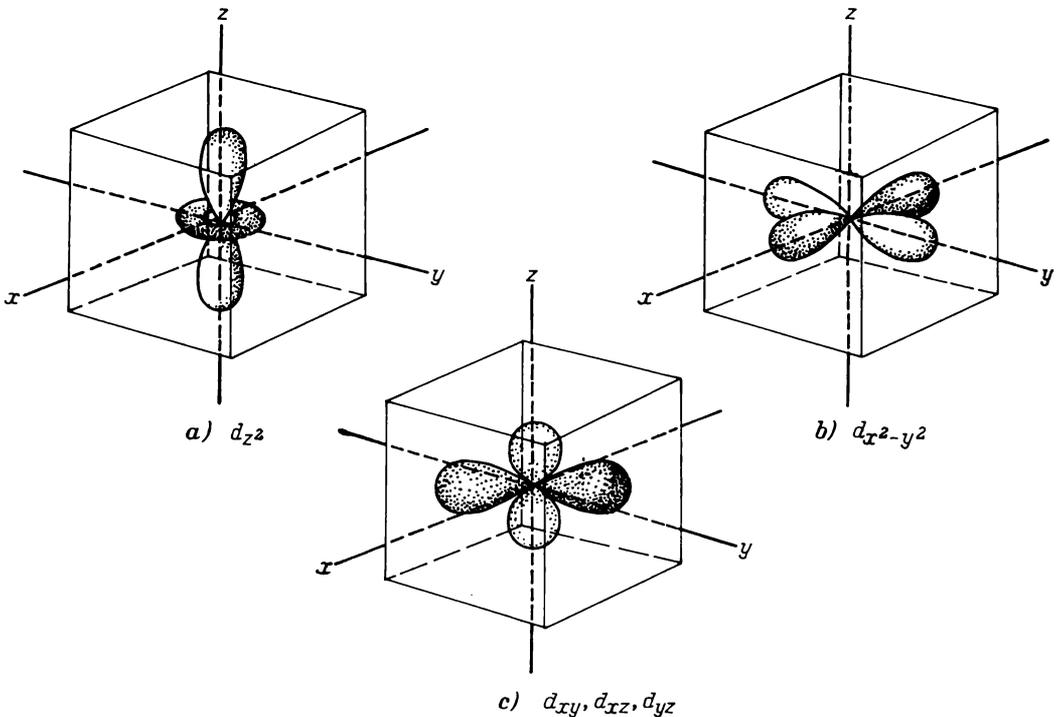


Bild B.53.  $d$ -Zustände im Kristallfeld

genannt,  $t_{2g}$ -Zustände) zeigen nach den Mittelpunkten der Kanten eines Würfels, dessen Achsen parallel zu den Achsen des Koordinatensystems verlaufen. Man kann sich leicht klarmachen, daß die Elektronen in den  $e_g$ -Zuständen durch die Liganden stärker abgestoßen werden als solche in den  $t_{2g}$ -Zuständen. Damit wird die Entartung der fünf  $d$ -Zustände durch die Wirkung des Ligandenfeldes aufgehoben. Der Energiebetrag der Aufspaltung wird mit  $10D_q$  bezeichnet. In Bild B.54: ist auch noch die andersartige Aufspaltung wiedergegeben, die ein Ligandenfeld der Symmetrie  $T$  (tetraedrisches Feld) verursacht. Die räumlichen Verhältnisse mache man sich auch hier anhand des Bildes B.53. klar. Erreicht

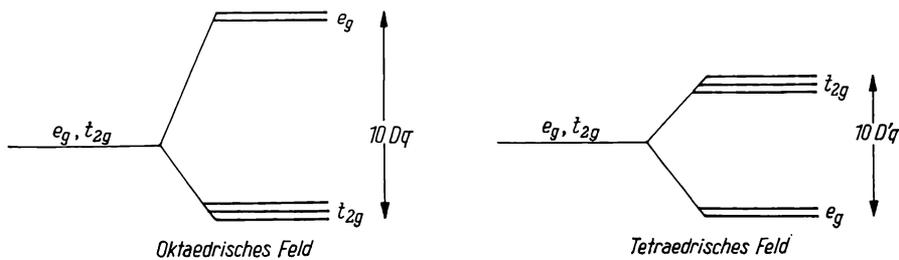


Bild B.54. Kristallfeldaufspaltung von  $d$ -Zuständen im oktaedrischen und tetraedrischen Feld

die Aufspaltung einen bestimmten Betrag, besetzen die  $d$ -Elektronen z. B. bei einem  $O_h$ -Feld nicht mehr gleichmäßig alle fünf  $d$ -Zustände, sondern nur noch die energetisch günstigeren  $t_{2g}$ -Zustände. Insgesamt hängt die Elektronenbesetzung von drei Faktoren ab (Aufspaltungsgröße, „Austausch-Wechselwirkung“ und elektrostatische Wechselwirkung), die wir der Reihe nach behandeln.

1. Wenn sich die Elektronen frei über alle  $d$ -Zustände verteilen können, wird sich jedes, symbolisch ausgedrückt, zu  $3/5$  in einem  $t_{2g}$ -Zustand und zu  $2/5$  in einem  $e_g$ -Zustand aufhalten. Ein Elektron hätte dann die durchschnittliche Energie  $4D_q$ . Vereinbarungsgemäß wird aber diese Durchschnittsenergie als Nullpegel gewählt, so daß einem Elektron in einem  $t_{2g}$ -Zustand die Energie  $-4D_q$  und einem Elektron in einem  $e_g$ -Zustand die Energie  $+4D_q$  zukommt. Man bezeichnet die in diesen Einheiten ausgedrückte Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen im gestörten und ungestörten Falle als *Kristallfeldstabilisierungsenergie* (CFSE). Ihre in Tabelle B.26. für verschiedene Elektronenbesetzungen (die bei vier bis sieben Elektronen verschiedenartig sein können, je nachdem, ob die Elektronen alle fünf Zustände oder nur die  $t_{2g}$ -Zustände besetzen) angegebenen Werte sind damit leicht verständlich. Der Gang der CFSE mit der Elektronenanzahl stimmt sehr gut mit dem Gang der Hydratationswärmen der zweiwertigen Ionen der Elemente der ersten Übergangsperiode überein (s. Bild B.54.a.). Die Größe  $D_q$  selbst kann empirisch aus den Spektren der Komplexe ermittelt werden. Zum Beispiel beruht die Absorptionsbande im Sichtbaren des in wässrigen Lösungen vorhandenen  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexions auf dem Übergang des einen  $d$ -Elektrons vom  $t_{2g}$ -Zustand zum  $e_g$ -Zustand, ihre Frequenz entspricht also der Aufspaltung  $10D_q$ . Es hat sich

Tabelle B.26.  
Ligandenfeldparameter

Elektronen- zahl	1	2	3	4 gr. kl. Spin	5 gr. kl. Spin	6 gr. kl. Spin	7 gr. kl. Spin	8	9	10
Elektronen- nennzahl $\left\{ \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \right.$ in	1 —	2 —	3 —	3 4 1 —	3 5 2 —	4 6 2 —	4 6 2 1	6 2	6 3	6 4
Freie Spins	1	2	3	4 2	5 1	4 0	3 1	2	1	0
S-Einheiten	0	-1	-3	-6 -3	-10 -4	-10 -6	-11 -9	-13	-16	-20
C-Einheiten	0	0	0	0 +1	0 +2	+1 +3	+2 +3	+3	+4	+5
CFSE	-4	-8	-12	-6 -16	0 -20	-4 -24	-8 -18	-12	-6	0

gezeigt, daß  $D_q$  sehr stark von der Natur der Liganden abhängt. In folgender Reihenfolge nimmt die Ligandenfeldstärke, also  $D_q$ , zu:

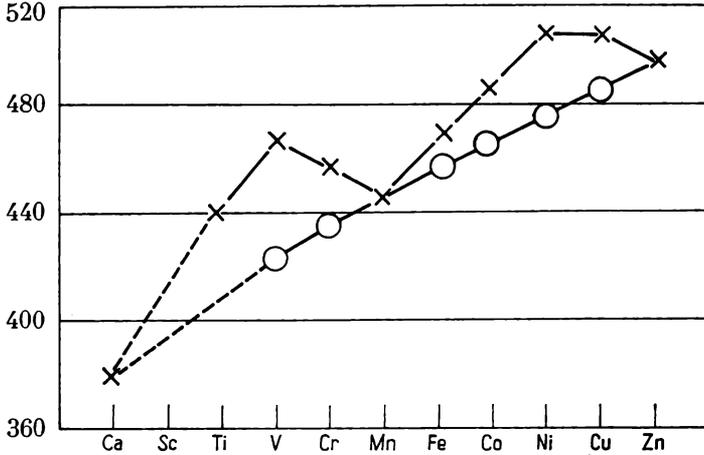
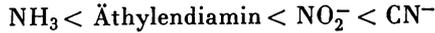


Bild B.54.a. Hydratationsenthalpien (kcal/mol) der zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsperiode. Die Werte O wurden durch Abzug der CFSE erhalten, X beobachtet.

2. und 3., „Austausch-Wechselwirkung“ und elektrostatistische Wechselwirkung, behandeln wir besser gemeinsam. Wir erinnern uns an die Eigenschaften symmetrischer und antisymmetrischer Eigenfunktionen (s. S. 100) und welche von beiden die stabilere ist. Schalten wir die elektrostatistische Wechselwirkung ein, und zwar nur die der  $d$ -Elektronen untereinander, so ist offensichtlich die antisymmetrische Ortseigenfunktion die stabilere, weil bei ihr die Elektronen mehr voneinander ausweichen. Zu ihr gehört aus den bekannten Gründen eine symmetrische Spineigenfunktion, also Parallelstellung der Spins. Wir können die hieraus resultierende Stabilisierungsenergie in willkürlichen Einheiten folgendermaßen messen: Zum Beispiel können in einer  $d^5$ -Konfiguration mit parallelen Spins ( $t_{2g}^3 e_g^2$ )  $\frac{5 \cdot 4}{1 \cdot 2} = \binom{5}{2} =$  zehn Paare in stabilisierende Wechselwirkung treten. Dagegen gibt es bei der Konfiguration  $t_{2g}^5$   $\binom{3}{2} + \binom{2}{2} =$  vier wechselwirkende Paare, also sechs weniger. Diese Konfiguration ist also um sechs Einheiten (wir wollen sie Symmetrie-Wechselwirkungseinheiten,  $S$ -Einheiten, nennen) weniger stabil. Man überzeuge sich auf die gleiche Weise, daß eine  $d^6$ -Konfiguration mit parallelen Spins um vier  $S$ -Einheiten gegenüber der spingepaarten Konfiguration stabilisiert ist, die natürlich in Wirklichkeit diese „Symmetrie-Stabilisierung“ bestimmt. Sie wird noch durch einen weiteren Parameter charakterisiert, nämlich durch die

Abstoßungsenergie eines Spinpaares mit antiparallelen Spins (wir erinnern uns, daß in diesem Zustand die Elektronen näher beisammen sind). Jedes Paar bringt eine Einheit (COULOMB-Einheit, C-Einheit) mit.

Wir kennen nun alle Parameter, die die Elektronenverteilung eines Komplexes bestimmen, und wollen uns ihr Zusammenspiel an einigen Beispielen klarmachen: Warum besitzt  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  normalen Spinmagnetismus, warum  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  nicht? Antwort: Weil die Ligandenfeldstärke im ersteren Falle wesentlich kleiner ist ( $D_q(\text{H}_2\text{O}) < D_q(\text{CN})$ ) und die  $S$ -Stabilisierung offensichtlich nicht ausreicht, diesen Effekt zu kompensieren. Weiter wird uns klar, daß eine  $d^5$ -Konfiguration eher „großen Spin“ besitzen wird, weil der Unterschied von  $S$  zwischen ihr und der Konfiguration mit „kleinem Spin“ größer ist als für irgendeinen anderen Zustand. Wir verstehen weiter, daß bei gleichem  $D_q$  bei  $d^6$  eher kleiner Spin auftritt als bei  $d^5$ , da C in beiden Fällen gleich ist, die  $S$ -Differenz im  $d^6$ -Fall 4 und im  $d^5$ -Fall 6 beträgt. Berücksichtigen wir noch tetraedrische Symmetrien (Tabelle B.27. stellt die  $D_q$ -Werte oktaedrischer und tetraedrischer Komplexe gegenüber), können wir noch folgende Schlüsse ziehen:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen, die alle entweder fünf oder zehn  $d$ -Elektronen besitzen, bilden weniger schwer tetraedrische Komplexe als alle anderen Ionen, sonst sind immer oktaedrische Symmetrien begünstigt. Die tetraedrische CFSE ist am größten bei zwei bzw. sieben  $d$ -Elektronen im Falle großen Spins und bei vier  $d$ -Elektronen im Falle kleinen Spins (s. Tabelle B.27.), so daß  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  bei großem Spin und  $\text{Cr}^{2+}$  bei kleinem Spin ebenfalls dazu neigen können, Tetraederkomplexe zu bilden. Wir sehen also, daß die elektrostatische Theorie der Komplexe, die Liganden- oder Kristallfeldtheorie, eine Fülle von Erscheinungen gut erklären kann.

Tabelle B.27.

Vergleich der Stabilisierungsenergien in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern

Zahl der Elektronen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$D'_q$ -Einheiten für tetraedrische Felder										
großer Spin	6	12	8	4	0	6	12	8	4	0
kleiner Spin			18	24	20	16				
$D'_q$ -Einheiten										
gr. Spin (Oktaeder)	8	16	24	12	0	8	16	24	12	0
gr. Spin (Tetraeder)	6	12	8	4	0	6	12	8	4	0
Stabilisierungsdifferenz in $D'_q$ -Einheiten (Oktaeder-Tetraeder)	2	4	16	8	0	2	4	16	8	0

### 6.5.5. Kovalenzbindungen in Komplexen

Die Ergebnisse der elektrostatischen Behandlung können ergänzt und erweitert werden, wenn wir auch die Kovalenzbindung in Komplexen mit berücksichtigen.

Daß solche Bindungen bei bestimmten Liganden (z. B. bei Pyridin,  $\text{CN}^-$  oder  $\text{CO}$ ) vorliegen, hat man neuerdings infolge der dabei auftretenden Elektronendelokalisierung mit Hilfe der Spinresonanzspektroskopie direkt zeigen können. Bei der Bildung von Molekülzuständen des Komplexes geht man auf eine ähnliche Weise vor wie z. B. bei der MO-Behandlung des  $\text{CH}_4$  (s. S. 114). Man bildet bestimmte Linearkombinationen von Ligandenatomzuständen, die die gleiche Symmetrie besitzen wie die  $d$ -Zustände des Zentralatoms. Wie das vor sich geht, erläutert Bild B.55., mit dessen Hilfe die Tabelle B.28. leicht verständlich wird. (Die

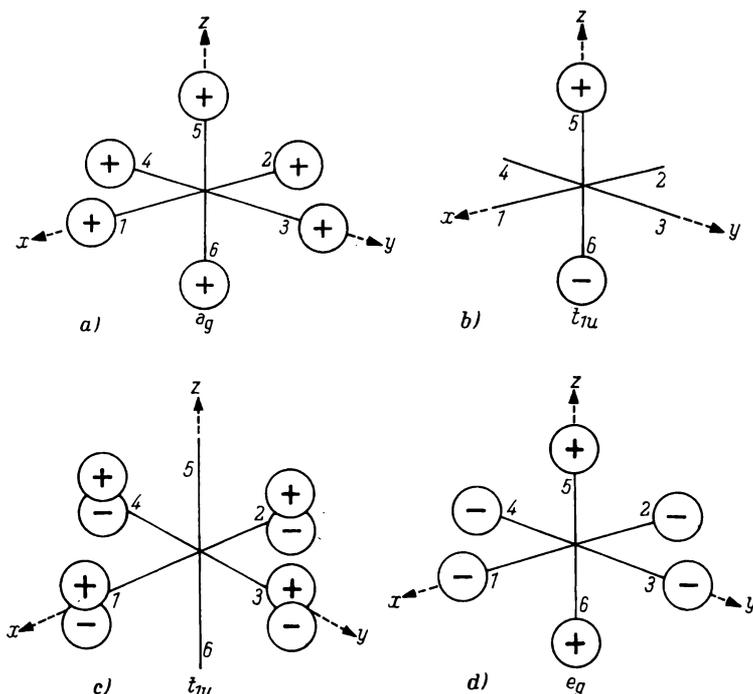


Bild B.55. Linearkombination von Liganden- $s$ - und  $-p$ -Funktionen

Symmetriesymbole  $a_1$ ,  $e_g$ ,  $t_{1u}$  usw. sind der Darstellungstheorie der Gruppen entnommen und können hier nicht weiter erläutert werden.) Die endgültigen Molekülzustände werden nun durch Linearkombinationen solcher Metall- und Liganden-zustände gebildet, die die gleiche Symmetrie besitzen (da in diesem Fall die Überlappung am größten ist). Die energetischen Berechnungen der Reihenfolge und des Abstands dieser Molekülzustände zeigt Bild B.56. Die lockernden Molekülzustände sind mit einem Stern bezeichnet. Die Besetzung erfolgt in bekannter Weise mit je zwei Elektronen. Nehmen wir z. B. zwölf Elektronen von sechs Oktaederliganden und  $n$   $d$ -Elektronen des Metalls an, so können erstere in den bindenden  $a_{1g}^-$ ,  $t_{1u}^-$  und  $e_g^-$ -Zuständen untergebracht werden, während die  $d$ -Elektronen den nichtbindenden  $t_{2g}^-$  und den lockernden  $e_g^*$ -Zustand besetzen.

Tabelle B.28.

Symmetriengepaßte Linearkombinationen von Ligandenfunktionen

Metall	Ligand vom $\sigma$ -Typ
$a_{1g} \varphi 4s$	$\chi a_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
$e_g \left\{ \begin{array}{l} \varphi 3d_{z^2} \\ \varphi 3d_{x^2-y^2} \end{array} \right.$	$\chi e_g, z^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	$\chi e_g, x^2-y^2 = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
$t_{1u} \left\{ \begin{array}{l} \varphi 4p_x \\ \varphi 4p_y \\ \varphi 4p_z \end{array} \right.$	$\chi t_{1u, x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_2)$
	$\chi t_{1u, y} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_4)$
	$\chi t_{1u, z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$
$t_{2g} \left\{ \begin{array}{l} \varphi 3d_{xy} \\ \varphi 3d_{xz} \\ \varphi 3d_{yz} \end{array} \right.$	

Die beiden letzten Zustände haben die gleiche Funktion wie in der Ligandenfeldtheorie. Ihre Aufspaltung wird wieder mit  $10D_q$  bezeichnet, nur wird die Größe dieser Aufspaltung nun mitbedingt durch das Ausmaß der Überlappung bei den Kovalenzbindungen. Eine nähere Betrachtung zeigt noch, daß die  $t_{2g}$ -Metall-

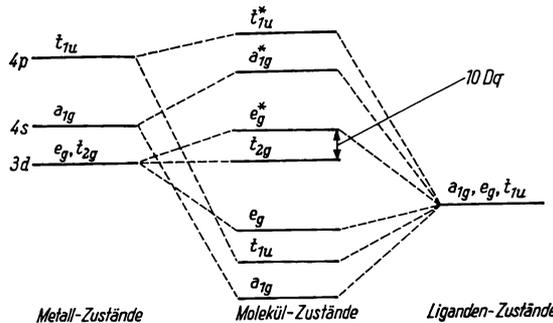


Bild B.56. Molekülzustände in einem Oktaederkomplex

zustände in ihrer Symmetrie mit Liganden-Linearkombinationen vom  $\pi$ -Typ übereinstimmen, so daß auch zwischen Metall und bestimmten Liganden (z. B. CN)  $\pi$ -Bindungen, also Doppelbindungen, ausgebildet werden können. Das hat zur Folge, daß die Aufspaltung  $10D_q$  dann noch größer wird. Quantitative Berechnungen von Termniveaus sind im einfachen MO-Modell jedoch kaum möglich, da es sich ja um ein „Ein-Elektronenmodell“ handelt, das die Elektronenwechselwirkung nicht berücksichtigt.

## 6.6. Metallbindung

Metalle unterscheiden sich von anderen Festkörpern durch eine Reihe ausgeprägter Eigenschaften, von denen besonders die große Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme und deren Temperaturabhängigkeit wichtige Aufschlüsse über die Natur der Metallbindung gegeben hat.

### 6.6.1. Metallbindung und Metallgitter, Ferro- und Antiferromagnetismus

Man hat schon sehr früh erkannt, daß in den Metallen bestimmte Valenzelektronen das Gitter wie eine Art Gas durchsetzen und die hohe elektrische ( $\sigma$ ) und Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) bedingen. Mit dieser Vorstellung kann man, wenn auch, wie wir gleich sehen werden, unter bestimmten Schwierigkeiten das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = a$$

erklären, wobei jedoch die Anwendung der kinetischen Gastheorie einen anderen Zahlenwert für  $a$  ergibt als das Experiment. Daß in einem Metallkristall durch die Delokalisierung der Valenzelektronen gerichtete Atombindungen fehlen, erklärt auch die Tatsache, daß Metalle immer mit höchsten Koordinationszahlen kristallisieren, also die dichtesten Kugelpackungen und die kubisch-raumzentrierte Packung (s. S. 44) resultieren. In einigen Fällen können bestimmte Metalle verschiedene Gitterarten besitzen, z. B. ist unterhalb 768 °C das magnetische  $\alpha$ -Fe mit  $K = 8$ , oberhalb 906 °C das unmagnetische  $\gamma$ -Fe mit  $K = 12$  stabil. Allerdings bestehen bei bestimmten Schwermetallen neben der metallischen Bindung noch schwache kovalente Atombindungen, die z. B. durch drei  $d$ -Elektronen vermittelt werden können, während die vier  $s$ -Elektronen das Elektronengas bilden. Bei diesen Metall-Atom-Bindungen können sowohl antiparallele als auch parallele Spinpaarungen auftreten (beim Mangan z. B. antiparallel, beim Eisen parallel). Dies hat wichtige Konsequenzen für das magnetische Verhalten. So sind nämlich die parallelen Spins verantwortlich für den Ferromagnetismus, der mit positiven Suszeptibilitäten verknüpft ist, die um drei bis vier Größenordnungen größer sind als die der paramagnetischen Stoffe. Bei steigender Temperatur werden schließlich die schwachen Atombindungen zerstört, und der Ferromagnetismus verschwindet (die sog. CURIE-Temperatur beträgt beim Eisen 1045 °K). Eine solche Temperatur, bei der die Atombindungen gelöst werden,

gibt es auch bei den Bindungen mit antiparallelen Spins, die den sog. Antiferromagnetismus bedingen. Sie wird NÉEL-Temperatur genannt. Sicher ist das Auftreten dieser magnetischen Erscheinungen mit dem Verhältnis zwischen den Atomabständen und -radien der Metallatome in den verschiedenen Gitterstrukturen verknüpft.

### 6.6.2. Das Elektronengas

Die thermischen Eigenschaften der Metalle, z. B. die Tatsache, daß das Elektronengas keinen Beitrag zur Molwärme liefert, können erklärt werden, wenn man statt der BOLTZMANN-Statistik, die der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung (s. S. 46f.) zugrunde liegt, die von FERMI entwickelte Statistik, die das PAULI-Prinzip berücksichtigt, anwendet. Danach resultiert auch bei  $T=0$  für das Elektronengas ein erheblicher Energiebetrag, da ja alle Elektronen einen verschiedenen Energiezustand besetzen müssen, also z. B. nur ein Elektron die Energie Null haben kann. Bild B.57. zeigt die Verteilung der Energie auf die

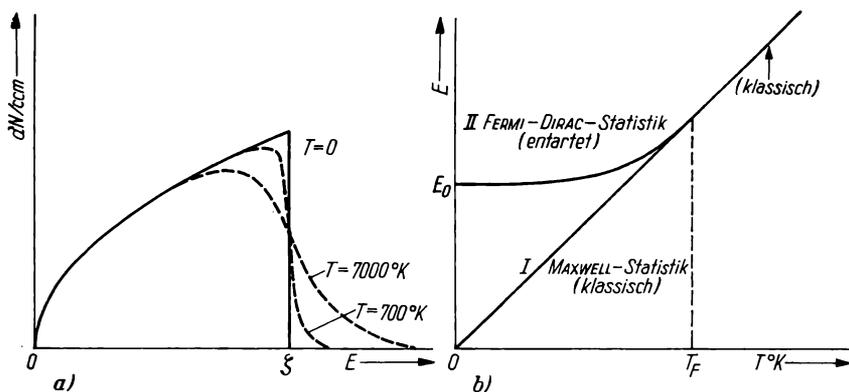


Bild B.57. Energieverteilung auf die  $N$ -Elektronen eines  $\text{cm}^3$  für drei verschiedene Temperaturen

(entnommen aus: EGGERT, Physikalische Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart)

$N$ -Elektronen eines  $\text{cm}^3$  für drei verschiedene Temperaturen. Man nennt den bei  $T=0$  höchsten Energiebetrag die FERMI-Grenzenergie. Sie hat folgenden Wert

$$\zeta = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{3/2} \quad (m = \text{Elektronenmasse}).$$

Setzt man sie gleich der klassischen kinetischen Energie  $3/2 kT$ , so erhält man die sog. Entartungstemperatur:

$$T_E = \frac{h^2}{12mk} \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}.$$

Man bezeichnet nämlich den Zustand des Elektronengases unterhalb dieser Temperatur als entartet, weil die Energie des Elektronengases im Vergleich zur thermischen Energie unterhalb dieser Temperatur so groß ist, daß geringe Temperaturänderungen keine merkliche Veränderung der Energieverteilung der Elektronen bewirken.

Für das Elektronengas des Kupfers ergibt sich z. B.  $T_E = 53000 \text{ }^\circ\text{K}$ .

### 6.6.3. Bändermodell

Zwischen freien Atomen und in Metallgittern befindlichen gibt es einen charakteristischen Unterschied, den Bild B.58. zum Ausdruck bringt. Durch die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld werden die kernentferntesten Elektronenzustände

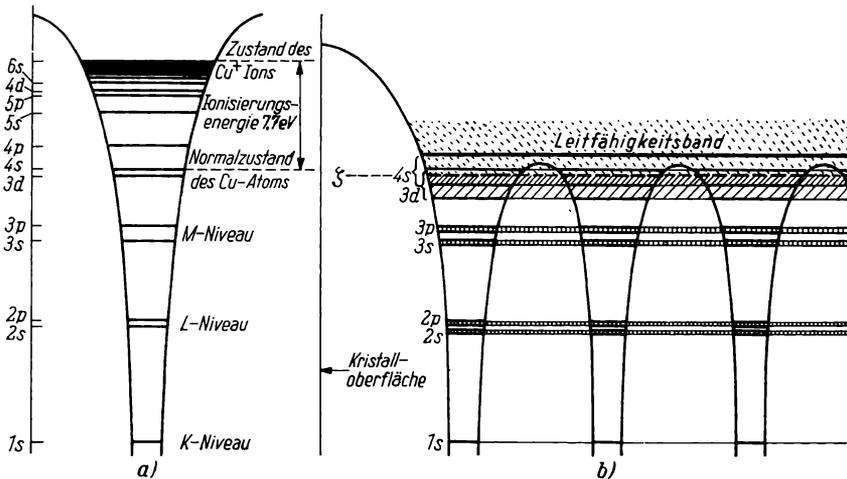


Bild B.58. Zum Bändermodell der Metalle

(entnommen aus: EGGERT, Physikalische Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart)

gestört, und die im freien Atom scharfen Energieterme werden zu mehr oder weniger breiten Energiebändern auseinandergezogen. Das oberste Band ist gemäß der FERMI-Statistik mit freien Elektronen besetzt und kann entweder dicht mit Elektronen aufgefüllt sein, nämlich dann, wenn es von jedem Ausgangsterm je zwei Elektronen entgegengesetzten Spins enthält. Das Band kann aber auch unvollständig oder gar nicht besetzt sein und damit die Aufnahme in höhere Energieterme erlauben. Man nennt es dann *Leitfähigkeitsband*. Zum Beispiel besetzt bei den einwertigen Metallen (Alkalimetalle, Cu) nur ein Valenzelektron das oberste Band, das damit ein Leitfähigkeitsband darstellt. So erklärt sich das gute elektrische Leitvermögen z. B. des Kupfers. In Bild B.59. sind schematisch die wichtigsten Bändermodelle für folgende Fälle zusammengestellt: Isolator,

einwertiges Metall, zweiwertiges Metall, Eigenhalbleiter, Störhalbleiter  $n$ -Typ, Störhalbleiter  $p$ -Typ. Die Einteilung in diese Leitertypen wird unmittelbar anhand des Bildes B.59. verständlich.

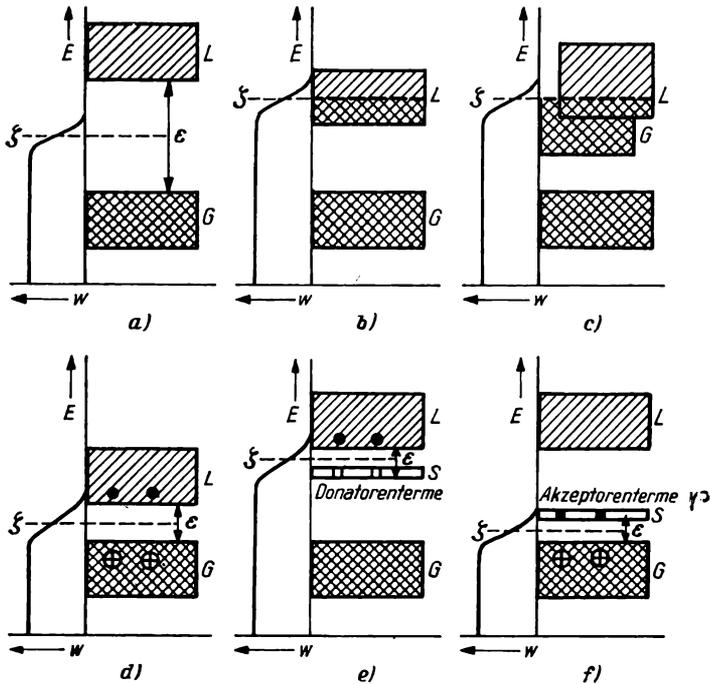


Bild B.59. Schematische Veranschaulichung der Leitertypen  
(entnommen aus: EGGERT, Physikalische Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart)

#### 6.6.4. Mischkristalle und intermetallische Phasen

Für das Verständnis der Eigenschaften von Metallegierungen und Verbindungen mit Metallbindungen sollen hier noch einige Bezeichnungen und Gesetzmäßigkeiten der Metallchemie bzw. -physik erwähnt werden. Die Bildung von Mischkristallreihen erfolgt, wenn die Atomradien der Partner nahezu gleich sind. Man unterscheidet:

1. *Substitutionsmischkristalle*. Bei hohen Temperaturen ist die Verteilung ungeordnet, bei tiefen kann sie geordnet sein und ergibt röntgenographisch definierbare sog. Überstrukturen (z. B. Cu und Au).
2. *Einlagerungsmischkristalle*. Diese entstehen, wenn der eine Partner Zwischenlagerplätze im Kristall des anderen Partners besetzt. Zum Beispiel kann Kohlenstoff von  $\gamma$ -Fe aufgenommen werden, wobei sich der Einlagerungsmischkristall Austenit bildet.

Den echten chemischen Verbindungen mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung stehen die sog. intermetallischen Phasen näher. So können die

Metalle Li und Mg mit den Metallen der 4. bis 7. Gruppe des Periodensystems definierte Verbindungen z. B. der Zusammensetzung



bilden, die meist in Ionengittern kristallisieren und auch eine erhebliche Bildungsenthalpie aufweisen können. Andere intermetallische Phasen zeigen jedoch keine scharfen stöchiometrischen Verhältnisse, sondern breitere Homogenitätsbereiche, wie z. B. das besonders interessante System Cu/Zn. Für solche intermetallischen Phasen leitete HUME-ROTHERY folgende Regel ab: Bildet man das Verhältnis  $v/a$  ( $v$  = Zahl aller vorhandenen Valenzelektronen,  $a$  = Zahl aller teilnehmenden Atome), so findet man bevorzugt folgende vier Werte: 21:21 für  $\alpha$ -Phasen, 21:14 für  $\beta$ -Phasen, 21:13 für  $\gamma$ -Phasen und 21:12 für  $\epsilon$ -Phasen.

Interessant ist, daß hier die Metalle der Eisen- und Platingruppe nullwertig auftreten. Dies zeigt auch das magnetische Verhalten. Während sie nämlich in reiner Form paramagnetisch sind, werden sie in den Legierungen diamagnetisch, weil ihre vorher freien Elektronen zur Auffüllung der  $d$ -Zustände dienen.

### 6.6.5. Zusammenfassende Übersicht: Bindungsarten in Festkörpern

Wir wollen nun noch einmal anhand der Elektronendichtediagramme die Bindungsverhältnisse in Festkörpern überblicken. Bilder B.60.a. und b. geben die Elektronendichtediagramme von NaCl und Diamant wieder, und in Bild B.61. ist

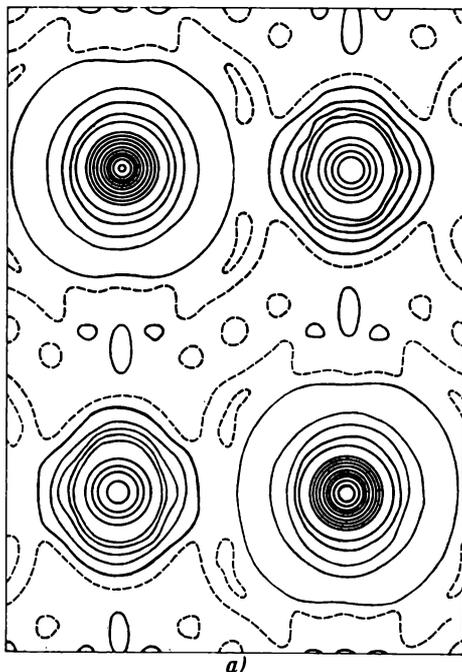


Bild B.60.a. Elektronendichtediagramm von NaCl

schematisch der Verlauf der Elektronendichte längs des Abstandes benachbarter Atome für NaCl, Diamant, Magnesium und Argon wiedergegeben. Diese vier Beispiele zeigen in anschaulicher und überzeugender Weise die Unterschiede der Elektronenverteilung bei den vier Bindungsarten Ionenbindung, Atombindung, metallische Bindung und VAN-DER-WAALSSsche Bindung. Während bei der Ionenbindung Gebiete vorliegen, in denen die Elektronendichte bis auf Null absinkt,

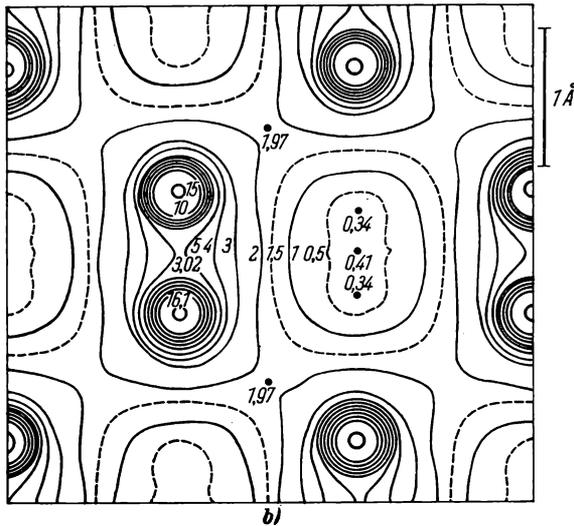


Bild B.60.b. Elektronendichtediagramm von Diamant

finden wir beim Diamanten zwischen den Atomen infolge der Lokalisierung der Elektronenpaare in diesem Gebiet niemals den Wert Null. Dies trifft auch auf die metallische Bindung zu, wobei jedoch die Elektronen nicht an bestimmten Stellen lokalisiert sind, sondern über den ganzen Kristall verteilt werden. Das Dichtediagramm für Mg ergibt zwischen benachbarten Atomen eine durch-

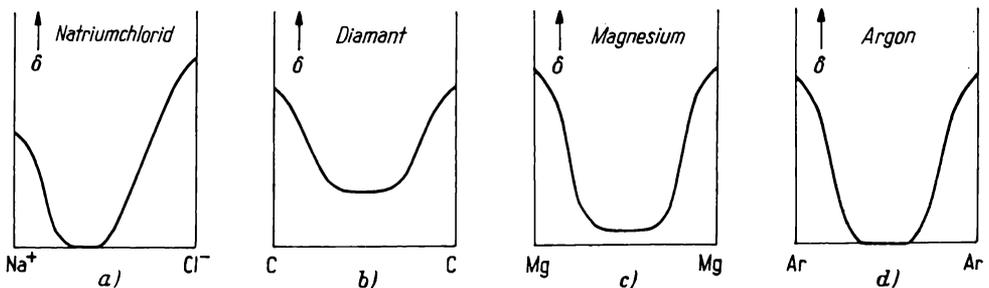


Bild B.61. Schematischer Verlauf der Elektronendichte längs des Abstandes benachbarter Atome

(entnommen aus: EGGERT, Physikalische Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart)

schnittliche Elektronendichte von etwa zwei Elektronen. Da bei der VAN-DER-WAALSSchen Bindung keine Valenzbetätigung der Elektronen auftritt, finden wir z. B. beim festen Argon zwischen den Atomen die Elektronendichte Null.

Die vier Bindungsarten werden in Bild B.62. durch die Spitzen eines Tetraeders repräsentiert, wobei unsere vier Beispiele für diese Bindungsarten angeschrieben sind. Die Tetraederkanten versinnbildlichen nun die Übergänge zwischen diesen Bindungsarten in Festkörpern. Zum Beispiel überlagern sich beim Wismut Atom- und metallische Bindung. Die intermetallische Verbindung  $Mg_3Sb_2$

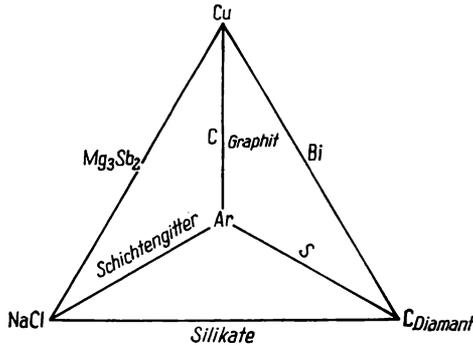


Bild B.62. Bindungsarten in Festkörpern

(entnommen aus: EGGERT, Physikalische Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart)

repräsentiert den Übergang metallische Bindung—Ionenbindung. Im Graphit besitzen die Schichten metallische Eigenschaften, gegenseitig werden sie sicher auch durch VAN-DER-WAALSSche Kräfte zusammengehalten. Silicate bilden besonders typische Übergangsformen zwischen Ionen- und Atombindungen (der Ionencharakter der SiO-Bindung beträgt etwa 50%). Die Achterringe einer Schwefelmolekel sind durch Atombindungen gebildet. Die Ringe selbst werden durch VAN-DER-WAALSSche Kräfte untereinander zusammengehalten. Dieser Bindungstetraeder (nach GRIMM) stellt ein nützliches Orientierungsschema dar. Man versuche immer, wenn man eine neue chemische Verbindung kennengelernt hat, deren Platz auf diesem Tetraeder zu ermitteln.

# C.I. CHEMISCHE KINETIK UND REAKTIONS- MECHANISMEN

## C.1. Gegenstand und Betrachtungsweise der chemischen Kinetik

Bei einer analytischen Betrachtung chemischer Reaktionen hinsichtlich ihrer Möglichkeit bzw. der Art und Weise ihres Ablaufs unterscheiden wir zwei Methoden, die thermodynamische und die kinetische. Zur Erläuterung diene die allgemeine Reaktion:



Dabei bedeuten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  die stöchiometrischen Faktoren, A und B die Reaktanten (Ausgangsstoffe) und C und D die Reaktionsprodukte.

Eine thermodynamische Analyse dieser Reaktion bezieht sich auf den Gleichgewichtszustand, in dem die Konzentrationen aller Bestandteile des Systems keine Bruttoänderung mehr erfahren. Die thermodynamische Betrachtung kann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und damit auch die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Reaktanten liefern, außerdem die mit dem Reaktionsablauf verbundene Wärmetönung und die Möglichkeit einer Verschiebung dieses Gleichgewichts. Sie sagt aber nichts über die Art und Weise des Ablaufs der Reaktion aus, sie macht z. B. keine Aussagen über einzelne mögliche Zwischenstufen.

Dagegen behandelt die chemische Kinetik den zeitlichen Ablauf der Reaktion. Mittels der Methoden der chemischen Kinetik werden demnach die Geschwindigkeitsgesetze, nach denen sich die Gleichgewichtseinstellung vollzieht, ermittelt, und eine theoretische Analyse dieser Geschwindigkeitsgesetze liefert auch Hinweise auf evtl. Zwischenstufen im Ablauf der Reaktion.

Auch im thermodynamischen Gleichgewicht treten, betrachtet man die einzelnen Molekeln, noch zeitliche Veränderungen auf, da hier jedoch die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen gleich sind, macht sich das nicht mehr im Sinne einer Bruttokonzentrationsänderung bemerkbar, es handelt sich um ein dynamisches Gleichgewicht. Die üblichen stöchiometrischen Reaktionsgleichungen sind für eine thermodynamische Analyse völlig ausreichend. So genügt z. B. die Angabe der Gleichung:



oder



für eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus thermodynamischen Daten sowie der Gleichgewichtszusammensetzung.

Dagegen gestattet das äußere Bild dieser Gleichungen noch keinerlei Aussage über das Geschwindigkeitsgesetz oder den Mechanismus dieser Reaktionen. Man könnte z. B. vermuten, daß diese beiden hinsichtlich ihrer Stöchiometrie analogen Reaktionen auch analogen Geschwindigkeitsgesetzen und Reaktionsmechanismen genügen. Wie jedoch noch zu erläutern sein wird (s. S. 177), verläuft zwar die HJ-Bildung als Elementarreaktion gemäß der angegebenen stöchiometrischen Gleichung (Zweierstöße), dagegen handelt es sich bei der HBr-Bildung um eine komplizierte Kettenreaktion, die eine anfängliche Dissoziation von Br<sub>2</sub>-Molekeln voraussetzt und der sich eine Folge von Reaktionen zwischen Atomen und Molekeln anschließt:

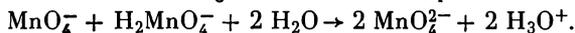
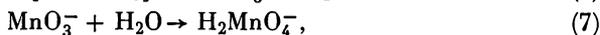
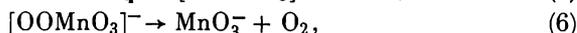
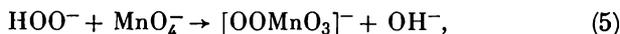


Das Geschwindigkeitsgesetz der HBr-Bildung (s. S. 183) gibt diesen komplizierten Reaktionsverlauf wieder. Gegenwärtig ist das Gebiet der Thermodynamik theoretisch wesentlich besser fundiert und geschlossener als das Gebiet der Kinetik, dessen theoretische Durchdringung noch nicht so weit vorangeschritten ist.

So kann man z. B. über den Verlauf und den Mechanismus der sehr häufig in der analytischen Chemie angewandten Redoxreaktionen gegenwärtig noch keine absoluten Aussagen treffen. Als Beispiel sei die Reaktion zwischen Permanganat und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkalischen Lösungen angeführt. Diese Reaktion genügt der folgenden stöchiometrischen Gleichung:



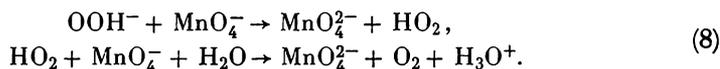
Der Verlauf dieser Reaktion vollzieht sich nach gegenwärtig vorliegenden kinetischen Untersuchungen auf folgendem Wege:



Zur Erklärung dieser Reaktionsfolge sei gesagt, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als schwache Säure in alkalischen Lösungen (oberhalb pH = 12) als OOH<sup>-</sup> vorliegt. Im ersten Schritt der Reaktion entsteht ein Peroxidkomplex, dieser Komplex zerfällt unter Bildung von MnO<sub>3</sub><sup>-</sup> und O<sub>2</sub>. MnO<sub>3</sub><sup>-</sup> ist eine völlig instabile Verbindung, deren Erfassung präparativ noch nicht gelungen ist. Mangan(V) hat die Koordinationszahl 4, darum wird sofort nach (7) H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> gebildet, und dieses Ion wiederum unterliegt einer Synproportionierungsreaktion mit MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> unter Bildung von MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Noch komplizierter ist der Reaktionsverlauf bei Verwendung von überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, da dann die Reduktion von MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> bis zum Braunstein führt, im sauren Bereich sogar bis zur Bildung von Mn<sup>2+</sup>.

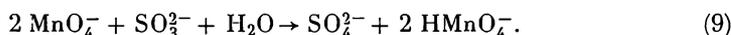
Analog zu diesem Beispiel liegt die Problematik bei den meisten anorganischen Redoxreaktionen. Es ist zwar möglich, die stöchiometrischen Gleichungen anzugeben, die Gesamtreaktion aber setzt sich aus einer komplizierten Folge von Elementarreaktionen zusammen, und die Erforschung des Mechanismus einer

Reaktion läuft eben darauf hinaus, die richtige Aufeinanderfolge bzw. das Nebeneinanderlaufen der Elementarreaktionen zu ermitteln. Im obigen Beispiel könnte man auch annehmen, daß sich die  $O_2$ -Bildung in Form zweier Einelektronenübergänge vollziehen kann, etwa nach der Folge:



Die kinetischen Untersuchungen sprechen aber dafür, daß der in (5–7) angegebene Weg der naheliegendere ist.

In den meisten Fällen reicht eine alleinige Bestimmung der Geschwindigkeitsgesetze noch nicht aus, um einen bestimmten Reaktionsmechanismus zu formulieren. Hier kann die Anwendung stabiler oder radioaktiver Nuklide von hohem Nutzen für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus sein. Als Beispiel sei die Reaktion von Sulfit durch Permanganat in alkalischer Lösung betrachtet, die nach folgender Bruttoreaktionsgleichung abläuft:<sup>1)</sup>



Die Frage, ob sich diese Reaktion unter direktem Sauerstoffübergang von  $MnO_4^-$  zum  $SO_3^{2-}$  vollzieht oder ob sie nach einem Mechanismus über zwei Einelektronenübergänge unter intermediärer Bildung des  $SO_3^-$ -Radikalions verläuft, konnte durch Anwendung von  $^{18}O$ -markiertem Permanganat entschieden werden. Es wurde festgestellt, daß in dem Reaktionsprodukt  $SO_4^{2-}$  der gleiche  $^{18}O$ -Gehalt wie im eingesetzten Permanganat auftritt, was als Hinweis dafür angesehen werden darf, daß der erste Weg zutreffend ist. Dieser läßt sich folgendermaßen formulieren:



Das  $MnO_3^-$  reagiert analog zu (7) weiter.

Als weitere moderne Methoden, die zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen herangezogen werden, sei auf den Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte mittels des Massenspektrographen oder der Methoden der paramagnetischen Elektronenresonanz hingewiesen.

Neben der Aufklärung von Reaktionsmechanismen besteht eine wesentliche Aufgabe der chemischen Kinetik auch darin, Kenngrößen für technische Prozesse zu liefern (optimale Reaktionszeiten, -temperaturen und -konzentrationen, geeignete Katalysatoren usw.).

## C.2. Grundbegriffe der chemischen Kinetik (Ordnung, Molekularität und Geschwindigkeitskonstanten)

Wir betrachten wieder das Beispiel (1) und nehmen an, daß alle stöchiometrischen Faktoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  jeweils gleich 1 sind und daß das Gleichgewicht im Sinne des nach links gerichteten Pfeils liegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> In stark alkalischer Lösung ( $C_{OH^-} > 10m$ ) entsteht als stabiles Endprodukt  $MnO_4^{2-}$  (Kap. D.14.1.).

wird dann entweder durch die infinitesimale Abnahme der Konzentration der Ausgangsstoffe mit der Zeit:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt}, \quad (11)$$

oder die entsprechende Zunahme der Konzentration der Produkte

$$v = + \frac{d[C]}{dt} = + \frac{d[D]}{dt} \quad (12)$$

dargestellt (Bild C.1.). Es braucht nur die zeitliche Änderung einer der im System enthaltenen Komponenten angegeben zu werden, da die Änderung der Konzentration aller anderen Bestandteile durch die Stöchiometrie der Reaktionen

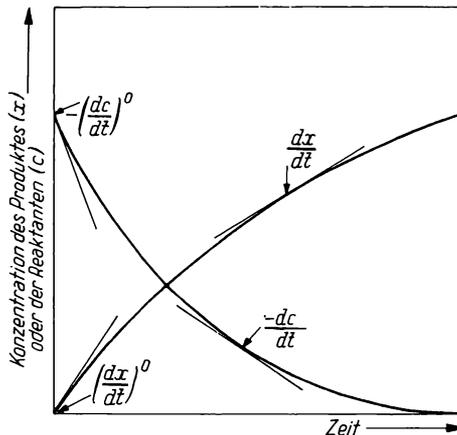


Bild C.1. Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration eines Ausgangsstoffes und eines Reaktionsproduktes beim Ablauf einer einfachen chemischen Reaktion

festgelegt ist. Für den Fall, daß der Reaktionsmechanismus von (1) mit  $a = b = 1$  ebenfalls der angegebenen Reaktionsgleichung entspricht, kann man z. B. die Geschwindigkeitsgleichung folgendermaßen definieren:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (13)$$

Die Geschwindigkeit der Reaktionen ist demnach der Konzentration der Ausgangsstoffe proportional.  $k$  ist eine spezifische Geschwindigkeitskonstante (sie hängt noch von der Temperatur ab) und entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einheitskonzentration (z. B. bei einem mol/l A und einem mol/l B). Für das vorliegende Beispiel hat  $k$  die Dimension  $[(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ .

## 2.1. Reaktionsordnung

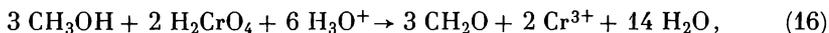
Die Ordnung einer Reaktion stellt die Summe der Exponenten der Konzentrationen in einer Geschwindigkeitsgleichung dar. Gemäß dieser Definition beträgt die Reaktionsordnung für (13)  $n = 1 + 1 = 2$ , es handelt sich also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Häufig ist es sinnvoller, die Ordnung in bezug auf jede einzelne Komponente anzugeben, im Fall von (13) sind also die Ordnungen in bezug auf beide Komponenten A und B jeweils gleich eins. Für den allgemeinen Fall (1), daß die stöchiometrischen Koeffizienten  $a$  und  $b$  nicht gleich eins sind, kann man für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ansatz aufstellen:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n. \quad (14)$$

Eine Aufgabe der chemischen Kinetik besteht nun in der Bestimmung der Reaktionsordnungen für die einzelnen Komponenten. Dabei ist es nur selten der Fall, daß die Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen Komponenten identisch mit den Faktoren in den entsprechenden stöchiometrischen Gleichungen sind. Zu diesen seltenen Fällen gehört die HJ-Bildungsreaktion (2), deren Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$v = k \cdot [H_2] \cdot [J_2] = -\frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{d[HJ]}{dt}. \quad (15)$$

Betrachten wir dagegen eine kompliziertere Reaktion, z. B. die Oxydation von Methanol durch Chromsäure in saurer Lösung:



so läßt das Geschwindigkeitsgesetz kaum noch eine Beziehung zur stöchiometrischen Reaktionsgleichung erkennen. Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2, \quad (17)$$

und dieses spiegelt den Verlauf der einzelnen Elementarschritte wider.

Aus den Betrachtungen folgt, daß die Reaktionsordnung als eine Eigenschaft des gesamten Reaktionsmechanismus anzusehen ist, welcher eine Summe von Elementarreaktionen darstellt. Während sich die Reaktionsordnung auf die Gesamtreaktion bezieht, bezieht sich der Begriff der *Molekularität* einer Reaktion auf die einzelnen Elementarschritte. Die Molekularität einer Reaktion gibt die Anzahl der Molekeln an, die sich in dem zur Umsetzung führenden Schritt begegnen. Es ist einleuchtend, daß Zweierstöße zwischen Reaktanten am häufigsten vorkommen und demzufolge auch die meisten Elementarschritte (oder Elementarreaktionen) bimolekular sind. Die Wahrscheinlichkeit von Dreierstößen (Voraussetzung für trimolekulare Reaktionen) ist demgegenüber schon viel geringer, und Reaktionen, die höher als trimolekular sind, kommen in der Praxis kaum vor. Auch echte monomolekulare Reaktionen, Reaktionen also, bei denen Molekeln von sich aus ohne jegliche äußere Einwirkung zerfallen, sind sehr selten. Das Musterbeispiel für einen monomolekularen Prozeß, der sich auch nach einem Geschwindigkeitsgesetz von erster Ordnung vollzieht, ist der radioaktive Zerfall.

Dieser erfolgt völlig spontan und ohne jeden äußeren Anlaß. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist lediglich der zum Zeitpunkt  $t$  vorhandenen Anzahl von Atomen ( $N$ ) proportional:

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N. \quad (18)$$

Ordnung und Molekularität einer Reaktion stimmen in der Mehrzahl der Reaktionen nicht überein. So kann z. B. eine bimolekulare Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verlaufen, dann nämlich, wenn einer der beiden Reaktanten in großem Überschuß vorliegt, so daß sich seine Konzentration im Verlauf der Reaktion praktisch nicht ändert. Als Beispiel dafür sei die säurekatalysierte Esterhydrolyse angeführt:



Diese Reaktion verläuft zwar bimolekular in dem Sinne, daß zu ihrem Ablauf unbedingt eine Begegnung zwischen einer  $\text{H}_2\text{O}$ - und einer Estermolekel erforderlich ist, ihre Auswertung ist aber nach einem Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung möglich. Das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktion (19) lautet:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]. \quad (20)$$

Da  $\text{H}_2\text{O}$  im Vergleich zum Ester in großem Überschuß vorliegt und dadurch im Verlauf der Reaktion keine effektive Konzentrationsabnahme erfährt, kann es mit in die Konstante einbezogen werden. Es handelt sich hier also um eine scheinbare Reaktion erster Ordnung.

Der Begriff der Molekularität spielt in der modernen Reaktionskinetik kaum noch eine wesentliche Rolle, und es genügt zu sagen, daß die Mehrzahl der Elementarreaktionen, die in einem komplexen Reaktionsmechanismus enthalten sind, bimolekular sind.

### C.3. Einfache kinetische Gesetzmäßigkeiten und die Analyse kinetischer Ergebnisse

Das unmittelbare Ergebnis einer kinetischen Untersuchung liefert uns die Änderung der Konzentration mit der Zeit (Bild C.1.). Das primäre Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung der Reaktionsordnung und, daran anknüpfend, die Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes. Es ist dann möglich, die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten können schließlich die Aktivierungsenergien ermittelt werden.

Wenn man schon aus der Stöchiometrie der Reaktion eine einfache Gesetzmäßigkeit erwarten kann, ist es häufig zweckmäßig, integrierte Geschwindigkeitsgleichungen für die Auswertung heranzuziehen, da diese zumindest für Reaktionen nullter, erster, zweiter und dritter Ordnung eine einfache Form annehmen.

### 3.1. Geschwindigkeitsgleichungen 1. Ordnung

Es wurde erwähnt, daß der radioaktive Zerfall ein Idealbeispiel für eine Reaktion erster Ordnung darstellt. Wir nehmen zunächst an, das radioaktive Ausgangsnuklid A wandle sich in das stabile Nuklid B durch Emission radioaktiver Strahlung ( $\alpha$ ,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung) um:



Für diesen Vorgang gilt das Geschwindigkeitsgesetz (18), und nach Trennung der Variablen ergibt sich:

$$-\frac{dN}{N} = k dt. \quad (22)$$

Durch unbestimmte Integration erhält man:

$$-\ln N = k \cdot t + C. \quad (23)$$

Die Integrationskonstante  $C$  folgt aus den Anfangsbedingungen  $t = 0$  und  $N = N_0$  zu  $C = -\ln N_0$ . Es ist:

$$\ln N/N_0 = -k \cdot t; \quad N = N_0 \cdot e^{-kt}. \quad (24)$$

Die Auswertung von Ergebnissen solcher Reaktionen wird meist graphisch durchgeführt. Aus Bild C.2. sieht man, daß die Radioaktivität  $N$  entsprechend (24) nach einem Exponentialgesetz abfällt, Bild C.3. enthält die logarithmische Auswertung ( $\lg N$  als Funktion von  $t$ ). Aus der Neigung ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$ .

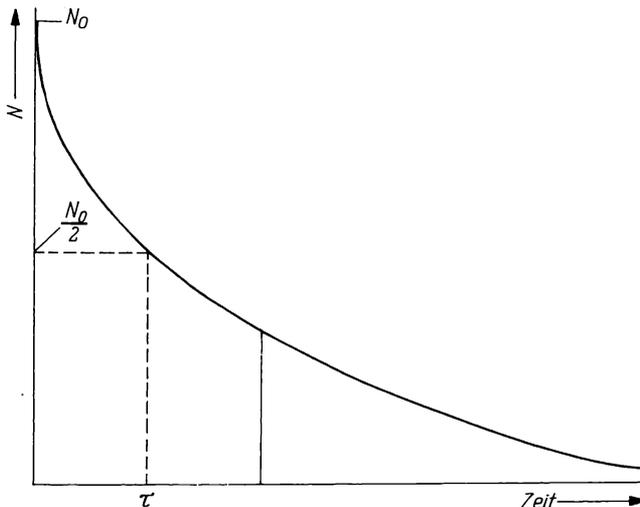


Bild C.2. Abnahme der Teilchenzahl (Aktivität oder Konzentration) als Funktion der Zeit (Reaktion erster Ordnung)

Eine wichtige Größe in der Reaktionskinetik ist die *Halbwertszeit*  $\tau$ . Es handelt sich ganz allgemein um die Zeitdauer, nach der die Anfangskonzentration bzw. Anfangsteilchenzahl um die Hälfte abgenommen hat. Im Fall des radioaktiven Zerfalls bedeutet das, daß  $N = N_0/2$  ist. Durch Einsetzen dieser Bedingung in (24) erhält man:

$$\ln 2 = k \cdot \tau \quad \text{oder} \quad \tau = 0,693/k. \quad (25)$$

Häufig ist das erste Zerfallsprodukt eines radioaktiven Nuklids noch nicht wie im Fall (21) stabil, sondern zerfällt selbst weiter. Es ist z. B. bekannt, daß bis auf wenige Ausnahmen alle natürlichen radioaktiven Substanzen Bestandteil dreier

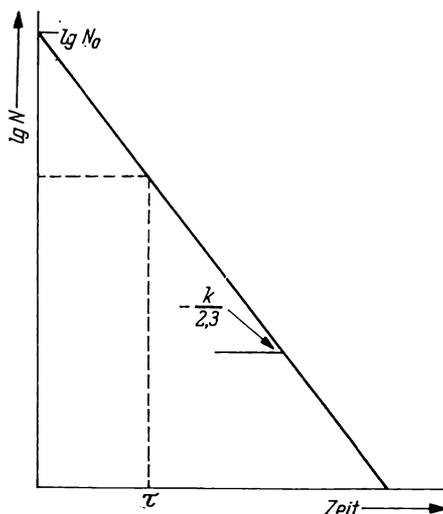
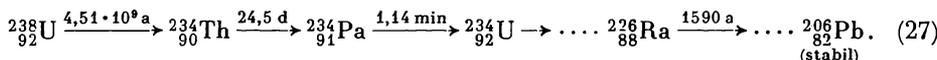


Bild C.3. Logarithmische Auswertung des in Bild C.2. dargestellten zeitlichen Verlaufs der Teilchenzahl (Aktivität oder Konzentration)

natürlicher radioaktiver Zerfallsreihen sind (Uran-Radium-Reihe, Thorium-Reihe und Actinium-Uran-Reihe). In diesen radioaktiven Zerfallsreihen liegt meist eine langlebige Muttersubstanz vor, die in eine Folge kurzlebiger Tochterprodukte zerfällt. Ein allgemeines Schema dafür wäre:



Als Beispiel mögen die ersten Stadien des radioaktiven Zerfalls in der Uran-Radium-Reihe dienen:



In einem ungestörten System dieser Art herrscht gewöhnlich radioaktives Gleichgewicht. Dieses entspricht einem stationären Zustand, in dem die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten gleich sind:

$$dN_A/dt = dN_B/dt = dN_C/dt = dN_D/dt. \quad (28)$$

Mit (18) ergibt sich daraus:

$$k_1 \cdot N_A = k_2 \cdot N_B = k_3 \cdot N_C, \quad (29)$$

und durch Einsetzen von (25) erhält man:

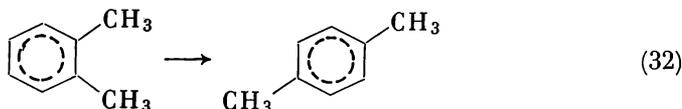
$$N_A/\tau_1 = N_B/\tau_2 = N_C/\tau_3. \quad (30)$$

Nach (30) verhalten sich also die Aktivitäten der einzelnen Komponenten im radioaktiven Gleichgewicht umgekehrt wie die Halbwertszeiten.

Eine völlig analoge Betrachtungsweise läßt sich auf chemische Reaktionen, die sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung vollziehen, anwenden. Homogene chemische Reaktionen, die sich nach einem solchen echten ersten Ordnungsprozeß vollziehen (d. h. die auch monomolekular sind), treten nicht sehr häufig auf. Dazu gehören in erster Linie Zersetzungsreaktionen, z. B. die Dehydrierung von Äthan zu Äthylen:



oder Isomerisierungsreaktionen, z. B.



Daneben gibt es aber auch, wie schon im Fall der sauren Esterverseifung gezeigt wurde, Reaktionen, die sich scheinbar nach einem Prozeß erster Ordnung vollziehen. Man kann Reaktionen, die nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung ablaufen, dann nach einem Gesetz erster Ordnung auswerten, wenn man die Konzentration einer Komponente in großem Überschuß wählt und damit deren effektive Konzentrationsabnahme im Verlauf der Reaktion verhindert. Ferner können auch verschiedene katalytische Reaktionen (sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Katalyse) nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ablaufen (s. S. 194, Fall b). Bei heterogenen Reaktionen ergibt sich dann ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Reaktanten an die Phasengrenzfläche bestimmt wird (s. S. 189). Häufig wird bei der Auswertung die Zunahme des Reaktionsproduktes mit der Zeit betrachtet, und man formuliert in Analogie zu (18):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x). \quad (33)$$

Mit  $a$  sei die Anfangskonzentration des Ausgangsstoffes und mit  $x$  die Konzentration des Produktes zur Zeit  $t$  bezeichnet. Unter Verwendung der Anfangsbedingungen ( $t = 0, x = 0$ ) erhält man nach Trennung der Variablen und Integration:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot t. \quad (34)$$

Man kann (34) noch umformen und erhält für die Zunahme des Reaktionsproduktes  $x$  mit der Zeit den Ausdruck:

$$x = a(1 - e^{-kt}). \quad (35)$$

Die Bestimmung von  $k$  kann graphisch erfolgen, analog zu der entsprechenden Bestimmung der Zerfallskonstante (Bild C.3.). Man trägt also  $\lg(a - x)$  gegen die Zeit  $t$  auf und erhält eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $\lg a$  und der Neigung  $-\frac{k}{2,3}$ .

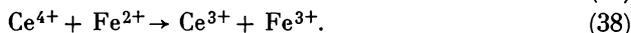
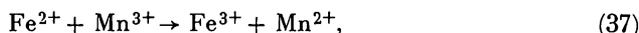
Die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung ist, wie man aus (33) leicht erkennt,  $[s^{-1}]$ .

### 3.2. Reaktionen 2. Ordnung

Nach diesem Typ vollziehen sich verschiedene Gasreaktionen, z. B. die schon erwähnte Bildung von HJ (Gleichung (2)) und umgekehrt dessen Zersetzung in die Ausgangsprodukte. Ein häufig zitiertes Beispiel ist weiter die alkalische Esterverseifung:



Auch viele Einelektronenübergangsreaktionen vollziehen sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, z. B.:



Die einfachste Form nimmt das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung an, wenn die Ausgangskonzentrationen beider Partner gleich sind. Man erhält dann:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2. \quad (39)$$

$c$  bedeutet die Konzentration eines Ausgangsstoffes. Trennung der Variablen und unbestimmte Integration ergibt:

$$\frac{1}{c} = k \cdot t + C. \quad (40)$$

Aus den Anfangsbedingungen ( $t = 0, c = c_0$ ) folgt  $C = 1/c_0$  und

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t. \quad (41)$$

Die Auswertung von (41) kann in der Weise erfolgen, daß man  $1/c$  gegen  $t$  aufträgt. Man erhält eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $1/c_0$  und der Neigung  $k$ .

Die Halbwertszeit  $\tau$  erhält man wieder durch Einsetzung der Bedingung  $c = c_0/2$  in (41). Sie ergibt sich zu:

$$\tau = \frac{1}{c_0 \cdot k}. \quad (42)$$

$k$  hat die Dimension  $[(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ .

Wenn gleiche Reaktantenkonzentrationen vorliegen, erhält man auch für Reaktionen höherer Ordnung relativ einfache integrierte Gleichungen und Beziehungen zwischen der Ausgangskonzentration  $c_0$  und der Halbwertszeit  $\tau$ . Betrachten wir allgemein eine Reaktion  $n$ -ter Ordnung, so ergibt sich analog zu (39) bis (42) folgendes:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n. \quad (43)$$

Trennung der Variablen und unbestimmte Integration führt zu:

$$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = k \cdot t + C,$$

und die Integrationskonstante  $C$  folgt aus den Anfangsbedingungen ( $t = 0$ ,  $c = c_0$ ) zu  $C = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}}$ . Daraus folgt dann:

$$\frac{1}{(n-1)} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k \cdot t. \quad (44)$$

Beziehung (44) gilt für alle  $n$  außer  $n = 1$ . Für den letzten Fall entsteht ein unbestimmter Ausdruck, dieser Fall entspricht jedoch einer Reaktion erster Ordnung und wurde schon weiter vorn behandelt. Für die Halbwertszeit einer Reaktion  $n$ -ter Ordnung ergibt sich aus (44) durch Einsetzen der Bedingung  $c = c_0/2$  folgendes:

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k \cdot c_0^{n-1}}. \quad (45)$$

Auch Reaktionen von *nullter Ordnung* kommen in der Praxis vor (s. S. 191). Durch Einsetzen von  $n = 0$  in (44) erhält man:

$$c_0 - c = k \cdot t. \quad (46)$$

Wir sehen, daß in diesem Fall eine direkte Proportionalität zwischen der Zeit und dem Reaktionsumsatz besteht, man erhält also durch Auftragen von  $c$  gegen  $t$  eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $c_0$  und dem Anstieg  $k$ . Der letztere Reaktionstyp kommt vorwiegend bei heterogenen Reaktionen vor.

Eine etwas kompliziertere Gestalt nehmen die kinetischen Gleichungen an, wenn die Ausgangskonzentrationen der beiden Reaktanten unterschiedlich sind. Betrachten wir eine Reaktion zweiter Ordnung und bezeichnen die Ausgangskonzentration der Komponente A mit  $a$  und die der Komponente B mit  $b$  und den gebildeten Anteil eines der Reaktionsprodukte mit  $x$ , so kann man die Geschwindigkeitsgleichung folgendermaßen ansetzen:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x). \quad (47)$$

Trennung der Variablen ergibt:

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt. \quad (47a)$$

Dieses Integral wird durch Partialbruchzerlegung gelöst, und man erhält:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{M}{(a-x)} + \frac{N}{(b-x)}$$

; die Bestimmung der Konstanten  $M$  und  $N$  aus der Identitätsbedingung oder durch Koeffizientenvergleich nach vorheriger Umstellung ergibt:  $N = 1/(a-b)$  und  $M = 1/(b-a)$ . So gewinnt man aus dem Integral die Summe zweier einfacher Integrale und erhält nach kurzer Rechnung:

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{b-x}{a-x} = kt + C.$$

Die Integrationskonstante  $C$  ergibt sich wieder aus den Anfangsbedingungen ( $t = 0, x = 0$ ) zu  $C = \frac{1}{(b-a)} \cdot \ln \frac{b}{a}$ , und man erhält schließlich:

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = k \cdot t. \quad (48)$$

Man erkennt, daß auch in diesem Fall die graphische Auswertung noch relativ einfach durchführbar ist. Durch Auftragung von  $\lg \frac{(b-x)}{(a-x)}$  gegen  $t$  erhält man eine Gerade, deren Neigung gleich  $\frac{k \cdot (a-b)}{2,3}$  und deren Ordinatenabschnitt gleich  $\lg \frac{a}{b}$  ist. Man erkennt ferner, daß für diesen Fall eine Angabe der Halbwertszeit für die Gesamtreaktion ihren Sinn verliert, hier müßte angegeben werden, ob sich die Halbwertszeit auf die Komponente A oder B bezieht.

### 3.3. Bestimmung der Reaktionsordnung

Mit den hier angegebenen Beziehungen ist zwar die kinetische Auswertung einer ganzen Anzahl von Reaktionen möglich, doch laufen viele Reaktionen auch nach wesentlich komplizierteren Geschwindigkeitsgesetzen ab. Mitunter sind diese Gesetze nicht mehr geschlossen integrierbar, so daß man auf Annäherungen durch Reihenentwicklung oder auf den Einsatz von Rechenautomaten angewiesen ist. Für solche komplizierteren Reaktionen kommen für die Bestimmungen der Reaktionsordnung im wesentlichen zwei Methoden in Frage, die Methode der *Anfangsgeschwindigkeiten* und die *Halbwertszeitmethode*.

#### 3.3.1. Bestimmung der Reaktionsordnung aus der Konzentrationsabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit

Für eine beliebig komplizierte Reaktion, deren Ordnungen in bezug auf die einzelnen Komponenten zu bestimmen sei, macht man den folgenden Ansatz für das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n \cdot c_C^p \dots, \quad (49)$$

dabei bedeuten  $m, n, p, \dots$  die zu bestimmenden Reaktionsordnungen. Dazu verfahren wir im einzelnen folgendermaßen: Zur Bestimmung der Reaktions-

ordnung  $m$  wählen wir die Konzentrationen an B und C in größerem Überschuß, so daß sie im Verlauf eines bestimmten Zeitintervalls konstant sind. Die Anfangskonzentrationen  $c_0$  für die Komponente A variieren wir und bestimmen die Anfangsgeschwindigkeit. Diese erhält man durch Anlegen der Tangenten an die Anfangspunkte der entsprechenden Konzentrations-Zeit-Kurven (Bild C.4). Für den Fall, daß  $m > 1$ , ist zu erwarten, daß mit zunehmender Anfangskonzentration der Komponente A auch die Anfangsgeschwindigkeit zunimmt. Durch Einführung

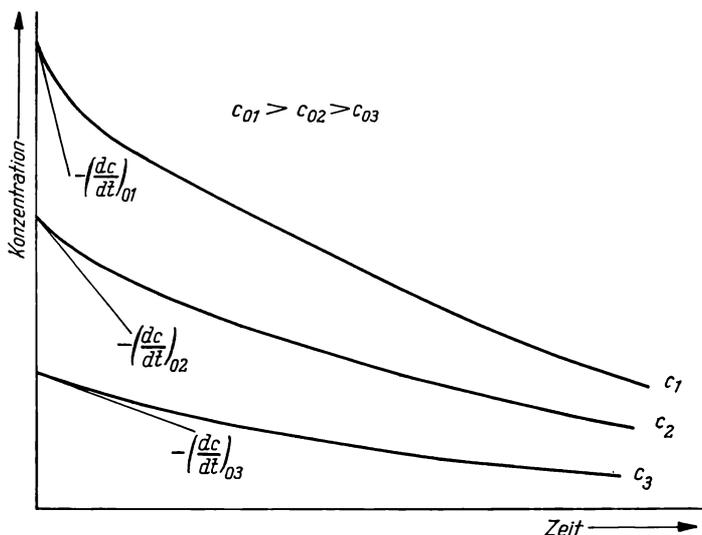


Bild C.4. Abnahme der Konzentrationen der Ausgangsstoffe mit der Zeit zur Bestimmung der Reaktionsordnung aus der Anfangsgeschwindigkeit. Die Anfangskonzentrationen nehmen in der Reihenfolge  $c_{01} > c_{02} > c_{03}$  ab

der Anfangsgeschwindigkeit in (49) und Logarithmieren dieser Beziehung erhält man:

$$\lg \left( \frac{dc}{dt} \right)_0 = \lg k + m \cdot \lg c_A + n \cdot \lg c_B + p \cdot \lg c_C. \quad (50)$$

Werden nun alle Konzentrationen außer  $c_A$  konstant gehalten und trägt man  $\lg (dc/dt)_0$  gegen  $\lg c_A$  auf, so erhält man nach Gleichung (50) eine Gerade, aus deren Neigung sich  $m$  ergibt. In analoger Weise kann man die Reaktionsordnungen  $n$  und  $p$  durch Variation der jeweils zugehörigen Komponentenkonzentrationen bestimmen. Selbstverständlich ist die Berechnung der entsprechenden Reaktionsordnungen aus den so erhaltenen experimentellen Ergebnissen auch nach der Zweipunktegleichung für eine Gerade möglich.

### 3.3.2. Halbwertszeitmethode

Die Grundlage für diese Methode bildet der durch Beziehung (45) gegebene Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung, der Halbwertszeit und der

Anfangskonzentration  $c_0$ . Auch hier variiert man die Konzentration der Komponente, deren Ordnung bestimmt werden soll, hält die Konzentrationen der anderen Bestandteile konstant und mißt die Halbwertszeit  $\tau$  als Funktion der Anfangskonzentration  $c_0$  für diese Komponente. Die Konzentrationen aller anderen Komponenten hält man wiederum konstant. Durch Logarithmieren von (45) erhält man:

$$\lg \tau = \lg \left[ \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \right] - (n-1) \lg c_0. \quad (51)$$

Auch hier kann man durch graphische Darstellung von  $\lg \tau$  gegen  $\lg c_0$  aus der Neigung dieser Geraden gemäß (51)  $(n-1)$  bestimmen bzw. auch nach der folgenden Beziehung berechnen:

$$\lg \frac{\tau_1}{\tau_2} = (n-1) \lg \frac{c_{02}}{c_{01}}. \quad (52)$$

Man wird mitunter feststellen, daß die nach beiden Methoden ermittelten Reaktionsordnungen nicht übereinstimmen. Dies liegt daran, daß sich die Einflüsse von Zwischenstoffen auf die Anfangsgeschwindigkeit meist noch nicht bemerkbar machen und damit auch in der nach dieser Methode bestimmten Reaktionsordnung noch nicht zum Ausdruck kommen. Der Einfluß dieser Zwischenstoffe kann aber durchaus einen Einfluß auf die nach der Halbwertszeitmethode bestimmten Reaktionsordnungen haben.

#### C.4. Experimentelle Gesichtspunkte zur chemischen Kinetik

Wie schon mehrfach erwähnt, soll das primäre Ergebnis kinetischer Untersuchungen die Änderung der Konzentration der Reaktanten mit der Zeit liefern. Demnach laufen kinetische Untersuchungen auf Konzentrationsbestimmungen hinaus, d. h., es werden chemische oder physikalisch-chemische Analysenmethoden zur Anwendung kommen. Bedingung für die Brauchbarkeit einer Analysenmethode ist, daß sie schnell gegenüber der für die kinetische Untersuchung zur Verfügung stehenden Zeit ist. Bei hinreichend langsamen Reaktionen ( $0,5 \text{ h} < \tau < 100 \text{ h}$ ) kann man so verfahren, daß man zu bestimmten Zeiten dem Reaktionssystem eine Probe entnimmt und in dieser Probe die Reaktion zum Stillstand bringt. Dies kann man entweder durch starke Unterkühlung des Reaktionssystems (die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung um  $10^\circ \text{C}$  nach einer empirischen Regel von VAN'T HOFF um etwa das Zwei- bis Dreifache zu) oder durch Entfernung eines der Reaktanten aus dem Reaktionssystem, z. B. durch Ausfällung desselben als schwerlöslichen Niederschlag, erreichen. Auf diese Art und Weise ist allerdings nur eine diskontinuierliche Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion möglich. Wesentlich günstiger ist es, kontinuierliche Methoden zur Bestimmung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion zu verwenden, bei sehr schnellen Reaktionen kommen sogar ausschließlich kontinuierliche Methoden in Betracht.

Folgende Analysenmethoden werden zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs einer Reaktion am häufigsten angewandt: Als erstes sei die direkte Konzentrationsmessung mittels *gravimetrischer* oder *maßanalytischer* Methoden genannt. Diese Methoden sind allerdings in der modernen Kinetik nahezu ausschließlich durch physikalisch-chemische Meßmethoden ersetzt worden, d. h., man mißt physikalische Kenngrößen, die der Konzentration proportional sind. So kann z. B. bei Gasreaktionen die *Änderung des Drucks* des Gesamtsystems als Funktion der Zeit verfolgt werden. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist allerdings, daß sich die Molzahlen der Gase auf Seiten der Ausgangsstoffe einerseits und der Produkte andererseits unterscheiden, so daß die Reaktion auch mit einer effektiven Druckänderung verbunden ist. Für Gasreaktionen werden neuerdings auch modernere Meßmethoden angewandt, z. B. die *Massenspektrometrische Analyse* oder Methoden auf der Grundlage von *Wärmeleitfähigkeitsmessungen* (Gaschromatographie).

Auch Reaktionen in Lösungen können gut anhand physikalischer oder physikalisch-chemischer Parameter verfolgt werden, z. B. durch *Leitfähigkeitsmessungen* (brauchbar für Ionenreaktionen, die unter Änderung der Ionenzahl ablaufen), durch Messung der Lichtabsorption (die Absorption ist nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz der Konzentration proportional). Auch das unterschiedliche *optische Drehvermögen* zwischen Ausgangs- und Endstoffen kann zur Konzentrationsbestimmung angewandt werden (z. B. bei der Untersuchung der Rohrzuckerinversion). Die Anwendung *polarographischer Untersuchungsmethoden* beruht im wesentlichen darauf, daß die Größe der Grenzströme der Konzentration proportional ist.

Der Vorteil dieser physikalisch-chemischen Analysenmethoden besteht darin, daß hier eine kontinuierliche Verfolgung der Konzentration mit der Zeit möglich ist, daß also keine Unterbrechung der Reaktion erforderlich ist.

Problematisch wird die Ermittlung der Konzentrationszeitkurven für sehr schnelle Reaktionen, doch gegenwärtig ist man in der Lage, auch diese Reaktionen durch moderne Methoden zu erfassen. Dazu gehören z. B. *oszillographische und polarographische Methoden*. Auch die Methode des *Isotopenaustausches* gestattet die Erfassung sehr schneller Reaktionen, wobei allerdings nur solche Reaktionen in Frage kommen, die mit dem Mechanismus der Austauschreaktion im Zusammenhang stehen. Diese Reaktionen können durchaus sehr schnell sein und trotzdem kann deren Geschwindigkeit noch erfaßt werden, da die Neuverteilung der Nuklide über eine mehrfache Hin- und Rückreaktion abläuft und daher langsamer als die zum Austausch führende Reaktion ist.

Auch die paramagnetische *Elektronenresonanz* kann zur Erfassung sehr schneller chemischer Reaktionen und zur Ermittlung kurzlebiger Zwischenprodukte angewendet werden. Zu den schnellsten chemischen Reaktionen, die fast identisch mit den maximalen Stoßzahlen sein können ( $\approx 10^{12} \cdot \text{s}^{-1}$ ), gehören die Protonenübergangsreaktionen sowie verschiedene Elektronenübertragungsreaktionen. Hier wurden in jüngster Zeit mit großem Erfolg sog. *Relaxationsmethoden* zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten angewendet. Diese beruhen darauf, daß man auf ein System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, eine kurzzeitige Störung (z. B. Ultraschall) einwirken läßt. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, und die Geschwindigkeit der Neueinstellung kann u. a. oszillographisch verfolgt werden. Die Zeit, die bis zur Neueinstellung des Gleich-

gewichtetes vergeht, nennt man auch Relaxationszeit, und diese hängt über eine quantitativ erfaßbare Beziehung mit der Geschwindigkeitskonstante zusammen. Neben Ultraschall kann auch eine kurzfristige Temperaturerhöhung zur Störung des Gleichgewichtes benutzt werden.

## C.5. Über den Aufbau der Geschwindigkeitskonstanten

### 5.1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Schon im vorigen Jahrhundert wurde gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in den meisten Fällen mit steigender Temperatur zunimmt. Nach VAN'T HOFF nimmt bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwei- bis Dreifache zu. Es wurde ferner gefunden, daß die Temperaturabhängigkeit von  $k$  der folgenden, zunächst empirischen Beziehung genügt:

$$\lg k = B - \frac{A}{T}. \quad (53)$$

Wenn man demnach  $\lg k$  gegen  $1/T$  aufträgt, erhält man eine Gerade mit der Neigung  $A$  und dem Ordinatenabschnitt  $B$ . Von ARRHENIUS und VAN'T HOFF wurde folgende Erklärung für Beziehung (53) gegeben:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (54)$$

Daraus folgt:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (55)$$

In dieser Beziehung bedeuten  $E$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die Gaskonstante und  $k_0$  den Häufigkeitsfaktor (mitunter auch als Frequenzfaktor oder Stoßzahl bezeichnet). Zu einer genaueren Erklärung des Häufigkeitsfaktors  $k_0$  werden wir noch kommen (s. 5.2.). Beziehung (55) sagt aus, daß letztlich nicht jede Begegnung zur Reaktion führt, sondern nur der Bruchteil, der im Moment des Stoßes zumindest die Aktivierungsenergie  $E$  aufbringt. Häufig wird die ARRHENIUSsche Gleichung auch in der Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (56)$$

angewandt. Durch Integration innerhalb des Temperaturintervalls von  $T_1$  bis  $T_2$  erhält man:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (57)$$

Diese Beziehung gestattet es, die Aktivierungsenergie durch Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen zu berechnen.

## 5.2. Zur Interpretation des Häufigkeitsfaktors

Eine theoretische Erklärung der ARRHENIUSSchen Gleichung (55) wurde ursprünglich auf der Grundlage der kinetischen Gastheorie gegeben. Damit eine Reaktion ablaufen kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Molekeln müssen sich begegnen;
2. Sie müssen im Moment der Begegnung eine hinreichende Energie zur Bildung des aktivierten Zustands aufbringen.

Das Wesen des aktivierten Zustands wird später noch erklärt. Eine erste Vorstellung über den aktivierten Zustand kann man sich schon anhand von Bild C.5. bilden. Das Anfangsniveau der Molekeln sei durch die Enthalpie des Ausgangssystems  $H_1$  bezeichnet, das energetisch tiefer liegende Endniveau durch  $H_2$ .

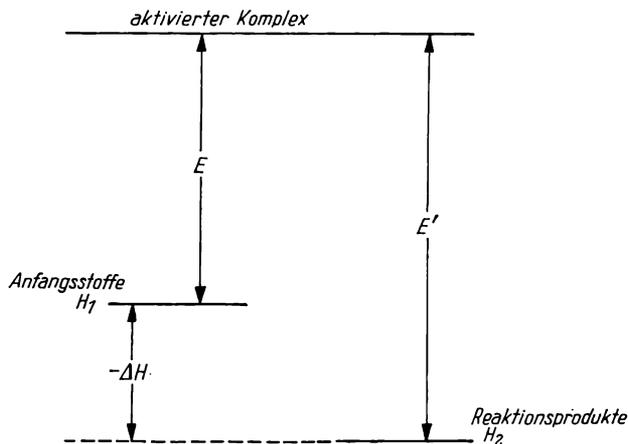


Bild C.5. Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion und der Reaktionsenthalpie

Der Ablauf der Reaktion bedeutet den Übergang der Ausgangsstoffe vom Energieniveau  $H_1$  in die Reaktionsprodukte vom Energieniveau  $H_2$ , wobei die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  frei wird (s. S. 218). Damit die Reaktion ablaufen kann, ist es erforderlich, daß während des Stoßes die Energie  $E$  zur Bildung des aktivierten Komplexes aufgebracht wird, und diese Energie entspricht unserer Aktivierungsenergie. Man erkennt aus der Abbildung gleichzeitig, daß die Differenz aus der Aktivierungsenergie der Hin- und Rückreaktion identisch ist mit der Reaktionsenthalpie:  $\Delta H = E - E'$ .

Wir bezeichnen nun den Bruchteil der Molekeln, die wirklich zur Reaktion führen (aktive Molekeln), mit  $q$  und die Stoßzahl pro ml mit  $Z$ ; dann ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k = Z \cdot q. \quad (58)$$

Die beiden Größen  $Z$  und  $q$  lassen sich aus der kinetischen Gastheorie berechnen. So folgt aus einfachen gaskinetischen Betrachtungen (s. S. 50), daß sich für ein Gas mit nur einer Molekülart  $Z$  folgendermaßen ergibt:

$$Z_1 = \sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 \bar{w} n^2 \quad [\text{Stöße/cm}^3]. \quad (59)$$

Hier bedeuten  $\bar{w}$  die mittlere Geschwindigkeit,  $\sigma$  den Moleküldurchmesser und  $n$  die Zahl der Molekeln pro  $\text{cm}^3$ . Für die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{w}$  ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie der Ausdruck  $\bar{w} = 0,921 \sqrt{3 RT/M}$ . Setzt man diesen Ausdruck für  $\bar{w}$  in (59) ein, so erhält man für die Stoßzahl einer Molekülart den Ausdruck:

$$Z_1 = 6,5 \cdot 10^4 \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (60)$$

Betrachtet man die Stoßzahl für verschiedene Molekülarten, so ergibt sich noch ein etwas anderer Ausdruck.

Das Verhältnis der aktiven Molekeln, die zur Reaktion führen, zur Gesamtzahl aller Molekeln ergibt sich gleichfalls aus der kinetischen Gastheorie. Aus dem MAXWELLSCHEN Verteilungsgesetz (s. S. 47) folgt, daß in einem Gas mit  $n$  Molekeln  $/\text{cm}^3$  bei der Temperatur  $T$  die Zahl der Molekeln  $n'$ , die die Aktivierungsenergie  $E$  besitzen, folgender Beziehung genügen:

$$n' = n \cdot e^{-E/RT}, \quad (61)$$

$$q = e^{-E/RT}, \quad (62)$$

und durch Einsetzen von  $q$  in (58) erhält man:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT}. \quad (63)$$

Auf diese Art und Weise erhält also der Faktor  $k_0$  in der ARRHENIUSSCHEN Gleichung (55) tatsächlich die Bedeutung einer Stoßzahl. Wir wollen die Übereinstimmung der nach dieser Stoßtheorie berechenbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k$  am Beispiel des Zerfalls von HJ in  $\text{H}_2$  und  $\text{J}_2$  bei  $556^\circ\text{K}$  überprüfen. Der experimentelle Wert beträgt bei dieser Temperatur  $k = 3,5 \cdot 10^{-7} [\text{s}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}]$ , und die Aktivierungsenergie beträgt  $44 \text{ kcal/mol}$ . Der gaskinetische Durchmesser  $\sigma$  beträgt für HJ  $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , und die Konzentration von HJ betrage  $1 \text{ Mol/l} \cong 6 \cdot 10^{20}$  Molekeln pro  $\text{cm}^3$ . Durch Einsetzen der Werte für  $\sigma$ ,  $n$ ,  $M = 127,9$  und  $T$  in (60) erhält man:  $Z_1 = 6,0 \cdot 10^{31} \text{ Stöße/cm}^3$ . Mit der angegebenen Aktivierungsenergie ergibt sich aus (62)  $q = 5,2 \cdot 10^{-13}$ . Setzt man die so errechneten Werte für  $z$  und  $q$  in (58) ein, so erhält man:

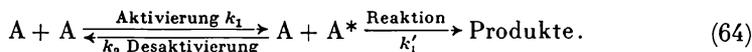
$$k = z \cdot q = 3,1 \cdot 10^{14} \left[ \frac{\text{Molekeln}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] \cong \frac{3,1 \cdot 10^{14} \cdot 1000}{6,2 \cdot 10^{23}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right].$$

Man kann die Übereinstimmung zwischen dem auf Grundlage der Stoßtheorie berechneten Wert für die Geschwindigkeitskonstante mit dem experimentellen Wert angesichts des absoluten Charakters dieser Berechnung als sehr gut bezeichnen.

Die HJ-Zerfallsreaktion gehört allerdings zu den wenigen Beispielen, für die die Stoßtheorie eine befriedigende Deutung der experimentellen Geschwindigkeits-

konstante zuläßt. Für viele andere Gasreaktionen, vor allem aber für Lösungsreaktionen gibt die Stoßtheorie häufig völlig unzutreffende, mitunter bis zu dem Faktor  $10^9$  zu hohe Werte. Eine gewisse Verbesserung der Stoßtheorie wurde durch Einführung des sog. statistischen Faktors  $P$  (manchmal auch als Wahrscheinlichkeitsfaktor bezeichnet) erreicht. Dieser Faktor soll zum Ausdruck bringen, daß nur solche Stöße wirksam sein können, die in einer bestimmten kritischen Lage erfolgen (im Falle einfacher Molekeln z. B. senkrecht zur Bindungsachse).  $P$  wird besonders bei großen Molekeln sehr klein, da ein Stoß auf das Reaktionszentrum um so seltener erfolgt, je größer die Molekel ist. Eine genaue und quantitativ erfaßbare Erklärung für den statistischen Faktor  $P$  konnte auf Grundlage der Stoßtheorie nicht gegeben werden.

VON LINDEMANN wurde 1922 die Stoßtheorie auch auf monomolekulare Reaktionen ausgedehnt. Er nahm an, daß auch hier dieselbe Grundlage wie für die bimolekulare Reaktion gültig ist, daß also der eigentlichen Reaktion eine Aktivierung der Molekeln durch einen Stoß vorausgehen muß. Die aktivierten Molekeln haben nun zwei Möglichkeiten für ihre Umwandlung, entweder Desaktivierung durch weitere Stöße oder eben Umwandlung in die Reaktionsprodukte:



Im Falle monomolekularer Reaktionen existiert ein Gleichgewicht zwischen aktivierten und nichtaktivierten Molekeln, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Umwandlung der aktivierten Molekeln in Reaktionsprodukte bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach proportional der Konzentration der aktivierten Molekeln, und man kann schreiben:

$$v = k'_1 \cdot c_{A^*}. \quad (65)$$

Die Konzentration der aktivierten Molekeln  $c_{A^*}$  ergibt sich aus dem MWG wie folgt:

$$K = \frac{c_A c_{A^*}}{c_A^2} = \frac{c_{A^*}}{c_A}; \quad c_{A^*} = K \cdot c_A. \quad (66)$$

Durch Einsetzen von (66) in (65) erhält man:

$$v = k'_1 \cdot K \cdot c_A = k_1 c_A. \quad (67)$$

### 5.3. Zur EYRINGSchen Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit

Die Grundlage der EYRINGSchen Theorie besteht in der Annahme, daß sich zwischen den Ausgangsprodukten einer Reaktion und einem aktivierten Komplex ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Mit den Methoden der statistischen Thermodynamik wird nun versucht, die Gleichgewichtskonstante aus spektroskopischen Daten zu berechnen. Ferner soll die Aktivierungsenergie mittels quantenmechanischer Methoden theoretisch vorausberechnet werden.

Hier sollen nur einige anschauliche Gesichtspunkte der EYRINGSchen Theorie dargelegt werden, da sie zum tieferen Verständnis über das Wesen chemischer

Reaktionen beitragen können. Nach den EYRINGSCHEN Vorstellungen kann man den Ablauf einer Reaktion folgendermaßen formulieren:



Die energetischen Verhältnisse während des Ablaufs der chemischen Reaktion sollen hier durch ein Potentialkurvenschema veranschaulicht werden (Bild C.6.).

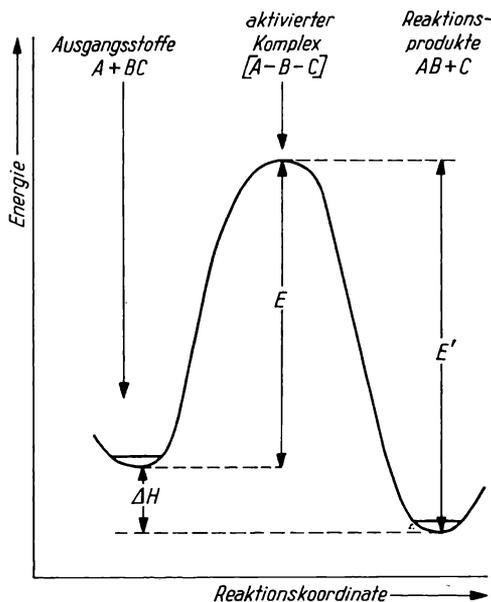
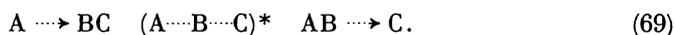


Bild C.6. Potential-Kurven-Schema zur Erklärung der Aktivierungsenergie beim Ablauf einer bimolekularen Reaktion

Auf der Ordinatenachse ist die Energie und auf der Abszissenachse die mit der Änderung des Abstands der Reaktanten während des Reaktionsablaufs zusammenhängende Reaktionskoordinate aufgetragen. Zum Ablauf der Reaktion ist es nun erforderlich, die Potentialbarriere zwischen dem energetischen Zustand der Ausgangsstoffe und dem Energiezustand des aktivierten Komplexes zu überwinden, die dazu erforderliche Energie stellt wiederum die Aktivierungsenergie dar. Auf die Möglichkeit einer nichtklassischen Überwindung dieses Energieberges (Tunneleffekt) soll erst später eingegangen werden.

Die Aktivierungsenergie kann man sich aus der Änderung des Bindungsabstandes der am Reaktionssystem beteiligten Molekeln erklären:



Nähert sich also die Komponente A der Komponente BC, deren Bindung im Verlauf der Reaktion gespalten werden soll, so lockert sich zunächst die Bindung B—C, und zwar um so stärker, je weiter sich A an B annähert. Die damit

verbundenen energetischen Wechselwirkungen finden in der Aktivierungsenergie ihren Ausdruck. Im aktivierten Komplex (A---B---C)\* sind die Bindungen zwischen den drei Bestandteilen etwa gleichermaßen aufgelockert, und schließlich wird bei weiterer Annäherung von A an B sich die Komponente C aus dem aktivierten Komplex entfernen. Wir wollen noch eine weitere angenäherte Erklärung erläutern, die sich aus der Eyringschen Theorie für den Häufigkeitsfaktor  $k_0$  ergibt. Die Geschwindigkeit der Reaktion werde durch den Zerfall des aktivierten Komplexes in die Reaktionsprodukte bestimmt. Sie ist proportional der Frequenz  $\nu$  der Schwingungen im aktivierten Komplex längs der Reaktionskoordinate:

$$\nu = \nu[\text{ABC}]^*. \quad (70)$$

Die Gleichgewichtskonstante zwischen Ausgangsstoff und aktiviertem Komplex beträgt:

$$K^* = \frac{[\text{ABC}]^*}{[\text{A}] \cdot [\text{BC}]}; \quad [\text{ABC}]^* = K^*[\text{A}][\text{BC}]. \quad (71)$$

Durch Einsetzen von (70) in (71) erhält man:

$$\nu = \nu \cdot K^*[\text{A}][\text{BC}]. \quad (72)$$

Das entspricht dem üblichen Ausdruck für eine Reaktion zweiter Ordnung, wenn man die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  folgendermaßen ausdrückt:

$$k' = \nu \cdot K^*. \quad (73)$$

Es gilt nun, die beiden unbekanntenen Größen  $\nu$  und  $K^*$  zu erklären. Die Energie der Schwingungsbewegung ergibt sich (s. S. 49) für einen Freiheitsgrad (den der Schwingung längs der Koordinate) zu:

$$h\nu = k \cdot T; \quad \nu = \frac{k \cdot T}{h}. \quad (74)$$

Einsetzen von (74) in (73) ergibt:

$$k' = \frac{k \cdot T}{h} K^*. \quad (75)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K^*$  ersetzen wir nach der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisotherme (s. S. 254) folgendermaßen:

$$K^* = e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}. \quad (76)$$

Durch Einsetzen von (76) in (75) erhalten wir schließlich für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion den folgenden Ausdruck:

$$k' = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-E/RT}. \quad (77)$$

Die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  wurde dabei als nahezu identisch mit der Aktivierungsenergie  $E$  angenommen (beide Größen unterscheiden sich etwa um 0,5 kcal/mol, was etwa der Meßgenauigkeit für die Aktivierungsenergie entspricht). Ein Vergleich von (77) mit (55) zeigt, daß der Häufigkeitsfaktor in der ARRHENIUS-

schen Gleichung nach der Eyringschen Theorie mit folgendem Ausdruck identisch ist:

$$k_0 = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}. \quad (78)$$

Der Faktor  $kT/h$  beträgt bei Zimmertemperatur etwa  $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  und stellt sozusagen eine maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit dar. Der Ausdruck  $e^{\Delta S^*/R}$  entspricht dem statistischen Faktor  $P$  in der Stoßtheorie (s. S. 174).  $\Delta S^*$  stellt die Aktivierungsentropie dar und ist eine von der Art und Beschaffenheit des aktivierten Komplexes abhängige Größe, sie kann als ein Ausdruck für den Ordnungszustand des aktivierten Komplexes aufgefaßt werden. In den meisten Fällen ist sie negativ, ganz entsprechend unserer Erklärung der Entropie (s. S. 233), die mit zunehmendem Ordnungsgrad abnimmt, und die Bildung eines aktivierten Komplexes stellt ja gegenüber den Ausgangsstoffen einen höheren Ordnungszustand dar. Die Eyringsche Theorie ist eine wesentliche Weiterentwicklung in der theoretischen Durchdringung der chemischen Kinetik gegenüber der Stoßtheorie, sie gibt z. B. eine quantitativ erfaßbare Erklärung für den statistischen Faktor  $P$ , ist anwendbar für die Absolutberechnung von Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten, jedoch insofern noch begrenzt, als gegenwärtig noch zu wenig über die wirkliche Struktur und die Eigenschaften der aktivierten Komplexe bekannt ist.

## C.6. Kompliziertere Reaktionen

### 6.1. Berücksichtigung der Rückreaktionen

Vielfach verlaufen chemische Reaktionen nicht quantitativ in dem Sinne, daß sich z. B. ein äquimolares Ausgangsgemisch vollständig in die Reaktionsprodukte umwandelt, sondern die Reaktion verläuft nur bis zu einem bestimmten, aus thermodynamischen Daten (s. S. 255) voraussagbaren Gleichgewicht (z. B. Ammoniakgleichgewicht, HJ-Bildung, viele Redoxreaktionen u. a. m.). Das macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn die Gleichgewichtskonstante  $K$  in der Größenordnung um eins liegt. Wenn man vollständigen Umsatz erreichen will, muß man in solchen Fällen eines der Reaktionsprodukte aus dem Gleichgewicht entfernen. Bei derartigen Reaktionen macht sich die Rückreaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar, und sie ist zu berücksichtigen, sobald das Reaktionsprodukt in größeren Konzentrationen vorliegt. Sie wird um so stärker ins Gewicht fallen, je weiter man sich dem Gleichgewichtszustand annähert. Unter der Berücksichtigung der Rückreaktion muß z. B. die Bildungsgeschwindigkeit von HJ im Gleichgewicht 2 durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz ausgedrückt werden:

$$v = k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{J}_2} - k'_1 p_{\text{HJ}}^2. \quad (79)$$

$k_1$  bedeutet die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion,  $k'_1$  die der Rückreaktion. Aus (79) kann man erkennen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion

durch die Subtraktion des Anteils der Rückreaktion von der Bildungsgeschwindigkeit wesentlich schneller mit der Zeit abfällt als die Geschwindigkeit einer einfachen Reaktion zweiter Ordnung. Mit fortschreitender Reaktionszeit wird schließlich ein Zustand erreicht, bei dem die Geschwindigkeit der Rückreaktion gleich der der Hinreaktion ist, die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit  $v$  in (79) ist dann gleich Null. In diesem Zustand tritt keine effektive Veränderung mehr im Reaktionssystem ein. Dieser Zustand wird als *chemisches Gleichgewicht* bezeichnet. Aus (79) folgt:

$$k_1 p_{\text{H}_2} p_{\text{J}_2} = k'_1 p_{\text{HJ}}^2. \quad (79a)$$

Löst man diese Beziehung nach den Partialdrücken auf und bezeichnet den Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion als *Gleichgewichtskonstante*  $K$ , so erhält man das *Massenwirkungsgesetz* (MWG):

$$K = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{p_{\text{HJ}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{J}_2}}. \quad (79b)$$

Eine allgemeine Schreibweise für das MWG werden wir noch kennenlernen (s. S. 240). Vergleicht man die VAN'T HOFF'sche Reaktionsisobare (s. S. 252) und die ARRHENIUS'sche Gleichung (56), so erkennt man die Richtigkeit der schon weiter vorn aufgestellten Behauptung, wonach die Reaktionsenthalpie gleich der Differenz aus den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion ist:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln (k_1/k_2)}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Der Anteil der Rückreaktion muß bei der Auswertung von Versuchsergebnissen für eine Reaktion von diesem Typ berücksichtigt werden. Dabei geht man meist so vor, daß man die Geschwindigkeitskonstante  $k'_1$  durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  ersetzt:

$$K = \frac{k_1}{k'_1}; \quad k'_1 = \frac{k_1}{K}. \quad (80)$$

Man kann auch direkt die Gleichgewichtskonzentrationen in das Geschwindigkeitsgesetz einführen und dann integrieren. Betrachten wir z. B. den einfachen Fall, daß sowohl Hin- als auch Rückreaktion jeweils von der ersten Ordnung sind



Die Geschwindigkeitsgleichung für diesen Fall lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k'_1 \cdot x. \quad (82)$$

Im Gleichgewicht tritt keine Bruttokonzentrationsänderung mehr auf, es gilt

$\frac{dx}{dt} = 0$ ; und aus (82) folgt dann:

$$k_1' = \frac{k_1(a - x_g)}{x_g} \quad (83)$$

( $x_g$  ist die Gleichgewichtskonzentration der Komponente B), oder nach Einsetzen dieses Ausdrucks in (82):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_g} (x_g - x). \quad (84)$$

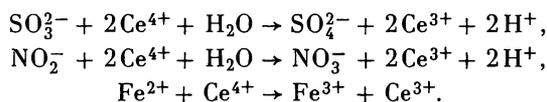
Durch Einsetzen der Grenzen  $t = 0$  und  $x = 0$  und Integration von (84) erhält man schließlich die integrierte Form:

$$\frac{x_g}{a} \cdot \ln \left( \frac{x_g}{x_g - x} \right) = k_1 t. \quad (85)$$

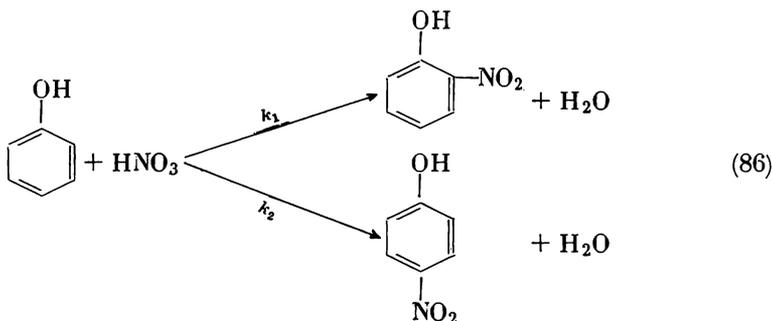
Aus (85) ist zu erkennen, daß auch hier eine logarithmische Auswertung möglich ist.

## 6.2. Parallelreaktionen

Wenn ein Reaktant mit mehreren Bestandteilen eines Reaktionsgemisches gleichzeitig reagieren kann, oder wenn bei der Reaktion mit einem Stoff aus einem Reaktanten verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können (z. B. verschiedene Wertigkeitsstufen bei Redoxreaktionen), so spricht man auch von Parallelreaktionen. Diese Fälle treten sehr häufig auf. Liegen in einer wäßrigen Lösung gleichzeitig mehrere oxydationsfähige Ionen vor, z. B.  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{Fe}^{2+}$ , und gibt man zu dieser Lösung ein starkes Oxydationsmittel, z. B.  $\text{Ce}^{4+}$  in saurer Lösung, so können alle drei möglichen Oxydationsreaktionen nebeneinander ablaufen:



Der andere Fall, daß aus einem Ausgangsstoff verschiedenartige Reaktionsprodukte entstehen können, tritt z. B. bei der Nitrierung von Phenol auf. Hierbei entstehen gleichzeitig ortho- und para-Nitrophenol



Parallelreaktionen können mitunter mit so unterschiedlicher Geschwindigkeit verlaufen, daß z. B. eine von zwei möglichen noch gar nicht ins Gewicht fällt und sich dadurch der Beobachtung entzieht. Selbst das Lösungsmittel kann als möglicher Reaktionspartner eine Rolle spielen. Dieser Effekt macht sich z. B. bei den Oxydationsreaktionen durch Permanganat in alkalischer Lösung bemerkbar (hier wird neben der Oxydation der gewünschten Komponente, z. B. der Methylgruppe einer organischen Verbindung, auch Wasser unter dem katalytischen Einfluß der Hydroxidionen zu  $O_2$  oxydiert).

Soweit die möglichen Parallelreaktionen mit vergleichbaren Geschwindigkeiten verlaufen, ist auch hier eine geschlossene Auswertung häufig noch möglich. Betrachten wir z. B. die Nitrierungsreaktion (86). Die Zunahme der Konzentration an ortho-Nitrophenol werde mit  $x_1$ , die an para-Nitrophenol mit  $x_2$  bezeichnet, die Konzentration der Ausgangsstoffe wie üblich mit  $a$  und  $b$ , dann ist folgender Ansatz möglich:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x)(b-x); \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x)(b-x). \quad (87)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für den Gesamtreaktionsverlauf ergibt sich dann zu:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot (a-x) \cdot (b-x). \quad (88)$$

Durch eine geschlossene Auswertung nach einer Reaktion zweiter Ordnung (48) erhält man also hier die Summe aus beiden Konstanten. Durch Division der beiden Bildungsgleichungen erhält man:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}; \quad \frac{x_1(t)}{x_2(t)} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (89)$$

Nach (89) kann man also aus dem Konzentrationsverhältnis der beiden Reaktionsprodukte zur Zeit  $t$ ,  $x_1^t$  und  $x_2^t$  das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten angeben.

### 6.3. Folgereaktionen

In vielen Fällen entstehen bei chemischen oder radioaktiven Umwandlungen nicht sofort die stabilen Endprodukte, sondern es treten isolierbare Zwischenverbindungen auf, die sich, wenn sie nicht entfernt werden, weiter umwandeln können. Ein Beispiel dafür war der schon weiter vorn formulierte radioaktive Zerfall (26). Wir betrachten den allgemeinen Fall:



Auch dieser Typ kommt sehr häufig vor, er macht sich nur nicht immer bemerkbar, denn wenn  $k_2 \ll k_1$ , so wird die Geschwindigkeit ausschließlich durch den zweiten Schritt bestimmt, und wenn  $k_2 \gg k_1$ , so wird die Gesamtgeschwindigkeit durch  $k_1$  bestimmt, und das Geschwindigkeitsgesetz nimmt für diese beiden Fälle

wieder eine einfache Form an. Die mathematische Behandlung dieses Problems sei hier nur angedeutet: Die Geschwindigkeit der Abnahme von A gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]. \quad (91)$$

Die Geschwindigkeit der Zunahme an B ergibt sich nach:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad (92)$$

und die Bildungsgeschwindigkeit von C schließlich nach:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \quad (93)$$

Die integrierte Form von (91) wurde schon weiter vorn angegeben (24). Im Falle von (92) haben wir eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung, die z. B. nach der Methode von LAGRANGE gelöst werden kann.

Für den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Komponenten erhält man nach der Integration von (91), (92) und (93) die folgenden Ausdrücke:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}, \quad (91 a)$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (92 a)$$

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right\}. \quad (93 a)$$

In Bild C.7. ist der prinzipielle Konzentrationsverlauf der einzelnen Komponenten gegen die Zeit aufgetragen. Während [A] gemäß einem Exponential-

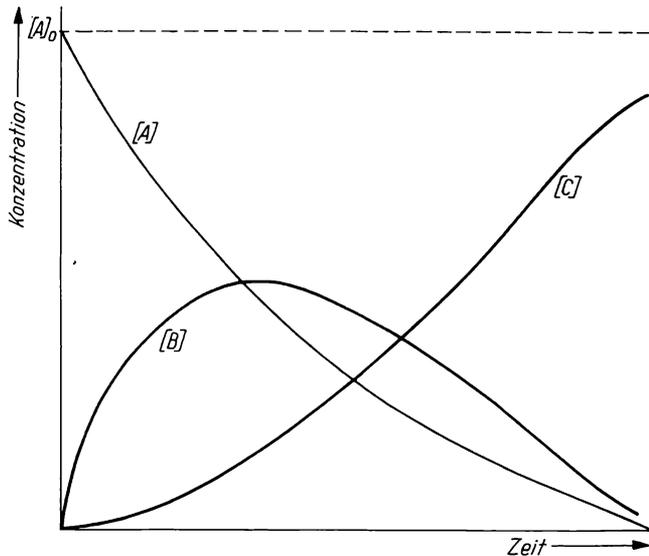


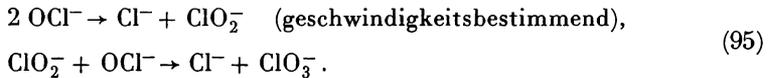
Bild C.7.  
Konzentrations-Zeit-  
Verlauf der einzelnen  
Komponenten für eine  
Folgereaktion vom Typ  
 $A \rightarrow B \rightarrow C$

gesetz abnimmt, erreicht die Konzentration der Komponente B nach einiger Zeit ein Maximum, um dann wieder abzufallen. *Man leite einen Ausdruck für die Zeit  $t_{\max}$ , an der die Konzentration der Komponente B ein Maximum hat, aus (92a) ab!* Die Konzentration der Komponente C nimmt schließlich nach einer Funktion mit einem Wendepunkt zu und nähert sich mit zunehmender Zeit einem Grenzwert. Wir wollen noch einige Beispiele zu diesem Reaktionstyp erläutern:

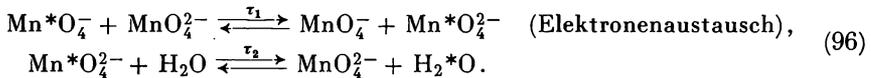
- a) Disproportionierung von Hypochlorit in alkalischer Lösung: Diese Reaktion vollzieht sich nach folgender Gesamtreaktionsgleichung:



Nach (94) könnte man annehmen, die Reaktion sei von der dritten Ordnung, in Wirklichkeit handelt es sich jedoch um eine Reaktion mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, weil sie sich folgendermaßen vollzieht:

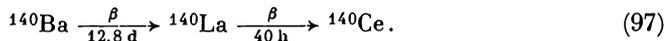


- b) Ein weiteres instruktives Beispiel für diesen Reaktionstyp ist der Sauerstoffaustausch zwischen Permanganat und Wasser in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Manganat. Der Sauerstoffaustausch zwischen Permanganat und Wasser wird durch das anwesende Manganat stark katalysiert (Permanganat allein tauscht seinen Sauerstoff mit dem des Wassers nur sehr langsam aus, das Manganat dagegen sehr schnell). Ferner findet ein sehr schneller Elektronenaustausch zwischen  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{MnO}_4^{2-}$  statt. Geht man von  $^{18}\text{O}$ -markiertem  $\text{MnO}_4^-$  aus und bringt dieses in eine Lösung von nichtmarkiertem  $\text{MnO}_4^{2-}$  in alkalischer Lösung, so laufen folgende Austauschreaktionen ab:



Die Abnahme des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes im Permanganat vollzieht sich gemäß (91a), die Zunahme des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes im  $\text{MnO}_4^{2-}$  nach (92a).

- c) Sehr häufig finden wir den Reaktionstyp (90) beim Zerfall nicht nur natürlicher, sondern auch künstlicher Radionuklide. Betrachten wir den Zerfall von  $^{140}\text{Ba}$ , einem Spaltprodukt der Kernspaltung von  $^{238}\text{U}$ . Dessen Zerfall vollzieht sich folgendermaßen:



Die zeitliche Änderung der Aktivitäten der einzelnen in (97) enthaltenen Nuklide entspricht dem Bild C.7.

## 6.4. Kettenreaktionen

Reaktionen, in deren Verlauf sehr energiereiche Zwischenzustände (Radikale) auftreten können, sind häufig Kettenreaktionen. Gewöhnlich werden infolge eines Elementaraktes zwischen zwei aktivierten Molekeln energiereiche Zwischen-

produkte erhalten, die dann ihrerseits durch ihre Reaktion mit Komponenten des Reaktionssystems wiederum aktivierte Bestandteile ergeben und auf diese Art und Weise die Reaktion weitertragen. Es entstehen so Reaktionsketten, d. h., infolge eines einzigen Aktivierungsaktes zur Erzeugung einer energiereichen Komponente (z. B. durch Strahlung) kann eine längere Reaktionsfolge eingeleitet werden. Dieser Typ ist vor allem unter Gasreaktionen sehr verbreitet (Knallgasreaktion, Chlorknallgasreaktion u. a.), er kommt aber auch bei Reaktionen in Lösungen vor (strahlenchemische Reaktion, Polymerisationsreaktion u. a.). Die Erzeugung einer energiereichen Komponente wird meist als Startreaktion bezeichnet, z. B. im Fall der HBr-Bildung die Reaktion (a) (s. S. 157). Unter Reaktionskette versteht man dann den eigentlichen Fortgang von Elementarschritten unter laufender Neuerzeugung von Kettenträgern (Radikalen). Als Abbruchreaktionen kommen Rekombinationsreaktionen, im Fall von (3) also die Rückreaktion (a) in Frage. Wir wollen als Beispiel nochmals die schon beschriebene Bromwasserstoffbildungsreaktion betrachten (s. S. 157). Für diese Reaktion wurde das folgende experimentelle Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$v = \frac{k' [\text{H}_2] \sqrt{[\text{Br}_2]}}{k'' + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (98)$$

Der angegebene Reaktionsweg (3a) bis (3c) ist mit der Geschwindigkeitsgleichung (98) im Einklang, wie man durch folgende Betrachtung zeigen kann. Dabei sind in (3a) bis (3c) jeweils sowohl die Hin- als auch die Rückreaktionen in die Betrachtung einzubeziehen. Für die Geschwindigkeit der HBr-Bildung erhält man folgenden Ausdruck:

$$v = k_b [\text{Br}] \cdot [\text{H}_2] + k_c [\text{H}] \cdot [\text{Br}_2] - k'_b [\text{H}] \cdot [\text{HBr}]. \quad (99)$$

(99) bringt zum Ausdruck, daß HBr-Molekeln nach der Hinreaktion von (b) und (c) gebildet werden und durch die Rückreaktion von (b) verschwinden. Die Rückreaktion von (c) braucht nicht beachtet zu werden, da das Br-Atom nicht energiereich genug ist, um die HBr-Bindung zu spalten. Die Konzentrationen der einzelnen Zwischenstufen der Reaktion (H- und Br-Atome) sind nicht bekannt, darum kann die Auswertung nicht direkt nach (99) erfolgen. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit hat BODENSTEIN 1916 ein sehr wichtiges Prinzip in die Reaktionskinetik eingeführt, das „Stationaritätsprinzip“. Dieses besagt, daß sich im Verlauf einer Reaktion, in der kurzlebige Zwischenverbindungen auftreten, ein stationärer Zustand derart einstellt, daß die Geschwindigkeit der Bildung dieser instabilen Zwischenverbindungen im stationären Zustand gleich der Geschwindigkeit ihres Zerfalls bzw. ihrer Weiterreaktion ist. Dieses Prinzip ist von überaus großer Bedeutung und wird auch noch heute zur Erklärung der experimentellen Geschwindigkeitsgesetze häufig herangezogen. Es gestattet, die Konzentration der intermediären Zwischenverbindungen zu berechnen bzw. zu eliminieren. Wir wollen es auf die Reaktion (3a) bis (3c) anwenden. H-Atome werden nach der Reaktion (3b) gebildet, und sie verschwinden nach der Rückreaktion von (3b) und der Hinreaktion von (3c). Das bedeutet:

$$k_b [\text{Br}] [\text{H}_2] = k'_b [\text{HBr}] [\text{H}] + k_c [\text{H}] [\text{Br}_2]. \quad (100)$$

Aus dieser Gleichung kann  $[H]$  eliminiert werden:

$$[H] = \frac{k_b[Br][H_2]}{k_c[Br_2] + k'_b[HBr]}. \quad (101)$$

Die Konzentration an Br-Atomen ergibt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht (a) unter der Voraussetzung, daß die Hinreaktion von (b) geschwindigkeitsbestimmend ist, nach dem MWG zu:

$$[Br] = \sqrt{K[Br_2]}. \quad (102)$$

Setzt man nun (101) und (102) in (99) ein, so erhält man tatsächlich das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz (98) für die HBr-Bildung.

Stellen wir uns die Frage, warum die HBr- und die HJ-Bildung, obwohl doch nach ihren stöchiometrischen Gleichungen völlig analog, nach so unterschiedlichen Geschwindigkeitsgleichungen verlaufen, so müssen wir berücksichtigen, daß im allgemeinen von vielen möglichen Reaktionswegen von uns nur derjenige erfaßt wird, der den schnellsten Reaktionsablauf gestattet. Sicher ist auch für die HBr-Bildungsreaktion der zur HJ-Bildungsreaktion analoge Reaktionsweg möglich, er entzieht sich nur unserer Beobachtung, da der Weg über eine Kettenreaktion zu einer wesentlich schnelleren Bildung von HBr führt. Im Abschnitt 6.1. haben wir das MWG für eine Elementarreaktion hergeleitet. Für zusammengesetzte Reaktionen ist dieser kinetische Beweis nicht ohne weiteres zwingend, obwohl man das gelegentlich in der Literatur liest. Wir wollen zeigen, wie man für die Bromwasserstoffreaktion das MWG ableiten kann. Diese Reaktion verläuft nach der Reaktionskette (3a), (3b), (3c). Schreibt man für beide Reaktionen die Geschwindigkeitsgleichungen unter Berücksichtigung sämtlicher Möglichkeiten der Bildung und des Zerfalls der in den Elementarreaktionen vorkommenden Molekeln (also auch der Rückreaktion der Reaktion (3c), die für die Kinetik (S. 183) keine Rolle spielte), so erhält man die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d[HBr]}{dt} &= k_b[Br] \cdot [H_2] - k'_b[HBr] \cdot [H] + k_c[H] \cdot [Br_2] - k'_c[HBr] \cdot [Br], \\ \frac{d[H]}{dt} &= k_c[Br] \cdot [H_2] - k'_b[HBr] \cdot [H] - k_c[H] \cdot [Br_2] + k'_c[HBr] \cdot [Br]. \end{aligned}$$

Setzt man darin, um den Gleichgewichtszustand zu kennzeichnen, die linken Seiten gleich Null, so erhält man:

$$\begin{aligned} k_b[Br][H_2] - k'_b[HBr][H] + k_c[H][Br_2] - k'_c[HBr][Br] &= 0, \\ k_b[Br][H_2] - k'_b[HBr][H] - k_c[H] \cdot [Br_2] + k'_c[HBr][Br] &= 0. \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ist jetzt das MWG herzuleiten. Die beiden Gleichungen vereinfachen sich zunächst, wenn man sie beide einmal addiert und dann substrahiert. Man erhält:

$$\begin{aligned} k_b[Br] \cdot [H_2] - k'_b[HBr] \cdot [H] &= 0, \\ k_c[H] \cdot [Br_2] - k'_c[HBr] \cdot [Br] &= 0. \end{aligned}$$

Daraus folgen zunächst die Gleichgewichtsbedingungen für die beiden Teilreaktionen der Kette (3b) und (3c):

$$\frac{[\text{HBr}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Br}] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{k_b}{k'_b} \cdot \frac{[\text{HBr}] \cdot [\text{Br}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Br}_2]} = \frac{k_c}{k'_c}$$

Wenn man diese beiden Gleichungen miteinander multipliziert und wieder  $K$  einführt, erhält man schließlich:

mit 
$$\frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]} = K, \quad K = \frac{k_b \cdot k_c}{k'_b \cdot k'_c}$$

Das ist das MWG für die Bromwasserstoffreaktion. Die Herleitung war diesmal wesentlich mühseliger als bei der Jodwasserstoffreaktion. Formal ist aber das MWG genau so gebildet wie damals. Im Zähler stehen wieder die Partialdrücke der rechtsstehenden Molekeln, im Nenner die der linksstehenden Molekeln. Wenn man die Annahme macht, daß sich jede zusammengesetzte Reaktion derartig aus Elementarreaktionen aufbauen läßt, daß die Addition aller dieser Elementarreaktionsgleichungen unter Wegfall der Zwischenstoffe die Bruttoreaktionsgleichung ergibt, so kann man auf diesem Wege auch für jede zusammengesetzte Reaktion das MWG kinetisch herleiten. Aber der oben ausgesprochene Satz ist ein neues Prinzip, dessen Gültigkeit ausdrücklich vorausgesetzt werden muß. Es handelt sich um das *Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes*. Es besagt, daß im Gleichgewicht einer zusammengesetzten Reaktion jede Teilreaktion für sich im Gleichgewicht sein muß. Das Prinzip wurde bei der vorstehenden Ableitung berücksichtigt, indem in die Geschwindigkeitsgleichung sämtliche Möglichkeiten der Bildung und des Zerfalls der linksstehenden Molekeln aufgenommen wurden.

## C.7. Homogene Reaktionen in Lösungen

### 7.1. Allgemeine Gesichtspunkte zum Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf einer Reaktion

Die theoretische Behandlung der Kinetik und des Mechanismus chemischer Reaktionen in Lösungen wird durch die unterschiedlichen Einwirkungen des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante, Hydratationseffekte, Einfluß von Fremdkomponenten u. a.) im Verhältnis zu den Gasreaktionen sehr erschwert. Es gibt hier eine große Anzahl verschiedener Reaktionstypen, bei einigen von ihnen ist auch der Einfluß des Lösungsmittels vernachlässigbar (besonders dann, wenn es sich um wenig polare Reaktanten handelt). Solche Reaktanten können in Lösung unter Umständen mit der gleichen Geschwindigkeit wie in der Gasphase reagieren, wie es z. B. bei der Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  der Fall ist. Eine wesentliche Frage ist die nach den Stoßzahlen der Reaktanten in einer Lösung (das Lösungsmittel ist dabei einzubeziehen). Von DEBYE und RABINOWITSCH wurde abgeschätzt, daß diese etwa dreimal höher als in der Gasphase liegen. In Übereinstimmung damit wurde auch experimentell gefunden, daß die Häufigkeitsfaktoren etwa dreimal größer als in der Gasphase sind, und da die Aktivierungs-

energie etwa gleich bleibt, ergab sich, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Lösung etwa dreimal größer als in der Gasphase sind. Wesentlich für den Ablauf einiger Reaktionen in Lösung sind auch die eingeschränkten Beweglichkeiten der Reaktanten. Das führt insbesondere bei Kettenreaktionen oder anderen Reaktionen, wo intermediär Radikale auftreten, dazu, daß die primäre Rekombination zweier Radikale (z. B.  $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$ ) den Vorrang gegenüber der Ausbreitung der Reaktion hat. Dieser Effekt wird auch als cage-Effekt bezeichnet, das Lösungsmittel wirkt also gewissermaßen als „Käfig“. Das Besondere an Reaktionen in Lösungen ist, daß hier häufig Ionenreaktionen auftreten. In diesen Fällen sind auch die elektrostatischen Einflüsse (COULOMBSches Gesetz) zu berücksichtigen. So verlaufen beispielsweise Reaktionen zwischen Ionen entgegengesetzter Ladungen, z. B. Neutralisationsreaktionen ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ), mit nahezu maximal möglichen Geschwindigkeiten (etwa  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) und nahezu ohne Aktivierungsenergie. Schließlich spielt bei diesen Reaktionen auch die Ladungszahl eine wichtige Rolle (Ionen mit hoher Ladung reagieren schneller). Auf nähere Einzelheiten dieser Einflüsse kann hier nicht eingegangen werden.

## 7.2. Der Einfluß der Ionenstärke auf chemische Reaktionen in Lösungen (primärer Salzeffekt)

Der primäre Salzeffekt soll hier kurz erläutert werden, da er wesentlich zur Vertiefung der Vorstellungen über die Elementarprozesse beim Ablauf chemischer Reaktionen in Lösungen beitragen kann. Er kann leicht auf der Grundlage der in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie für starke Elektrolyte abgeleiteten Beziehung zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizienten (s. S. 310) verstanden werden. Die Theorie über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen in Lösung wurde von BRÖNSTED und BJERRUM entwickelt.

Betrachten wir als allgemeinen Fall die folgende Ionenreaktion:



Auch hier wird also die Vorstellung zugrunde gelegt, daß die Reaktion über einen aktivierten Komplex X verläuft, der sich mit den Ausgangskomponenten in einem Gleichgewichtszustand befindet. Die Ionenladung des aktivierten Komplexes ergibt sich aus der Summe der Ionenladungen der Ausgangskomponenten ( $z_X = z_A + z_B$ ). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Umwandlung des Zwischenkomplexes in die Endprodukte bestimmt (langsamster Schritt):

$$v = k[\text{X}^{z_X}]. \quad (104)$$

Bei Anwesenheit eines Neutralsalzes sind in der Anwendung des MWG auf (103) die Aktivitätskoeffizienten der Ausgangskomponenten und des aktivierten Komplexes zu berücksichtigen:

$$K^x = \frac{[\text{X}^{z_X}]}{[\text{A}^{z_A}][\text{B}^{z_B}]} \frac{f_X}{f_A f_B}. \quad (105)$$

Durch Einsetzen von (105) in (104) ergibt sich:

$$v = k' \cdot K^* [\text{A}^{z_A}] \cdot [\text{B}^{z_B}] \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_X}. \quad (106)$$

Das Produkt  $k' \cdot K^*$  sei die Geschwindigkeitskonstante  $k^0$ , d.h. die Geschwindigkeitskonstante für den Fall, daß der Bruch der Aktivitätskoeffizienten in (106) gleich eins ist:

$$k = k^0 \frac{f_A \cdot f_B}{f_X} \quad (107)$$

Die Geschwindigkeitskonstante bei einer beliebigen, innerhalb des Bereichs der Gültigkeit der Theorie von DEBYE-HÜCKEL (s. S. 310) gelegenen Neutralsalzkonzentration ist dann durch (107) gegeben. Durch Logarithmieren von (107) erhält man:

$$\lg k = \lg k^0 + \lg \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (108)$$

Nach Seite 310 besteht in erster Näherung folgender Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  und der Ionenstärke:

$$-\lg f_i = 0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad (I \text{ ist die Ionenstärke: } I = \sum c_i z_i^2) \quad (109)$$

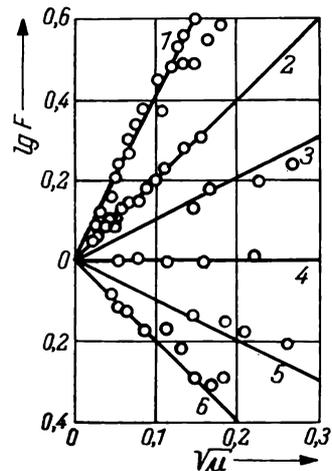
Einführen von (109) in (107) ergibt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $z_X = z_A + z_B$  den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg k^0 - 0,509 \sqrt{I} [(z_A^2 + z_B^2) - (z_A + z_B)^2], \\ \lg k &= \lg k^0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{I}. \end{aligned} \quad (110)$$

Diese Beziehung gestattet nun leicht, den Einfluß eines Neutralsalzes auf die Reaktionsgeschwindigkeiten abzuschätzen. Bei Reaktanten von gleicher Ladung (entweder beide Ladungen positiv oder beide negativ) kann eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Ionenkonzentration erwartet werden. Umgekehrt ist bei Reaktanten entgegengesetzter Ladung eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Salzkonzentration zu erwarten (negative Katalyse). Bei der Teilnahme einer neutralen Molekel ( $z = 0$ ) ist kein Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten (Bild C.8.). Dieser experimentell überprüfbare Sachbestand kann als Existenzbeweis für den aktivierten Komplex der oben formulierten Art (103) betrachtet werden.

Bild C.8. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Ionenreaktionstypen von der Ionenstärke der Lösung:

1.  $z_A z_B = 4$ ;  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{HgBr}_2$
2.  $z_A z_B = 2$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{J}^- \rightarrow \text{J}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$
3.  $z_A z_B = 1$ ;  $\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
4.  $z_A z_B = 0$ ;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $z_A z_B = -1$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Br}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$
6.  $z_A z_B = -2$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$



## C.8. Heterogene Reaktionen

Das große Gebiet der heterogenen Reaktionen ist theoretisch gegenwärtig noch weniger durchdrungen und erfaßbar als das Gebiet der homogenen Reaktionen, obwohl die heterogenen Reaktionen in der Praxis, insbesondere auch in der technischen Reaktionsführung, eine sehr große Rolle spielen.

Von heterogenen Reaktionen spricht man, wenn sich die Reaktanten in verschiedenen Phasen befinden, bzw. wenn die eigentliche Reaktion an einer Phasengrenzfläche stattfindet. Teilschritte einer heterogenen Reaktion sind: *a*) der Transport eines oder mehrerer Reaktanten aus dem Phasenninneren in die Reaktionszone (häufig identisch mit der Phasengrenzfläche), *b*) die eigentliche chemische Reaktion und *c*) der Abtransport der Reaktionsprodukte aus dem Bereich der Reaktionszone ins Phasenninnere.

Zu den heterogenen Reaktionen gehören z. B. die Auflösungsvorgänge (Salz durch Wasser oder Metall durch Säure), auch die Kristallisation eines Salzes aus einer Lösung ist als heterogene Reaktion aufzufassen. Ferner verlaufen verschiedene Gasreaktionen an Phasengrenzflächen mit höherer Geschwindigkeit als im homogenen Bereich (Kontaktkatalyse). Hier wirkt die Phasengrenzfläche als Katalysator (z. B. verschiedene Hydrierungsreaktionen).

Im allgemeinen wird, wie schon erwähnt wurde, die Gesamtgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch den langsamsten Schritt des Reaktionsmechanismus bestimmt. In den meisten Fällen ist bei den heterogenen Reaktionen der Transport der Reaktanten an das Reaktionszentrum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Transport der Reaktanten kann durch Konvektion oder durch Diffusion erfolgen (die Diffusionskoeffizienten liegen gewöhnlich im Bereich zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Betrachten wir als Beispiel die Auflösung eines Metalls durch eine Säure. Sorgt man durch kräftiges Rühren für eine definierte Konvektion, so wird der Vorgang durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen durch die Diffusionsschicht bestimmt und kann durch die Anwendung der Diffusionsgesetze quantitativ behandelt werden. Der Vorgang ist aus Bild C.9. zu erkennen, es

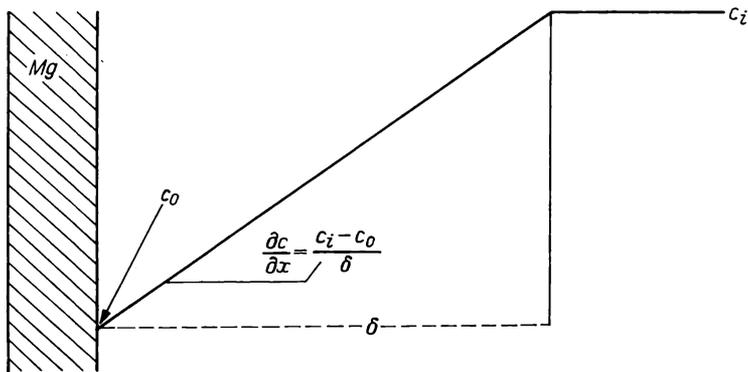


Bild C.9. Schematische Darstellung des linearen Konzentrationsabfalls in der Diffusionsschicht bei der Auflösung von Magnesium durch Salzsäure

bedeuten  $c_i$  die Konzentration der Wasserstoffionen im Innern der Lösung,  $c_0$  ihre Konzentration an der Metalloberfläche und  $\delta$  die Dicke der Diffusionsschicht. Nach W. NERNST kann man den Konzentrationsgradienten  $(\partial c/\partial x)$  zwischen dem Lösungsinnern und der Metalloberfläche als konstant annehmen, so daß der Vorgang durch das erste FICKSCHE Gesetz beschrieben werden kann:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot q \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (111)$$

Hierin bedeuten  $n$  die Molzahl,  $D$  den Diffusionskoeffizienten und  $q$  die Oberfläche. Da  $(\partial c/\partial x) = \text{const}$ , kann man für (111) auch schreiben:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot q \frac{(c_i - c_0)}{\delta}, \quad (112)$$

oder wenn man die gesamte Gleichung noch durch das Volumen  $V$  dividiert und annimmt, daß die Säurekonzentration an der Oberfläche  $c_0 = 0$ , so erhält man:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{D \cdot q}{V \cdot \delta} c_i. \quad (113)$$

Wie man erkennt, haben wir hier effektiv gesehen eine Reaktion erster Ordnung, wobei die Geschwindigkeitskonstante gegeben ist durch:

$$k = \frac{D \cdot q}{V \delta}.$$

Diese Gesetzmäßigkeit ist auch für die Auflösung von Salzen gültig. Nach neueren Untersuchungsergebnissen lassen sich unter Verwendung verschiedener, definierter Rührgeschwindigkeiten noch detailliertere Kenntnisse über die Kinetik der Auflösungsvorgänge gewinnen. Komplikationen treten vor allem dann ein, wenn Bedeckungsvorgänge an der aufzulösenden Oberfläche auftreten.

## 8.1. Rolle von Adsorptionserscheinungen bei Grenzflächenreaktionen

Bei Reaktionen, die in der Grenzfläche zwischen einem festen Stoff und einem Gas bzw. zwischen fester und flüssiger Phase stattfinden, spielen Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle. Experimentell geben diese sich durch eine Abweichung von der für die entsprechende homogene Reaktion gültigen Reaktionsordnung zu erkennen, es treten gebrochene Reaktionsordnungen mit Werten zwischen 0 und 1 auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in solchen Fällen von der Größe der Oberfläche ab. Wegen der Bedeutung der Adsorption bei heterogenen Reaktionen soll hier zunächst das Adsorptionsgleichgewicht behandelt werden.

*LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme:* Die Adsorption von Atomen oder Molekeln kann entweder durch zwischenmolekulare Kräfte (physikalische Adsorption) oder auch direkt durch chemische Bindung (Chemisorption oder aktivierte Adsorption) bewirkt werden. Die Adsorption hängt neben der Oberflächengröße,

der Konzentration bzw. dem Partialdruck auch von der Temperatur ab. Bei der physikalischen Adsorption sinkt die adsorbierte Menge mit steigender Temperatur, bei der Chemisorption nimmt sie im allgemeinen mit der Temperatur zu. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Adsorptionsarten kann man nicht ziehen. Die wohl am häufigsten angewandte Adsorptionsisotherme ist die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme, die kurz kinetisch hergeleitet werden soll. Dabei wenden wir auf die Vorgänge der Adsorption und der Desorption eine ähnliche Betrachtungsweise an wie im Abschnitt 6.1. auf die HJ-Bildungsreaktion, d. h., wir betrachten die Adsorption als Hinreaktion und die Desorption als Rückreaktion. Den Bedeckungsgrad der Oberfläche bezeichnen wir mit  $\Theta$ , d. h.  $\Theta = a/a_\infty$ , wobei mit  $a$  die jeweils adsorbierte Menge zur Zeit  $t$  und mit  $a_\infty$  die Sättigungsadsorption bezeichnet wird. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist für die Adsorption eines Gases proportional dem Gasdruck  $p$  und der freien Oberfläche  $(1 - \Theta)$ :

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_1 = k_1 p (1 - \Theta). \quad (114)$$

Die Geschwindigkeit der Desorption ist der bedeckten Oberfläche proportional, d. h.:

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_2 = k_2 \cdot \Theta. \quad (115)$$

Im Adsorptionsgleichgewicht sind Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich, man erhält durch Gleichsetzen von (115) und (114) für den Bedeckungsgrad

$$\Theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}. \quad (116)$$

Mit der weiter vorn gegebenen Definition des Bedeckungsgrades erhält man dann für die auf der Oberfläche adsorbierte Gasmenge die Gleichung:

$$a = a_\infty \frac{p}{(k_2/k_1) + p}. \quad (117)$$

Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme hat den typischen Verlauf einer Sättigungskurve (Bild C.10.). Bei kleinem  $p$  kann man dieses im Nenner von (117)

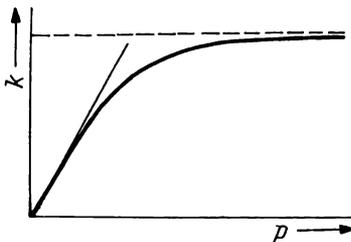


Bild C.10. LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme

vernachlässigen, d. h., die adsorbierte Menge  $a$  ist dem Druck  $p$  proportional. Bei großen Drücken kann man den ersten Term im Nenner von (117) gegenüber  $p$  vernachlässigen, d. h.,  $a$  nähert sich dem Sättigungswert  $a_\infty$ .

Bei der Auswertung von Adsorptionsmessungen bringt man die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme gewöhnlich auf die folgende Form:

$$\frac{p}{a} = \frac{k_2/k_1}{a_\infty} + \frac{p}{a_\infty}. \quad (118)$$

Trägt man nun  $p/a$  gegen den Druck  $p$  auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung die Sättigungsmenge  $a_\infty$  und aus deren Ordinatenabschnitt die Gleichgewichtskonstante für das Adsorptionsgleichgewicht ermittelt werden können.

Bei Reaktionen in Lösung haben anstelle der Drücke die Konzentrationen der betrachteten Reaktanten zu stehen.

## 8.2. Anwendung der Adsorptionsisotherme auf heterogene Reaktionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche eines Festkörpers (z. B. die Dehydrierung von Äthan zu Äthylen) ist der adsorbierten Menge  $a$  proportional, man kann also schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a. \quad (119)$$

Setzen wir für  $a$  Gleichung (117) ein, so erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a_\infty p}{k_2/k_1 + p}. \quad (120)$$

Aus dieser Gleichung (120) kann man entnehmen, daß die Reaktionsordnung von dem Druckbereich (oder auch entsprechend vom Konzentrationsbereich) abhängt.

1. *Fall*: Hohe Drücke oder Konzentrationen,  $p > k_2/k_1$ . Hier kann man  $k_2/k_1$  im Nenner von (120) gegenüber  $p$  vernachlässigen, und man erhält:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a_\infty = k''. \quad (121)$$

Die Reaktion ist in diesem Fall nullter Ordnung, d. h., die Oberfläche ist ständig mit den Reaktanten gesättigt, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur durch die eigentliche Reaktion an der Oberfläche bestimmt. In diesem Falle ändert sich die Konzentration des Reaktionsproduktes gemäß Beziehung (46) linear mit der Zeit.

2. *Fall*: Niedrige Drücke,  $p < k_2/k_1$ .  $p$  kann daher im Nenner von (120) vernachlässigt werden, und man erhält:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{k_1}{k_2} a_\infty \cdot p = k' \cdot p. \quad (122)$$

Hier liegt eine Reaktion erster Ordnung vor, wir befinden uns auf dem ansteigenden Ast der Adsorptionsisotherme, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird vorwiegend durch die Diffusion des Reaktanten zum Reaktionszentrum bestimmt.

Da die Temperaturabhängigkeit von Diffusionsprozessen gering ist, haben wir in diesen Fällen auch niedrige Aktivierungsenergien zu erwarten (sie liegen etwa in dem Bereich 2 bis 5 kcal/mol).

3. Fall: Wir betrachten den Druckbereich zwischen dem durch Fall 2 und Fall 1 angegebenen Gebiet, und in diesem Fall kann keiner der beiden Terme im Nenner von (120) gegenüber den anderen vernachlässigt werden. Hier treten im allgemeinen gebrochene Reaktionsordnungen auf. Man schreibt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = kp^n \quad (1 > n > 0). \quad (123)$$

Beispiele für Reaktionen, die je nach den herrschenden Drücken eine gebrochene Reaktionsordnung im Bereich zwischen 0 und 1 aufweisen können, sind der Zerfall von Arsin, Phosphin, HJ und  $\text{NH}_3$  u. a. m. an Metalloberflächen (Au, Pt, W, Mo).

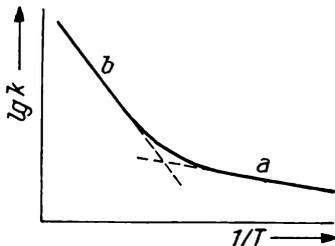


Bild C.11. Heterogener (Kurve *a*) und homogener (Kurve *b*) Charakter ein und derselben chemischen Umsetzung, die sich durch eine unterschiedliche Aktivierungsenergie im Gebiet niedrigerer und höherer Temperaturen äußert

Es ist zu beachten, daß verschiedene Reaktionen, die im Falle eines homogenen Verlaufs bimolekular ablaufen (z. B. HJ), an Metalloberflächen monomolekular sind. Während bei homogenem Verlauf eine bimolekulare Begegnung zweier Molekeln Voraussetzung für die Reaktion ist, ist an der Oberfläche ein direkter Zerfall möglich (Energiegewinn durch die adsorptive Bindung an die Oberfläche). Aus diesem Grunde liegen hier auch die Aktivierungsenergien viel niedriger als bei homogenem Verlauf der gleichen Reaktion. Bei Anwesenheit entsprechender Oberflächen verlaufen homogene und heterogene Reaktionen häufig gleichzeitig nebeneinander, bei hohen Temperaturen überwiegt der homogene Anteil, bei niedrigen der heterogene. Die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion nimmt infolge ihrer höheren Aktivierungsenergie schneller mit der Temperatur zu als die heterogene, und bei hohen Temperaturen überwiegt der Anteil der homogenen Reaktion (Bild C.11.).

## C.9. Katalyse

### 9.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Geschwindigkeitskonstanten sind im allgemeinen Funktionen der Temperatur. Für eine bestimmte Temperatur haben sie einen feststehenden Wert. Es gibt aber Stoffe, die unter bestimmten Bedingungen eine Reaktion beschleunigen

oder verzögern können, ohne selbst eine effektive Änderung zu erfahren (positive oder negative Katalyse). Einige Erscheinungen dieser Art haben wir schon kennengelernt, z. B. den Ionenstärkeeinfluß bei homogenen Reaktionen in Lösung oder die Beschleunigung chemischer Reaktionen an festen Oberflächen.

Stoffe, die die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern können, ohne selbst eine Bruttoänderung im Verlauf der Reaktion zu erfahren, heißen Katalysatoren. Diese können zwar an einzelnen Elementarschritten des Reaktionsverlaufs beteiligt sein, z. B. reaktive Zwischenverbindungen bilden, werden selbst aber immer wieder zurückgebildet. Negative Katalyse wird auch als Inhibition bezeichnet.

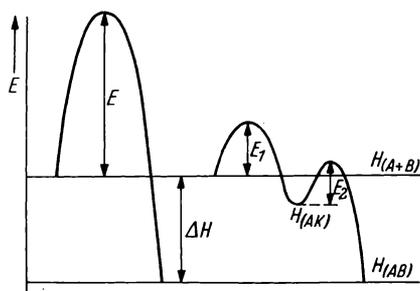
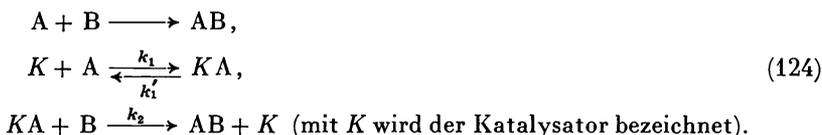


Bild C.12. Aktivierungsenergie einer ohne Katalysator und einer mit Katalysator verlaufenden Reaktion, bei der der Katalysator mit dem Ausgangsstoff ein Zwischenprodukt bildet

Die Wirkung eines Katalysators beruht in den meisten Fällen darauf, daß ein neuer Reaktionsweg mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie ermöglicht wird (z. B. durch Bildung einer reaktiven Zwischenverbindung). Diese Schaffung eines neuen Reaktionsweges ist in den meisten Fällen mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie verbunden. Das Prinzip der Erniedrigung der Aktivierungsenergie ist in Bild C.12. dargestellt. Man erkennt, daß die Reaktion jetzt über zwei Stufen verläuft, von denen jede eine niedrigere Aktivierungsenergie hat, als dies beim nicht katalysierten Verlauf der Fall ist.

Eine allgemeine Formulierung für die Schaffung eines neuen Reaktionsweges kann man etwa folgendermaßen geben:



Es soll hier klar herausgestellt werden, daß der Katalysator keinen Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht hat. Auch die Enthalpieänderung wird durch den katalytischen Reaktionsmechanismus nicht beeinflußt. Daraus folgt zwangsläufig, daß sich die Katalyse sowohl auf die Hin- als auch auf die Rückreaktion erstreckt, denn wenn  $K' = k_1/k'_1$  und  $K' = \text{const}$  ist und  $k_1$  größer wird, so muß zwangsläufig auch eine Zunahme von  $k'_1$  erfolgen.

Betrachten wir nochmals den in (124) angegebenen allgemeinen Fall einer Katalyse und wenden darauf unsere unter 6.4. gegebene Betrachtung über das Stationaritätsprinzip an. Die Geschwindigkeit der Bildung des Reaktionsproduktes sei dann durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_2[\text{KA}] \cdot [\text{B}]. \quad (125)$$

Die Stationaritätsbedingung bezüglich der Bildung der aktiven Zwischenverbindung KA besagt:

$$k_1[\text{K}] \cdot [\text{A}] = k'_1[\text{KA}] + k_2[\text{KA}] \cdot [\text{B}]; \quad [\text{KA}] = \frac{k_1[\text{K}] \cdot [\text{A}]}{k'_1 + k_2[\text{B}]}, \quad (126)$$

und durch Einführung von (126) in (125) ergibt sich für die Bildung des Reaktionsproduktes:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{K}] \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]}{k'_1 + k_2 [\text{B}]}. \quad (127)$$

Wir können auch hier zwei Fälle unterscheiden.

*Fall a:*  $k_2[\text{B}] \ll k'_1$

Wir können also den zweiten Term im Nenner von (127) vernachlässigen und erhalten:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k'_1} [\text{K}] \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] = K' \cdot k_2 [\text{A}] [\text{B}] [\text{K}] \quad K' = \frac{k_1}{k'_1}. \quad (128)$$

Hier haben wir eine Reaktion dritter Ordnung, die aber wegen  $K' = \text{const}$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz der zweiten Ordnung auswertbar ist. Die Aktivierungsenergie der Reaktion hängt infolge der ARRHENIUSschen Gleichung mit den Aktivierungsenergien der einzelnen Schritte in folgender Weise zusammen:  $E = E_1 + E_2 - E'_1$ .

*Fall b:*  $k'_1 \ll k_2[\text{B}]$

Hier ist der erste Term im Nenner von (127) gegenüber dem zweiten Term vernachlässigbar, und es folgt daraus die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_1[\text{K}] \cdot [\text{A}]. \quad (129)$$

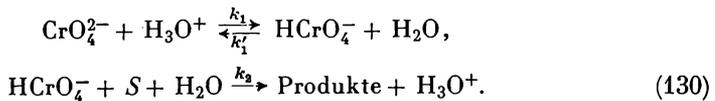
In diesem Fall ist die Geschwindigkeitskonstante gleich  $k_1$ , und die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion  $E$  ist dementsprechend gleichfalls identisch mit der Aktivierungsenergie für den ersten Schritt:  $E = E_1$ .

Die hier im Zusammenhang mit der Katalyse erläuterten Geschwindigkeitsgesetze für eine Reaktion, die gemäß (124) aus einem vorgelagerten Gleichgewicht und einer Folgereaktion bestehen, treten in analoger Form bei sehr vielen chemischen Reaktionen in Lösung auf und sind daher von allgemeiner Bedeutung.

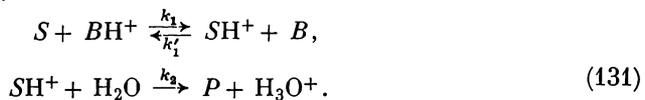
## 9.2. Homogene Katalyse

Das Wesen der homogenen Katalyse besteht darin, daß sich sowohl der Katalysator als auch die Reaktanten in der gleichen Phase befinden. Besonders vielfältig sind die Möglichkeiten der homogenen Katalyse in Lösung.

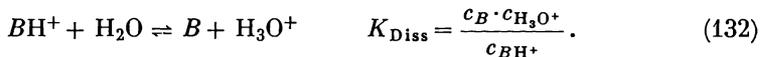
*Säure-Base-Katalyse:* Diese Art der homogenen Katalyse ist sehr weit verbreitet, u. a. gehört dazu auch die schon erwähnte (19) säurekatalysierte Verseifung von Estern. Bei Oxydationsreaktionen durch verschiedene Oxoanionen (Halogenate, Chromat, Manganat u. a.) ist häufig zu bemerken, daß ein protonisiertes Anion wesentlich schneller reagiert als das entsprechende nicht-protonisierte Anion. So werden z. B. viele organische Verbindungen (Alkohole, Aldehyde) in neutraler Lösung durch Chromat nur überaus langsam oxydiert, mit abnehmendem pH-Wert der Lösung nimmt jedoch die Oxydationsgeschwindigkeit sehr stark zu. Die Ursache dafür liegt an der Beteiligung eines protolytischen Gleichgewichtes im Reaktionsablauf:



Mit  $S$  sei hier ein beliebiges organisches Substrat bezeichnet. Wir wollen den Mechanismus säurekatalysierter Reaktionen in Lösung wegen seiner großen Bedeutung etwas ausführlicher behandeln. Dazu sei der folgende allgemeine Reaktionsweg betrachtet:



Mit  $S$  seien die reagierenden Ausgangsstoffe, mit  $P$  die Reaktionsprodukte bezeichnet. Mit  $\text{BH}^+$  ist ein beliebiger saurer Katalysator bezeichnet. Zusätzlich zu (131) ist das Ionisationsgleichgewicht des sauren Katalysators  $\text{BH}^+$  in die Betrachtungen einzubeziehen:



In Analogie zu (127) kann das Geschwindigkeitsgesetz für (131) folgendermaßen formuliert werden:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot c_S \cdot c_{\text{BH}^+}}{k_1' c_B + k_2}. \quad (133)$$

Für den möglichen Fall  $k_2 < k_1' c_B$  vereinfacht sich (133) zu:

$$v = \frac{k_1 k_2 c_S \cdot c_{\text{BH}^+}}{k_1' c_B}. \quad (134)$$

Durch Substitution der basischen Form des Katalysators  $B$  unter Einbeziehung des Dissoziationsgleichgewichtes (132) erhält man aus (134):

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1' K_{\text{Diss}}} c_S \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (135)$$

Der hier geschilderte Fall wird auch als *spezifische Säurekatalyse* bezeichnet, das Geschwindigkeitsgesetz enthält nicht die Konzentration der katalytisch wirkenden Säure  $\text{BH}^+$ , da sich diese stets im Gleichgewicht (132) befindet und somit

durch  $c_{H_3O^+}$  ersetzt werden kann. Es ist bei konstanter Substratkonzentration nur vom pH-Wert bzw. der Säurekonzentration abhängig.

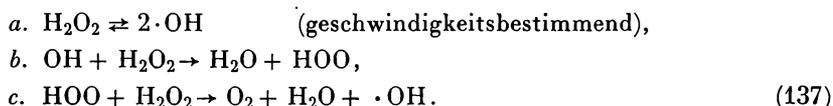
Für den anderen extremen Fall, daß  $k_2 > k_1' c_B$ , ergibt sich aus (133) das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k_1 c_S \cdot c_{BH^+}. \quad (136)$$

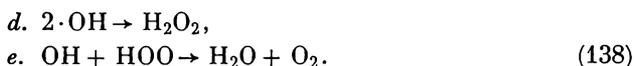
In diesem Fall kann sich das vorgelagerte Gleichgewicht der Reaktion (131) nicht mehr einstellen und im Geschwindigkeitsgesetz erscheint direkt die Konzentration der katalytisch wirkenden Komponente  $BH^+$ . Man bezeichnet diesen Fall als allgemeine Säurekatalyse, hier geht also nicht die Hydroniumionenkonzentration in das Geschwindigkeitsgesetz ein.

### 9.2.1. Andere Beispiele für homogene Katalyse

Sehr häufig wirken Schwermetallspuren als katalysierende Komponenten für chemische Reaktionen in Lösungen. Als Beispiel sei der Zerfall von  $H_2O_2$  betrachtet. Den Mechanismus dieser Zerfallsreaktion kann man folgendermaßen formulieren:



Die Reaktion beginnt also mit der Bildung von OH-Radikalen, die dann als Träger für die Reaktionskette wirken. Der Abbruch der Reaktionskette ist durch folgende Rekombinationsmöglichkeiten gegeben:



Der Vorgang *a*, die Bildung der OH-Radikale, erfolgt in sehr sauberen Lösungen nur sehr langsam. Bei Anwesenheit von oxydierbaren Schwermetallkationen, z. B.  $Fe^{2+}$ , wird die Bildung der OH-Radikale erleichtert und damit auch die Gesamtreaktion beschleunigt. Den Einfluß von  $Fe^{2+}$  kann man sich folgendermaßen vorstellen:

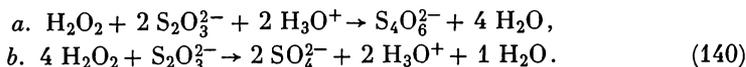


Analog zu (139) können auch andere oxydierbare Verbindungen katalytisch auf den  $H_2O_2$ -Zerfall wirken.

Zu dieser Reihe der katalytisch wirkenden Schwermetallionen ist z. B. auch der Einfluß von  $Cu^{2+}$  auf die Oxydation von Sulfit durch Luftsauerstoff zu zählen.

Hervorzuheben bei der Anwendung der Katalyse sind die Möglichkeiten der Reaktionslenkung, die nicht nur für Lebensvorgänge, sondern auch für technische Prozesse von entscheidender Bedeutung sind. Ein Beispiel für eine Reaktionslenkung durch Katalyse ist die Oxydation von Thiosulfat durch  $H_2O_2$  in saurer

Lösung. Bei Anwesenheit von  $J^-$  wird diese Reaktion in Richtung auf die Bildung von  $S_4O_6^{2-}$  gelenkt, bei Anwesenheit von Molybdänsäure entsteht dagegen vorwiegend  $SO_4^{2-}$



Die Bildung von Sulfat bei der Oxydation von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist thermodynamisch begünstigt. Im Fall des Ablaufs *b.* entsteht zunächst Peroxomolybdänsäure, die ihren Sauerstoff auf  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  überträgt. Im Fall *a.* entsteht zunächst aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HJ}$  Jod und dieses ist dann in der Lage, Thiosulfat nach der aus der Jodometrie bekannten Reaktion zum Tetrathionat zu oxydieren.

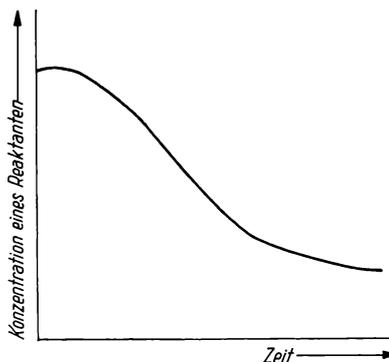
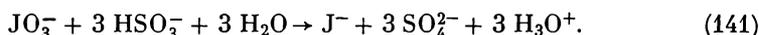


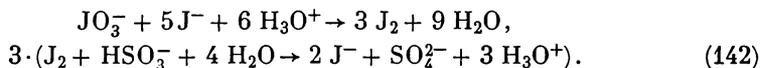
Bild C.13. Zeitliche Änderung der Konzentration eines Ausgangsstoffes beim Verlauf einer autokatalytischen Reaktion, wenn eines der Reaktionsprodukte katalytisch wirkt

Wenn im Verlauf einer Reaktion ein katalytisch wirkender Stoff entsteht, oder ein solcher verbraucht wird, so bezeichnet man diesen Vorgang als *Autokatalyse*. Der Zeitverlauf einer autokatalytischen Reaktion für den Fall, daß ein katalytisch wirkender Stoff entsteht, entspricht Bild C.13. Hier ist zu entnehmen, daß die Reaktion am Anfang langsam verläuft, mit der Entstehung des katalytisch wirkenden Reaktionsproduktes wird sie dann immer schneller, um gegen Ende der Reaktion wieder langsam abzunehmen. Die Konzentrationszeitkurve für diesen Fall hat also einen Wendepunkt. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die in der Maßanalyse häufig angewandte Reduktion von Permanganat durch Oxalsäure. Diese verläuft zu Beginn sehr langsam, sobald aber  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in der Lösung vorliegen, wirken diese katalytisch, und die Reaktion läuft dann sehr schnell ab.

Auch die sog. LANDOLD-Reaktion, die Oxydation von Sulfid durch Jodat in essigsaurer Lösung gehört zu den autokatalytischen Reaktionen



Man kann den autokatalytischen Verlauf dieser Reaktion so deuten, daß zunächst aus Jodat und Jodid Jod entsteht, welches dann in der Lage ist, das Sulfid zu oxydieren



### 9.3. Heterogene Katalyse

Wirken die Oberflächen fester Stoffe im Kontakt mit Gasen oder den Komponenten einer Reaktion in Lösung katalytisch auf den Reaktionsverlauf, so spricht man von heterogener Katalyse. Die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der heterogenen Katalyse wurden schon im Abschnitt 8. im Zusammenhang mit der Rolle der Adsorption für heterogene Reaktionen erörtert. Der wesentlichste Einfluß der Oberfläche besteht in der Herabsetzung der Aktivierungsenergie der Reaktion. Gegenwärtig gibt es noch keine völlig befriedigende und quantitativ erfassbare theoretische Deutung der heterogenen Katalyse. Von wesentlichem Einfluß ist auf jeden Fall die Struktur der Oberfläche. Die Katalyse erfolgt nicht gleichmäßig an allen Stellen der Oberfläche, sondern bevorzugt an aktiven Zentren (Kristallversetzungen, Kristallkanten oder anderer Unregelmäßigkeiten). Ferner ist bekannt, daß nicht alle kristallographischen Ebenen gleichermaßen katalytisch wirken, sondern daß bestimmte Kristallorientierungen bezüglich der Katalyse bevorzugt sind. Von großer Bedeutung für die heterogene Katalyse ist die Anwendung von Mischkatalysatoren. Fast alle bekannten technischen Gasreaktionen ( $\text{NH}_3$ -Synthese,  $\text{SO}_3$ -Synthese, Kohlehydrierung nach BERGIUS oder nach FISCHER-TROPSCH, die Ammoniakverbrennung nach OSRWALD und viele andere) sind repräsentativ für die technische Anwendung der heterogenen Katalyse.

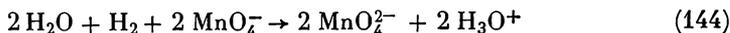
## C.10. Isotopenmethoden in der chemischen Kinetik

### 10.1. Allgemeine Gesichtspunkte

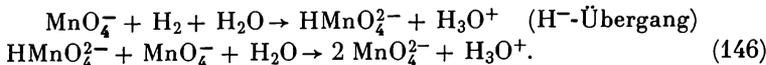
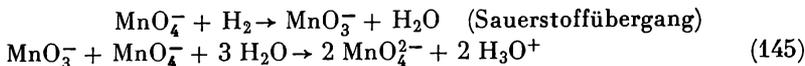
Es wurde schon früher erläutert, daß die primären Ergebnisse kinetischer Untersuchungen die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen ergeben. Sie gestatten zwar die zeitliche Änderung der einzelnen Komponenten im Verlauf der Reaktionen zu erfassen, die aber nicht einen sicheren und eindeutigen Beweis für den Reaktionsmechanismus liefern. So wird z. B.  $\text{H}_2$  durch  $\text{MnO}_4^-$  in alkalischer Lösung unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}_4^{2-}$  oxydiert. Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Oxydation lautet:

$$\frac{d[\text{MnO}_4^{2-}]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{MnO}_4^-]. \quad (143)$$

Die Bruttoreaktion vollzieht sich gemäß folgender Reaktionsgleichung



Die Reaktion verläuft aber, wie aus (143) zu ersehen ist, nur nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, in einem Elementarschritt der Reaktion kann also nur eine Reaktion zwischen einem  $\text{H}_2$  und einem  $\text{MnO}_4^-$  ablaufen. Dafür kann man nun verschiedene Möglichkeiten formulieren, z. B.



Welche der beiden angegebenen Möglichkeiten die richtige ist, kann mit den üblichen Methoden der chemischen Kinetik kaum entschieden werden. Hier helfen Isotopenmethoden weiter. Im wesentlichen kommen dabei drei verschiedene Arten der Isotopenanwendung in der chemischen Kinetik in Frage, die Isotopieeffektmessung, Isotopenaustauschuntersuchungen und Isotopentraceruntersuchungen.

## 10.2. Kinetische Isotopieeffekte

Als kinetischen Isotopieeffekt  $\alpha$  bezeichnet man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei Ausführung ein und derselben Reaktion einerseits mit dem leichten ( $k_l$ ) und andererseits mit dem schweren Isotop ( $k_s$ ) eines in den Reaktanten enthaltenen Elements:

$$\alpha = \frac{k_l}{k_s}. \quad (147)$$

Da sich die Isotope eines Elements nicht in der für das chemische Verhalten allein ausschlaggebenden Elektronenstruktur des Elements unterscheiden, ist der Isotopieeffekt eine Größe, die ihre Ursache einzig und allein in der unterschiedlichen Masse der zu vergleichenden Isotope hat. Diese unterschiedliche Masse wirkt sich auf die verschiedenen Bewegungsformen der Molekel oder des Atoms (Translation, Rotation, Oszillation) aus. Zur Untersuchung kinetischer Isotopieeffekte kommen im wesentlichen zwei Methoden in Frage. Eine Möglichkeit besteht in der Messung der Isotopenzusammensetzung der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte bei unvollständigem Ablauf der Reaktion. Auf Grund der unterschiedlichen Geschwindigkeit zwischen leichtem und schwerem Isotop (das leichtere reagiert, wie im einzelnen noch begründet wird, schneller) wird sich gewöhnlich das schwerere Isotop im Ausgangsprodukt anreichern, das leichtere auf Seiten der Reaktionsprodukte. Eine andere Möglichkeit besteht in der direkten Messung der Geschwindigkeitskonstante mit dem leichten Isotop einerseits und mit dem schweren Isotop andererseits. Die letztere Methode ist allerdings nur anwendbar, wenn ein sehr großer Massenunterschied besteht, sie ist demzufolge vorwiegend auf Reaktionen unter Beteiligung der Isotope des Wasserstoffs beschränkt. Hier liegt auch das Hauptanwendungsgebiet von Isotopieeffektmessungen. Das Massenverhältnis Deuterium zu Protium (Bezeichnung für leichten Wasserstoff) beträgt 2, das von Tritium zu Protium 3. Diese Massenverhältnisse sind bei den schwereren Isotopen wesentlich kleiner, z. B. gilt  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 1,125$ . Wir wollen uns in den weiteren Betrachtungen im wesentlichen auf den Deuterium-Isotopieeffekt beschränken.

Mit dem Auftreten eines Deuterium-Isotopieeffektes darf dann gerechnet werden, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion die Spaltung einer Wasserstoff- bzw. Deuteriumbindung zu einem anderen Element erfolgt ( $M$ —D-Spaltung). In dieser Hinsicht stellt der Deuterium-Isotopieeffekt vor allem bei der Untersuchung von chemischen Reaktionen unter Beteiligung organischer Verbindungen ein wichtiges Kriterium dafür dar, ob im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C—H-Bindung gespalten wird. Die Möglichkeit, die zu erwartenden Effekte theoretisch voraus zu berechnen, ist gegenwärtig noch nicht

völlig befriedigend gelöst, vor allem auf Grund der ungenügenden Informationen über die genaue Struktur der kritisch aktivierten Komplexe. Hier soll eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Größenordnung der Effekte anhand der ARHENIUSSchen Gleichung gegeben werden:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}. \quad (148)$$

Nach Seite 174 bedeuten  $P$  den statistischen Faktor und  $Z$  die Stoßzahl. Es wird vorausgesetzt, daß der statistische Faktor  $P$  durch die Isotopsubstitution nicht beeinflußt wird. Man kann dann unter Verwendung von (148) für den Isotopieeffekt folgende Beziehung schreiben:

$$\alpha = \frac{Z_H}{Z_D} \cdot e^{(E_D - E_H)/RT}. \quad (149)$$

Betrachten wir zunächst den Isotopieeffekt in den Stoßzahlen. Für eine Molekel mit der Bindung  $M-H$  bzw.  $M-D$  ist die Stoßzahl dem Verhältnis der Wurzeln der reduzierten Massen proportional. Die reduzierte Masse ist dabei folgendermaßen definiert:

$$\mu = \frac{M_M \cdot M_H}{M_M + M_H}. \quad (150)$$

Wenn wir annehmen,  $M_M \gg M_H$  bzw.  $M_D$ , so folgt für den Isotopieeffekt in den Stoßzahlen:

$$\frac{Z_H}{Z_D} = \sqrt{\frac{M_D}{M_H}} = \sqrt{2} = 1,41. \quad (151)$$

Setzen wir diese Beziehung in (149) ein, so erhalten wir:

$$\alpha = 1,41 e^{(E_D - E_H)/RT}. \quad (152)$$

Zur Veranschaulichung des Isotopieeffektes in den Aktivierungsenergien sei nochmals ein Potentialkurvenschema betrachtet (Bild C.14.). In der Potentialmulde der Ausgangsstoffe und auch in der des aktivierten Komplexes entsprechen die niedrigsten eingezeichneten Energieniveaus der Nullpunktsenergie  $E^0 = 1/2 h\nu$ . Durch die Isotopsubstitution in einer Verbindung (z. B. einem Kohlenwasserstoff) wird nun zwar nicht die Form der Potentialkurve verändert, wohl aber die Lage der Nullpunktsenergie. Diese Verschiebung der Nullpunktsenergien hat ihre Ursache in der Abhängigkeit der Frequenz von der reduzierten Masse:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\nu = \text{Frequenz, } k = \text{Kraftkonstante}). \quad (153)$$

Die Frequenzen sind demnach den Wurzeln der reduzierten Massen proportional. Der Abschätzung wird ferner zugrunde gelegt, daß auf Grund der sehr stark aufgelockerten Bindung in den aktivierten Komplexen im Vergleich zu der der Ausgangsstoffe sich hier die Unterschiede der Frequenzen und damit auch der Nullpunktsenergien kaum noch bemerkbar machen. So braucht man bei der Isotopieeffektberechnung ausschließlich die Differenz der Nullpunktsenergien einer Verbindung zwischen einem Element und dem leichten Isotop einerseits und dem schweren Isotop andererseits zu berücksichtigen. Für die Differenz der Null-

punktsenergien der C—H- bzw. C—D-Schwingung werden im allgemeinen  $\Delta E^0 = 1150 \text{ cal/mol}$  angegeben, und aus (148) errechnet sich damit der Isotopieeffekt zu  $\alpha = 6,9$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

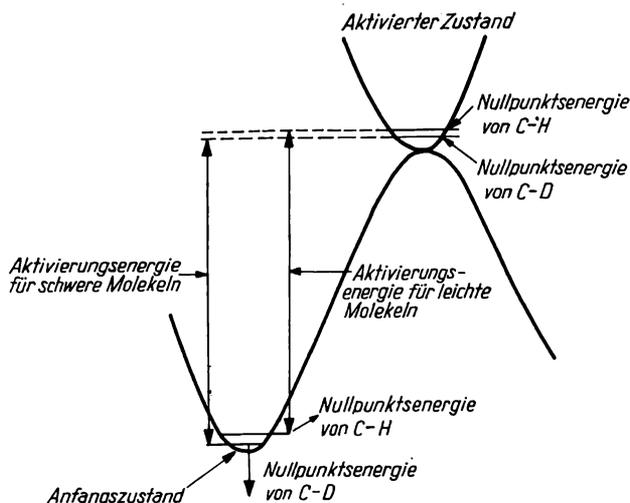
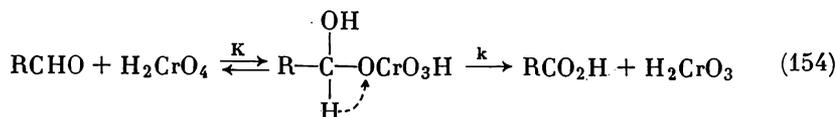


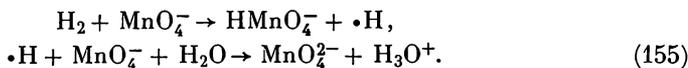
Bild C.14. Erklärung des Deuteriumisotopieeffektes bei der Reaktion eines Kohlenwasserstoffs, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Spaltung einer C—H bzw. C—D-Bindung erfolgt

Die experimentellen Isotopieeffekte liegen häufig etwas niedriger, da die der Berechnung innewohnenden Vernachlässigungen nicht immer zutreffen. Trotzdem sind, wie schon erwähnt, durch die Messung des Deuterium-Isotopieeffektes Aussagen darüber möglich, ob im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion eine C—H- bzw. C—D-Bindung gespalten wird. Als Beispiel sei die Oxydation von Aldehyden durch Chromsäure betrachtet:



( $\text{H}_2\text{CrO}_3$  ist eine kurzlebige, schnell weiterreagierende Form des  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ ).

Wie in dem dargelegten Mechanismus angegeben ist, erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Übergang eines Hydridions ( $\text{H}^-$ ) zum Oxydationsmittel (Chromsäure). Als weiteres Beispiel sei die Oxydation von  $\text{H}_2$  durch Permanganat (145) erwähnt. Hier wurde ein Isotopieeffekt von  $\alpha \approx 2,5$  gefunden, und dieses Ergebnis sowie andere sprechen dafür, daß der Mechanismus der Wasserstoffoxydation durch Permanganat sich nach einem Weg unter Beteiligung von Wasserstoff-Atomen vollzieht:



### 10.2.1. Solventisotopieeffekt

Wichtige Aussagen durch Isotopieeffektmessungen erhält man nicht nur, wenn man einen der Reaktanten markiert, sondern auch, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten ein und derselben Reaktion einerseits in  $\text{H}_2\text{O}$  und andererseits in  $\text{D}_2\text{O}$  vergleicht. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen in  $\text{D}_2\text{O}$  können sowohl langsamer als auch schneller gegenüber den entsprechenden Geschwindigkeiten in  $\text{H}_2\text{O}$  sein. Welche von beiden Möglichkeiten zutrifft, hängt vom Mechanismus der Reaktion ab. In den meisten Fällen verlaufen die Reaktionen in  $\text{D}_2\text{O}$  langsamer, bedingt durch die geringeren Beweglichkeiten der Reaktanten in  $\text{D}_2\text{O}$  (höhere Dichte und Zähigkeit des  $\text{D}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Treten allerdings im Mechanismus einer Reaktion Gleichgewichte unter Beteiligung schwacher Säuren oder Basen auf, so kann man mitunter beobachten, daß die Reaktionen in  $\text{D}_2\text{O}$  schneller als in  $\text{H}_2\text{O}$  verlaufen. Die Ursache für diesen Solventisotopieeffekt liegt darin begründet, daß die Dissoziationskonstanten verschiedener schwacher Säuren in  $\text{D}_2\text{O}$  kleiner als in  $\text{H}_2\text{O}$  sind (etwa zwei- bis viermal kleiner). Ebenso ist das Ionenprodukt des  $\text{D}_2\text{O}$  mit  $K_{\text{D}_2\text{O}} = 0,145 \cdot 10^{-14}$  mehr als fünfmal kleiner als das Ionenprodukt des  $\text{H}_2\text{O}$  (zur exakten Bezeichnungweise von  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $K_{\text{D}_2\text{O}}$  s. D.4.4.1.4.). Dieser Effekt wird besonders bei säure- und basenkatalysierten Reaktionen bemerkbar. Anhand von Beziehung (135) kann man erkennen, daß im Fall einer spezifischen Säurekatalyse, also bei der Einstellung eines vorgelagerten protolytischen Gleichgewichts (131), die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion in  $\text{D}_2\text{O}$  schneller als in  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante in (135) beträgt:

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k'_1 \cdot K'}, \quad (156)$$

und da  $K$  in  $\text{D}_2\text{O}$  kleiner ist als  $K$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , folgt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in  $\text{D}_2\text{O}$  größer sein wird als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Solventisotopieeffekte für die spezifische Säurekatalyse liegen im Bereich zwischen  $\alpha = 1$  bis  $4$ .<sup>1)</sup> Dagegen hat man im Falle einer allgemeinen Säurekatalyse (136) mit einem normalen Solventisotopieeffekt ( $\alpha = \frac{k_{\text{D}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} < 1$ ) zu rechnen. Man erkennt also, daß die Größe des Solventisotopieeffektes auch als Kriterium dafür dienen kann, ob allgemeine oder spezifische Säurekatalyse vorliegt oder noch allgemeiner, ob in einer Reaktion ein vorgelagertes Gleichgewicht unter Beteiligung von Wasserstoff vorhanden ist.

### 10.3. Isotopentraceruntersuchungen

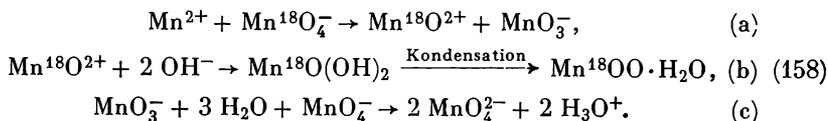
Bei Isotopentraceruntersuchungen macht man sich zunutze, daß durch Markierung einer Verbindung mit einem stabilen oder radioaktiven Isotop der Weg des markierten Atoms im Verlauf einer Reaktion verfolgt werden kann. Ein

<sup>1)</sup> Den Solventisotopieeffekt definieren wir als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\alpha = k_{\text{D}_2\text{O}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Beispiel dafür ist die weiter vorn angegebene Oxydation eines Aldehyds durch Chromsäure (154). Es wurde festgestellt, daß bei der Anwendung  $^{18}\text{O}$ -markierter Chromsäure in dem entstandenen Reaktionsprodukt, der Säure, etwa der gleiche  $^{18}\text{O}$ -Gehalt wie in der eingesetzten Chromsäure auftritt. Das ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß der Sauerstoff des Oxydationsmittels direkt auf den Reaktanten übergeht. Ein weiteres Beispiel für einen solchen direkten Sauerstoffübergang hatten wir schon in der Einführung zur Kinetik auf Seite 158 für den Fall der Oxydation von Sulfit durch Permanganat erwähnt. In diesem Zusammenhang ist es interessant anzugeben, daß bei den meisten Oxydationsreaktionen durch Oxoanionen ein direkter Sauerstoffübergang, verbunden mit einem gleichzeitigen Transport von zwei Elektronen, vorliegt. Hier soll noch als instruktives Beispiel dafür die sog. GUYARD-Reaktion angegeben werden:



Bei Anwendung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem  $\text{MnO}_4^-$  konnte festgestellt werden, daß im Falle der Ausführung der Reaktion in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Barium-Ionen (deren Anwesenheit bewirkt, daß  $\text{MnO}_4^{2-}$  sofort nach seiner Bildung als schwerlösliches  $\text{BaMnO}_4$  ausgefällt wird) der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Braunstein der Hälfte des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes des eingesetzten Permanganats entspricht. Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich auf Grundlage dieses Ergebnisses folgendermaßen formulieren:



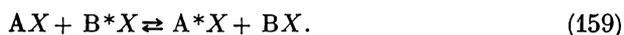
Die Weiterreaktion des nach (a) intermediär gebildeten  $\text{Mn}^{18}\text{O}^{2+}$  gemäß (b) erklärt, daß im gebildeten Braunstein letztlich die Hälfte des im  $\text{MnO}_4^-$  vorliegenden  $^{18}\text{O}$ -Überschusses auftreten muß.

Auch die Oxydation von Sulfit durch Chlorat gehört zu diesem Reaktionstyp, wobei gezeigt werden konnte, daß bei dieser Reaktion der Reihe nach die folgenden Reduktionsstufen durchlaufen werden:  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ :

#### 10.4. Isotopenaustauschuntersuchungen

Hier sollen noch kurz einige Aspekte der Bedeutung und Anwendungsmöglichkeit von Isotopenaustauschuntersuchungen erörtert werden. Diese Untersuchungen sind einerseits für eine richtige Beurteilung von Isotopentraceruntersuchungen erforderlich, denn sollte z. B. festzustellen sein, in welchem Maße Sauerstoff von einem Oxoanion direkt zu einem beliebigen Substrat im Verlauf einer Reaktion übergegangen ist, so muß man wissen, in welchem Umfang sowohl das Oxydationsmittel als auch das Oxydationsprodukt ihren Sauerstoff mit dem des Lösungsmittels austauscht. Andererseits ist über Isotopenaustauschuntersuchungen auch die Erfassung sehr schneller chemischer Reaktionen (z. B. Elektronenaustauschreaktionen) möglich.

Unter einer Isotopenaustauschreaktion verstehen wir eine chemische Reaktion, bei der Isotope eines Elements ihren Platz zwischen zwei verschiedenen chemischen Formen wechseln. Wir können allgemein formulieren:



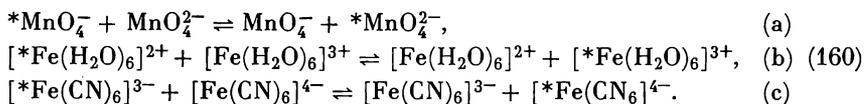
Ein solcher Austausch ist ebenso wie eine beliebige andere chemische Reaktion mit einem bestimmten Mechanismus verbunden.

Das bedeutet, daß der Austausch durchaus über intermediäre Zwischenprodukte verlaufen kann und auch eine bestimmte Gleichgewichtskonstante hat, die allerdings meist dicht bei eins liegt (d. h., es wird eine völlige Gleichverteilung der Isotope zwischen den einzelnen chemischen Formen angestrebt). Da bei einem solchen Isotopenaustausch keine effektive chemische Veränderung vor sich geht, ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H = 0$ , d. h., solche Reaktionen verlaufen streng adiabatisch (s. S. 215). Die einzige Triebkraft dieser Reaktionen ist die mit dem Isotopenausgleich verbundene Entropiezunahme (entspricht der Mischungsentropie von Gasen, s. S. 235).

Die beiden wichtigsten Typen von Isotopenaustauschreaktionen im anorganischen Bereich sind die Elektronenaustauschreaktionen und die Ligandenaustauschreaktionen.

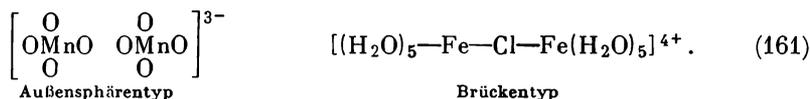
#### 10.4.1. Elektronenaustauschreaktionen

Zu diesem Typ gehören vor allen Dingen die Reaktionen zwischen zwei nur um eine Oxydationsstufe getrennten chemischen Formen eines Elements, z. B.:

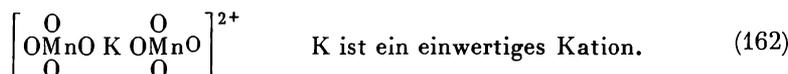


Im allgemeinen führt man diese Reaktion so aus, daß man eine der beiden chemischen Formen radioaktiv oder stabilisotop markiert und die Zunahme der Markierung in der anderen chemischen Form in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt. Die oben angegebenen Elektronenaustauschreaktionen sind für uns insofern auch theoretisch interessant, als zwischen den dabei auftretenden Geschwindigkeitskonstanten und den entsprechenden Austauschstromdichten der gleichen Reaktionen für den Fall Beziehungen bestehen, daß man sie an einer Elektrode ablaufen läßt. Bemerkenswert ist, daß es sich dabei stets um Reaktanten mit gleichem Vorzeichen der Ladung handelt, so daß zwischen ihnen beträchtliche Coulombsche Abstoßungskräfte bestehen. Trotz dieser Abstoßungskräfte können solche Elektronenaustauschreaktionen mitunter sehr schnell verlaufen, sie können Halbwertszeiten von Bruchteilen einer Sekunde besitzen. Sehr schnell sind diese Reaktionen vor allem dann, wenn sich die Koordinationssphären der beiden Reaktanten nicht wesentlich unterscheiden, wie das z. B. zwischen den beiden Oxoanionen des Mangans oder auch zwischen den beiden Cyanokomplexen des Eisens der Fall ist. Die Aktivierungsenergien dieser Reaktionen setzen sich im wesentlichen aus drei Anteilen zusammen, der aufzubringenden Energie für die Überwindung der Coulombschen Abstoßung, der Energie für die Angleichung unterschiedlicher Ligandensphären und einem Anteil, der mit dem Tunnelübergang

des Elektrons von einem Reaktanten zum anderen verbunden ist. Der Anteil, der auf die unterschiedlichen Ligandensphären zurückzuführen ist, kann qualitativ etwa folgendermaßen verstanden werden: Bevor der Elektronenübergang adiabatisch, d. h. mit geringstem Energieaufwand, möglich ist, müssen sich die Bindungsabstände der Liganden zu dem entsprechenden Zentralatom weitestgehend angleichen, d. h. z. B. im Falle von (160b), daß der Abstand zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeweitet werden muß, so daß er dem des Abstandes zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nahekommt. Für diese Veränderung der Abstände ist ein gewisser Betrag an Energie (Aktivierungsenergie) erforderlich. So kann auch verstanden werden, daß die Elektronenübergangsreaktionen dann besonders schnell sind, wenn die Bindungsabstände zwischen Zentralatomen und Liganden sich bei den beiden verschiedenen Wertigkeitsstufen des Zentralatoms nur wenig unterscheiden (160a und 160c). Es wurde erwähnt, daß bei diesen Reaktionen der Übergang des Elektrons nach einem Tunnelmechanismus erfolgt, das bedeutet, daß (s. S. 175) nicht die gesamte Potentialbarriere von den Elektronen überwunden werden muß.<sup>1)</sup> Im vorliegenden Fall bedeutet die Möglichkeit eines Tunnelüberganges, daß sich die beiden Liganden nicht unbedingt bis zur Berührung zu nähern brauchen, denn in diesem Falle würden ja die Coulombschen Abstoßungsenergien sehr hohe Werte erreichen. Der Tunnelübergang des Elektrons ist aber schon in einer gewissen Entfernung der beiden Reaktanten voneinander möglich. Häufig wird bemerkt, daß solche Elektronenübertragungsreaktionen durch Ionen entgegengesetzten Vorzeichens stark katalysiert werden. So wirken z. B. im Fall (160a) und (160c) Kationen stark katalytisch, während im Falle (b) eine beträchtliche Anionenkatalyse vorliegt. Die katalytische Beeinflussung der Elektronenaustauschreaktionen läßt sich durch den Einbau des entsprechenden Kations oder Anions in den aktivierten Komplex erklären, diese wirken durch ihr entgegengesetztes Vorzeichen im Sinne einer Herabsetzung des Coulombschen Anteils zur Aktivierungsenergie. Es sei noch bemerkt, daß für diese Reaktionen zwei Typen von aktivierten Komplexen unterschieden werden, die Außensphärenkomplexe und die Brückenkomplexe. Im ersten Fall erfolgt der Elektronenübergang zwischen den völlig isolierten Reaktanten, und es liegt keine Überlagerung der Ligandensphären bei der Reaktanten vor, im zweiten Fall ist er mit dem Übergang eines Liganden von einem Reaktanten zum anderen verbunden:



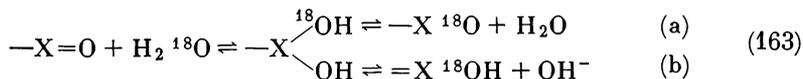
Die Kationenkatalyse des Elektronenaustauschs zwischen den beiden Oxonanionen des Mangans kann man sich z. B. anhand der Bildung des folgenden aktivierten Komplexes erklären



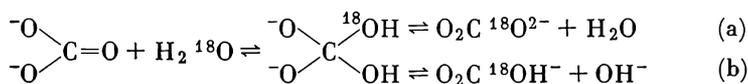
<sup>1)</sup> Die Erscheinung des Tunneleffektes liegt im Welle-Teilchen-Dualismus begründet. Er läßt sich anhand der HEISENBERGSCHEN Unschärferelation erklären, wenn man das Elektron als DE BROGLIE-Welle auffaßt (nähere Informationen sind aus den Lehrbüchern der Atomphysik zu entnehmen).

## 10.4.2. Ligandenaustausch

Ein Ligandenaustausch wird häufig beobachtet beim Sauerstoffaustausch zwischen sauerstoffhaltigen Verbindungen und Wasser (z. B. zwischen Oxonionen und Wasser). Dabei werden gewöhnlich zwei Typen unterschieden, eine Möglichkeit besteht in einer reversiblen Anhydridbildung (a), die andere nach dem Mechanismus einer nucleophilen Substitution (b)



Als Beispiel sei der Austausch des Sauerstoffs zwischen  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  formuliert.



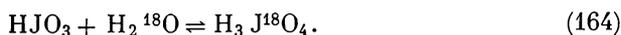
Es handelt sich nur um zwei Varianten ein und desselben Mechanismus. In der ersten Stufe wird die Orthoform gebildet, die in der zweiten Stufe je nach den Bedingungen (z. B. pH-Wert) nach (a) oder (b) zerfällt.

Durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten für diese Austauschreaktionen kann man auf die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden chemischen Reaktionen schließen, die häufig mit den üblichen Methoden der chemischen Kinetik nicht mehr erfaßbar sind.

Die bisher untersuchten Sauerstoffaustauschreaktionen lassen die folgenden allgemeinen Tendenzen erkennen:

a. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustausches nimmt innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten zu, und

b. sie nimmt mit abnehmender Wertigkeitsstufe ein und desselben Elements ab. So tauscht z. B.  $\text{ClO}_3^-$  seinen Sauerstoff mit dem des Wassers sehr langsam aus (Halbwertszeiten von Tagen),  $\text{JO}_3^-$  tauscht dagegen seinen Sauerstoff überaus schnell mit dem des Wassers aus (Halbwertszeiten von Bruchteilen einer Sekunde). Die Ursache für diese Erscheinungen dürfte in der Möglichkeit zur Betätigung höherer Koordinationszahlen bei den schwereren Zentralatomen liegen. So kann man sich z. B. den schnellen Austausch im Falle von  $\text{JO}_3^-$  im Vergleich zu  $\text{ClO}_3^-$  nach folgendem Mechanismus erklären:



Ein analoger Reaktionsweg ist im Falle von  $\text{ClO}_3^-$  sehr erschwert.

Die Zunahme der Austauschgeschwindigkeit mit abnehmender Wertigkeit ein und desselben Zentralatoms (z. B. in der Reihenfolge  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ) erklärt sich gleichfalls auf Grund der mit abnehmender Wertigkeit zunehmenden Fähigkeit zur Betätigung höherer koordinativer Valenzen.

Auf weitere Möglichkeiten für den Sauerstoffaustausch soll hier nicht weiter eingegangen werden.

## C.II. GLEICHGEWICHTE UND CHEMISCHE THERMODYNAMIK

### C.1. Gegenstand und Aufgaben der chemischen Thermodynamik

Während sich die chemische Kinetik, wie im vorangehenden Abschnitt erläutert wurde, mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und der Aufklärung des Reaktionsmechanismus beschäftigt, besteht das Hauptziel der chemischen Thermodynamik darin, das Verhalten chemischer Systeme im Gleichgewicht aufzuklären. Dabei handelt es sich, wie schon aus der kinetischen Betrachtung zum chemischen Gleichgewicht (voriger Abschnitt) hervorging, um ein dynamisches Gleichgewicht, d. h., es treten nur deshalb keine äußerlich wahrnehmbaren Veränderungen auf, weil die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion im Gleichgewicht identisch sind.

Mittels der Methoden der chemischen Thermodynamik wird untersucht, ob und unter welchen Bedingungen eine Reaktion möglich ist, in welche Richtung sie verläuft, welche Energiebilanz mit der Stoffumwandlung verbunden ist, welche Ausbeuten möglich sind und wie das Gleichgewicht durch Druck und Temperatur beeinflusst werden kann.

Wenn über eine chemische Reaktion, über ihren zeitlichen Verlauf oder über ihr Gleichgewicht Aussagen gemacht werden sollen, so muß zunächst die Form der Reaktionsgleichung bekannt sein. Es genügt z. B. nicht, von der Ammoniakreaktion zu sprechen, wenn nicht die Gleichung:



oder



vorliegt. Beide Reaktionen beschreiben die Ammoniakreaktion; zu jeder von ihnen gehört aber eine zahlenmäßig andere Reaktionswärme und Gleichgewichtskonstante. Es braucht noch nicht zu gelten, daß die links stehenden Molekeln die Ausgangsstoffe und die rechts stehenden Molekeln die Endprodukte bedeuten. Es kann gerade Aufgabe der thermodynamischen Analyse einer Reaktion sein zu entscheiden, in welcher Richtung die Reaktion abläuft. Wie Gleichung (2) zeigt, ist es auch möglich, die Reaktionen mit gebrochenen stöchiometrischen Koeffizienten zu schreiben. Im allgemeinen soll allerdings angestrebt werden, für die Koeffizienten die kleinstmöglichen ganzen Zahlen zu verwenden und die Reaktion so zu schreiben, daß sie normalerweise freiwillig von links nach rechts verläuft. Die Reaktionen kann man in homogene und heterogene Reaktionen einteilen. Homogen heißt eine Reaktion, wenn sie nur in einer Phase abläuft, z. B. nur im Gasraum oder nur in der Lösung. Diese beiden Fälle werden hier nur behandelt.

Eine Reaktion, die in verschiedenen Phasen abläuft, heißt heterogen. Dabei bedeutet Phase einen homogenen Bereich, in dem überall gleiche physikalische Eigenschaften vorliegen. Die Begrenzung der Phasen ist durch sprunghafte Änderung dieser Eigenschaften (Brechungsindex, Dichte usw.) ausgezeichnet.

Ist mehr als eine Substanz in der Phase in nicht vernachlässigbarer Konzentration vorhanden, so wird sie als Mischphase bezeichnet. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Konzentration der Komponenten in der Mischphase anzugeben, die sich alle jedoch auf das Mol beziehen; das Mol besteht aus  $N_L$ , d. h.  $6,023 \cdot 10^{23}$  Atomen, Molekeln, Ionen usw.

Für grundsätzliche Erörterungen, besonders im Bereich der Thermodynamik, sowie für gasförmige und feste Phasen, ist der Molenbruch ( $x_i$ ) ein sehr geeignetes Konzentrationsmaß. Er wird definiert als das Verhältnis der Molzahl ( $n_i$ ) der betrachteten Komponente  $i$  zur Gesamtmolzahl  $\sum_i n_i$ :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$

es folgt:

$$\sum_i x_i = 1.$$

Der Molenbruch hängt also nicht von Temperatur und Druck, sondern nur von der Zusammensetzung der Mischphase ab. Multipliziert man mit 100, so erfolgt die Konzentrationsangabe in *Molprozent* (Mol.-%).

Bei einer Lösung ist die Konzentration des Lösungsmittels sehr viel größer als die des gelösten Stoffes. Wird die Konzentration in Molen pro Kilogramm Lösungsmittel angegeben, so ist das Konzentrationsmaß die Molalität oder Kilogrammolarität ( $c_K$ ).

In der analytischen Praxis wird die Molzahl der gelösten Substanz auf ein Liter Lösung bezogen, das ist die Molarität oder Litermolarität  $c_l$ . Drücken wir die Konzentration in Äquivalenten pro Liter aus, so nennen wir die Konzentrations-einheit Normalität oder Liternormalität, analog zur Kilogrammolarität gibt es auch eine Kilogrammnormalität. Die Litermolarität und die Normalität sind wie das Volumen temperaturabhängig und unterscheiden sich in dieser Hinsicht nachteilig von dem Molenbruch und den Konzentrationsmaßen, die sich auf ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels beziehen. (Zur genaueren Spezifizierung der hier erwähnten Konzentrationsmaße s. S. 224.)

Es können in einem System mehrere feste und auch mehrere flüssige Phasen vorkommen (wenn die Flüssigkeiten nicht mischbar sind), es kann aber immer nur eine Gasphase vorhanden sein. Der Begriff Reaktion soll hier weiter gefaßt sein, als es sonst üblich ist. Jeder Vorgang, der sich als Reaktionsgleichung schreiben läßt, soll als Reaktion verstanden werden. So ist z. B. die Verdampfung von Wasser, als Reaktionsgleichung geschrieben:



eine spezielle heterogene Reaktion.

<sup>1)</sup>  $l$  = flüssig (liquidus);  $s$  = fest (solidus);  $g$  = gasförmig.

Je nach den Bedingungen, unter denen die Reaktion abläuft, unterscheidet man isotherme Reaktionen (wenn während der Reaktionsdauer die Temperatur konstant gehalten wird) und adiabatische Reaktionen (wenn während der Reaktion kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist). Trotz der Wärmeeffekte, die mit fast allen Reaktionen verknüpft sind, können doch die meisten Reaktionen als näher am Grenzfall der isothermen Reaktionen liegend angesehen werden. Nämlich dann, wenn sie so langsam ablaufen, daß die Geschwindigkeit des Wärmetransportes durch Leitung, Konvektion oder Strahlung die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem überwiegt. Als adiabatische Reaktionen kann man nur sehr schnelle Verbrennungs- und Explosionsvorgänge behandeln. Weiter kann man die Reaktionen in isobare und isochore Reaktionen einteilen, je nachdem, ob der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird. Die isobaren Reaktionen sind die weitaus häufigeren.

Es wurde schon erwähnt, daß die Reaktionen im allgemeinen mit Wärmeeffekten verknüpft sind. Wird bei einer Reaktion Wärme frei, dann verläuft sie exotherm. Wird im Verlauf der Reaktion Wärme aus der Umgebung aufgenommen, so sagt man, die Reaktion verläuft endotherm. Viele Lösungsvorgänge verlaufen endotherm. Für die Vorzeichen der Reaktionswärmen hat man sich jetzt wie folgt entschieden: Bei exothermen Reaktionen ist das Vorzeichen der Reaktionswärme negativ, bei endothermen Reaktionen positiv. Diese Vorzeichenfestlegung liegt darin begründet, daß bei exothermen Reaktionen das System Energie verliert, bei endothermen Reaktionen die Energie des reagierenden Systems zunimmt.

## C.2. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

### 2.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Der *erste Hauptsatz* wurde zuerst von R. MAYER entdeckt (Energieerhaltungssatz der Physik) und besagt, daß das Verschwinden einer Energiemenge irgendeiner Art stets mit der Entstehung einer gleichen Menge einer anderen Energieart verbunden ist. Es ist also nicht möglich, ein „Perpetuum mobile erster Art“ zu konstruieren.

Die Frage der Energieänderungen bei chemischen Reaktionen gehört zu dem Bereich des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Er ist ein Sonderfall des allgemeinen Energieerhaltungssatzes und behandelt die Änderungsmöglichkeiten der *inneren Energie*. Unter der inneren Energie  $U$  versteht man die Gesamtenergie des Systems, abzüglich der kinetischen Energie des Systems als Ganzes (es ist z. B. für den Ablauf chemischer Reaktionen unerheblich, ob eine Gasreaktion in einem feststehenden Behälter oder in einem fliegenden Luftballon abläuft) und weiter abzüglich der potentiellen Energie, soweit sie von äußeren Feldern herrührt (es ist für eine Lösungsreaktion unerheblich, ob das Reaktionsgefäß im Keller oder im 4. Stock steht, obwohl dort die potentielle Energie im Gravitationsfeld größer ist). Die innere Energie ist die Summe aller Einzelenergien der Atome und Molekeln, die das System aufbauen, zuzüglich der potentiellen Energien, soweit sie von zwischenmolekularen Kräften herrühren.

Der erste Hauptsatz sagt nun aus, wie sich diese innere Energie ändern kann. Dies geschieht im allgemeinen dadurch, daß Energie über die Grenzen des Systems hinwegströmt. Dieser Energiestrom kann in Form eines Wärmestroms in Erscheinung treten, wenn zwischen System und Umgebung eine Temperaturdifferenz besteht. Wenn diese Temperaturdifferenz differentiell klein ist, nennt man den Wärmestrom *reversibel*.<sup>1)</sup> Eine weitere Möglichkeit für einen Energiestrom besteht im Energieaustausch in Form von Arbeitsleistung. Eine Form der Arbeitsleistung ist die Leistung von Volumenarbeit. Sie tritt dann ein, wenn z. B. ein Gas in einem Zylinder expandiert und einen Kolben in diesem Zylinder nach oben schiebt. Dann gibt das Gas Energie in Arbeitsform an die Umgebung ab. Wenn der Außendruck größer ist als der Innendruck, wird der Kolben in den Zylinder hineingeschoben. Man sagt, die Umgebung leistet an dem Gas Arbeit. Wenn der Druckunterschied zwischen dem Gasdruck und dem Außendruck differentiell klein ist, nennt man die Arbeitsleistung reversibel. Formelmäßig kann man die reversible Volumenarbeit durch

$$dA = -pdV \quad (4)$$

ausdrücken. Die möglichen Formen der Arbeitsleistung beim Ablauf einer chemischen Reaktion sind die Volumenarbeit und die elektrische Arbeit (wenn man die Reaktion in einem galvanischen Element ablaufen läßt). Wir betrachten zunächst die Volumenarbeit.

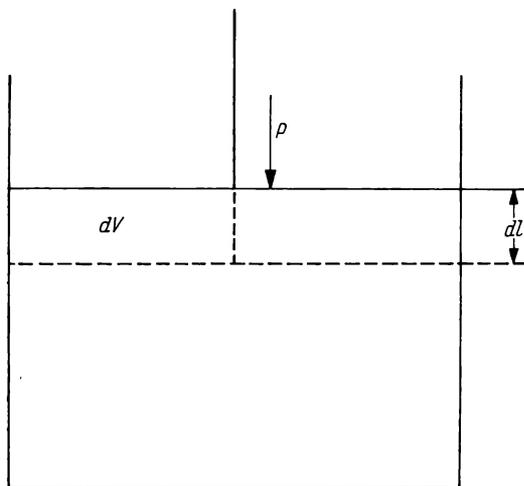


Bild C.15. Schematische Darstellung zur Erklärung der Volumenarbeit  $dA = -pdV$

Die Identität von (4) mit dem üblichen Arbeitsbegriff der Mechanik ergibt sich durch folgende Betrachtung: Wenn eine Kraft  $K$  längs des Wegstückes  $dl$  wirkt, leistet sie den differentiellen Arbeitsbetrag  $dA$ . Der Druck  $p$  auf den Kolben des Zylinders (Bild C.15.) entspricht der Wirkung der Kraft  $K$  auf die

<sup>1)</sup> Beim reversiblen Wärmestrom fließt die Energie unendlich langsam. Der Energiestrom kann jederzeit angehalten und durch Umkehrung der Vorzeichen von  $\Delta T$  in die entgegengesetzte Richtung geleitet werden.

Fläche  $q$ . Daraus ergibt sich  $dA = K \cdot dl = p \cdot q \cdot dl = p \cdot dV$ . Entsprechend unserer Vorzeichenfestsetzung erhält die vom System geleistete Arbeit ein negatives Vorzeichen ( $-p \cdot dV$ ).

Weitere Fälle von Arbeitsleistung sind z. B. die Arbeit bei der Vergrößerung einer Oberfläche (Oberflächenarbeit) bzw. die Arbeit bei der Verschiebung elektrischer Ladungen in einem elektrischen Feld (elektrische Arbeit). Aber das sind nicht die einzigen Möglichkeiten der Arbeitsleistung. Sie tritt immer auf, wenn einer bestimmten Kraft längs eines Weges entgegengewirkt wird.

Der erste Hauptsatz läßt sich nun kurz formulieren:

$$dU = dA + dQ \quad (5)$$

oder mit (4)

$$dU = dQ - p dV. \quad (6)$$

Eine sehr wichtige Größe in der chemischen Thermodynamik ist die *Molwärme*  $C$ . Diese wird als die Wärmemenge definiert, die erforderlich ist, um ein Mol eines Stoffes um ein Grad zu erwärmen. Die Wärmemenge  $\Delta Q$ , die notwendig ist, um  $n$  Mole eines Stoffes von der Temperatur  $T_1$  auf die Temperatur  $T_2$  zu erwärmen, beträgt:

$$\Delta Q = n \cdot C \cdot (T_2 - T_1), \quad \text{für } n = 1 \quad \text{folgt } \frac{dQ}{dT} = C \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right]. \quad (7)$$

Läßt man einen Vorgang unter isochoren Bedingungen ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ) ablaufen (z. B. die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  in einem geschlossenen Gefäß), so folgt aus (6):

$$(dQ)_V = dU = C_V \cdot dT, \quad \frac{dU}{dT} = C_V. \quad (8)$$

Der tiefgestellte Index  $V$  bedeutet  $V = \text{const}$ .  $C_V$  ist demnach die Molwärme bei konstantem Volumen.

Die Änderung der inneren Energie  $dU$  ist also ein Maß für die bei isochoren Vorgängen ausgetauschte Wärme, und bei isochoren Reaktionen wird die Reaktionswärme durch die Änderung der inneren Energie im Verlauf der Reaktion bestimmt. Da aber die isobaren Reaktionen bei weitem häufiger sind, wäre es wünschenswert, eine Funktion zu besitzen, deren Änderung bei konstantem Druck die ausgetauschte Wärme angibt. Das wird durch die Funktion

$$H = U + pV \quad (9)$$

geleistet. Die Größe  $H$  nennt man Enthalpie.

Von der Richtigkeit dieser Behauptung überzeugt man sich sofort, wenn man die Definitionsgleichung der Enthalpie in (6) einsetzt und dann  $dp = 0$  setzt:

$$\begin{aligned} d(H - p \cdot V) &= dQ - p \cdot dV, \\ dH - p \cdot dV - V \cdot dp &= dQ - p \cdot dV, \\ dQ &= dH - V \cdot dp. \end{aligned} \quad (10)$$

Läßt man einen Vorgang unter isobaren Bedingungen ( $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ ) ablaufen, so folgt

$$(dQ)_p = dH, \quad \frac{dH}{dT} = C_p. \quad (11)$$

Der häufig benötigte Zusammenhang zwischen  $C_p$  und  $C_v$  ergibt sich aus der Definitionsgleichung (9) durch folgende Betrachtung:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dT} = C_p &= \frac{d(U + p \cdot V)}{dT}, \\ C_p &= \frac{d(U + RT)}{dT} = \frac{dU}{dT} + R, \\ C_p &= C_v + R. \end{aligned} \quad (12)$$

Beziehung (12) gilt in dieser Form nur für ideale Gase. Die Molwärme bei konstantem Druck ist demnach gleich der Summe aus der Molwärme bei konstantem Volumen und der durch die Erwärmung von einem Mol eines idealen Gases um  $1^\circ$  geleisteten Volumenarbeit ( $R$ ).

Die Formulierung des ersten Hauptsatzes nach (5) oder (6) setzt voraus, daß keine anderen Möglichkeiten zur Änderung der inneren Energie bestehen als Arbeitsleistung und Wärmeaustausch. An sich besteht noch eine weitere Möglichkeit. Wenn sich nämlich die Stoffmenge in dem thermodynamischen System ändert, so führt jeder Teil des weggehenden Stoffes einen bestimmten Anteil an innerer Energie mit sich, andererseits bringt der zugegebene Stoff auch seine eigene spezifische innere Energie mit. Solche thermodynamischen Systeme, in denen Vorgänge mit Stoffänderung ablaufen können, heißen *offene Systeme*. Das Gegenteil, also die bisher behandelten Fälle, sind *geschlossene Systeme*. Diese müssen von *abgeschlossenen Systemen* genau unterschieden werden. Hier ist neben dem Stoffaustausch auch der Energieaustausch mit der Umgebung verboten. Bei abgeschlossenen Systemen bleibt also bei allen Vorgängen die innere Energie konstant. Die offenen Systeme spielen eine große Rolle, wenn man die Thermodynamik auf die lebenden Organismen anwenden will. Lebende Organismen sind nämlich wegen ihres Stoffwechsels offene Systeme. Auch für die thermodynamische Berechnung von chemischen Produktionsprozessen sind die offenen Systeme von Bedeutung, da oft die Produktion kontinuierlich erfolgt, derart, daß an der einen Seite die Ausgangsstoffe in den Reaktor kontinuierlich eingeführt werden und die Fertigprodukte ihn an einer anderen Stelle wieder kontinuierlich verlassen. Die Theorie der offenen Systeme liegt vollständig entwickelt vor. Sie ist zusammen mit der *Thermodynamik irreversibler Prozesse* entstanden. Hier soll auf die offenen Systeme nicht weiter eingegangen werden.

## 2.2. Isotherme, isobare und adiabatische Vorgänge

Um einen Einblick in physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen zu erhalten, sollen hier die Änderungen der Zustandsfunktion  $U$  sowie der wegabhängigen Größen  $A$  und  $Q$  beim Ablauf isothermer, isobarer und adiabatischer Prozesse erläutert werden.

## 2.2.1. Isotherme Expansion oder Kompression

Nach Beobachtungen von GAY-LUSSAC ist die innere Energie idealer Gase unabhängig vom Volumen (zweites GAY-LUSSACSches Gesetz). Dabei bediente sich GAY-LUSSAC folgender Anordnung: Zwei Gefäße sind durch ein Rohr mit Hahn verbunden (Bild C.16.). In einem der Gefäße befindet sich ein ideales Gas,

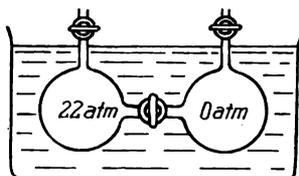


Bild C.16. Expansion des Gases ins Vakuum (Versuch von GAY-LUSSAC)

das andere ist evakuiert. Beim Öffnen des Hahnes strömt das Gas in den evakuierten Behälter über, dabei ist jedoch keine Temperaturänderung festzustellen. Man kann diese Aussage folgendermaßen definieren:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (13)$$

Dieses Gesetz gilt nicht mehr für reale Gase. Bei der Expansion komprimierter Gase tritt in den meisten Fällen bei Normaltemperatur eine Abkühlung ein (JOULE-THOMSON-Effekt), da ähnlich wie bei der Verdampfung von Flüssigkeiten bei der Expansion die Anziehungskräfte der einzelnen Molekeln überwunden werden müssen. (Man informiere sich über die technische Anwendung dieses Effektes zur Verflüssigung von Gasen).

Betrachten wir nun die isotherme Expansion eines in einem Zylinder mit einem Kolben befindlichen idealen Gases vom Ausgangsvolumen  $V_1$  auf das Endvolumen  $V_2$ . Gemäß unserer Festsetzung im vorigen Abschnitt verläuft dieser Prozeß reversibel, wenn der Außendruck, gegen den praktisch die Arbeit geleistet wird, in jedem Moment um den differentiell kleinen Betrag  $dp$  unter dem Druck im Zylinder gehalten wird. Da nach dem zweiten GAY-LUSSACSchen Gesetz  $U = \text{const}$  und damit  $dU = 0$ , gilt hier der erste Hauptsatz (5) in der Form:

$$-dQ = dA = -p \cdot dV. \quad (14)$$

Der Zunahme des Volumens von  $V_1$  auf  $V_2$  im Verlauf des Prozesses entspricht nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz eine Abnahme des Druckes von  $p_1$  auf  $p_2$ . Für den reversiblen Fall (da  $dp \approx 0$ , sind Außendruck und der Druck im Innern des Zylinders nahezu gleich) kann man das ideale Gasgesetz auf (14) anwenden ( $p = RT/V$ ) und erhält:

$$\begin{aligned} -dQ &= dA = -RT \frac{dV}{V}, \\ -\Delta Q &= \Delta A = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Wenn sich im Zylinder  $n$  Mole eines idealen Gases befinden, ist dieser Ausdruck noch mit  $n$  zu multiplizieren. Beim isothermen Ablauf des Prozesses muß also der gleiche Betrag an innerer Energie, der vom System in Form von Arbeit geleistet wird, in Form von Wärmeenergie wieder dem System zugeführt werden. In dem hier geschilderten reversiblen Fall ist die geleistete Arbeit identisch mit der maximalen Nutzarbeit, und diese maximale Nutzarbeit ist, wie wir später sehen werden, eine Zustandsfunktion. Die für die Rückführung in den Ausgangszustand aufzuwendende Kompressionsarbeit hat für diesen Fall ihren minimalen Wert ( $+RT \ln(V_2/V_1)$ ). Bei der irreversiblen Ausführung des Prozesses (Reibungsverluste,  $\Delta p > 0$ ) geht irreversibel Nutzarbeit in Form von Wärmeenergie verloren. Im Extremfall der Expansion eines Gases in das Vakuum beträgt die geleistete Arbeit Null, während bei der Rückführung in den Ausgangszustand mindestens der durch (15) gegebene Arbeitsbetrag aufzuwenden ist.

*Beispiel:* Man berechne die maximale Arbeit bei der Expansion eines Mols eines idealen Gases von 10 auf 1 atm bei 0 °C für den isothermen Fall und gebe die aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge an.

*Lösung:*

$$\Delta A = -\Delta Q = -1,987 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right] 273 \text{ grad} \cdot 1 \text{ mol} \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{10}{1},$$

$$\Delta A = -\Delta Q = -1250 \text{ [cal/mol]}.$$

Die maximale Nutzarbeit für den vorliegenden Fall beträgt 1250 cal/mol, eine ihrem Betrag nach gleiche Wärmemenge wird von dem System aus der Umgebung aufgenommen.

### 2.2.2. Isotherm-isobare Prozesse

Verschiedene Prozesse (Phasenumwandlungen, einige chemische Reaktionen) verlaufen isotherm-isobar, und wir fragen, wie sich bei einem solchen Prozeß  $A$ ,  $Q$ ,  $U$  und  $H$  ändern. Betrachten wir z. B. die Verdampfung einer Flüssigkeit bei konstantem Druck. Dabei ist eine Arbeit gegen den äußeren Druck zu leisten:

$$dA = -p \cdot dV, \quad \Delta A = -p(V_2 - V_1). \quad (16)$$

Beim Verdampfungsvorgang ist stets  $V_2 \gg V_1$  (das Volumen von 1 Mol Flüssigkeit beträgt meist weniger als 20 ml, das von einem Mol Dampf meist über 20 l), so daß  $V_1$  gegenüber  $V_2$  vernachlässigt werden kann. Wenn wir voraussetzen, der Dampf verhalte sich annähernd wie ein ideales Gas, so können wir für  $pV_2 = RT$  setzen, und für eine beliebige Molzahl  $n$  gilt:

$$\Delta A = -nRT. \quad (17)$$

Ähnlich läßt sich die Volumenarbeit von Gasreaktionen, bei denen eine Änderung der Molzahl im Verlauf der Reaktion eintritt, berechnen (z. B. Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$ ).

Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  bei diesen Vorgängen ist mit der Verdampfungswärme bzw. Reaktionsenthalpie identisch, und die innere Energie ergibt sich daraus mit (9) zu:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \quad \text{bzw. mit (17)} \quad \Delta U = \Delta H - nRT. \quad (18)$$

$\Delta U$  für den Verdampfungsvorgang wird auch als innere Verdampfungsenergie (Überwindung der zwischenmolekularen Kräfte) bezeichnet, während die üblicherweise angegebene Verdampfungsenthalpie noch den Betrag der Arbeit zur Überwindung des Außendrucks enthält.

*Beispiel:* Man berechne die bei der Verdampfung von 1 Mol Wasser bei 100 °C zu leistende Volumenarbeit sowie die innere Verdampfungsenergie. Verdampfungsenthalpie  $\Delta H = 9,715$  [kcal/mol].

*Lösung:*

$$\Delta A = -1 \text{ mol} \cdot 1,987 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right] \cdot 373,3 \text{ grad},$$

$$\Delta A = -741,3 \text{ [cal/mol]}.$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT = 9,715 \text{ kcal} - 0,741 \text{ kcal} = 8,974 \text{ [kcal/mol]}.$$

Die bei der Verdampfung von 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  zu leistende Volumenarbeit beträgt demnach 741,3 cal, die innere Verdampfungswärme beträgt 8,974 kcal.

### 2.2.3. Adiabatische Prozesse

Vorgänge, die in abgeschlossenen Systemen, also Systemen, die weder im Stoff- noch Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen, verlaufen, nennt man adiabatische Vorgänge. Man kann sie sich durch Ausführung des Vorganges in einem Dewargefäß realisiert denken. Auch Prozesse, bei denen die damit verbundene Wärmeentwicklung schnell gegenüber dem Wärmeaustausch durch Leitung und Strahlung mit der Umgebung ist, können als annähernd adiabatisch betrachtet werden. Gemäß unserer Definition ist bei adiabatischen Prozessen  $\Delta Q = 0$ , und es folgt daraus mit (5):

$$dU = dA \quad \text{bzw. mit Beziehung (4) und (8)}$$

$$C_V dT = -p dV, \quad \text{mit } p = \frac{RT}{V} \quad \text{folgt daraus:}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad \text{und nach Integration in den Grenzen } T_1 \rightarrow T_2 \text{ und } V_1 \rightarrow V_2$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad \text{Ferner können wir gemäß (12)}$$

$$R = C_p - C_V \quad \text{einführen, und wir setzen } C_p/C_V = \kappa:$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \kappa) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad \text{Durch Entlogarithmieren erhält man}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{(\kappa-1)}, \quad \text{oder} \quad \underline{T \cdot V^{(\kappa-1)} = \text{const.}} \quad (19)$$

Substituiert man in (19)  $T = \frac{p \cdot V}{R}$ , so erhält man:

$$\underline{p \cdot V^\kappa = \text{const.}} \quad (20)$$

Die Gleichungen (19) und (20) werden auch als Poissonsche Gleichungen bezeichnet. Die Werte für  $\kappa$  hängen, wie aus der kinetischen Gastheorie folgt (s. S. 49), von der Zahl der Atome in einer Gasmolekel ab. Für einatomige Gase betragen die  $\kappa$ -Werte etwa 1,66, für zweiatomige gegen 1,4, ebenso für dreiatomige lineare Molekeln und für dreiatomige gewinkelte Molekeln etwa 1,33.

Man sieht, daß die Werte für  $\kappa$  in jedem Fall größer als 1 sind, und daraus erklärt sich auch, daß die  $p$ - $V$ -Adiabate bei  $V$ -Werten  $< 1$  steiler als die  $p$ - $V$ -Isotherme und bei  $V$ -Werten  $> 1$  weniger steil als die  $p$ - $V$ -Isotherme verläuft. Bei  $V = 1$  schneiden sich die Isotherme und die Adiabate (Bild C.17.).

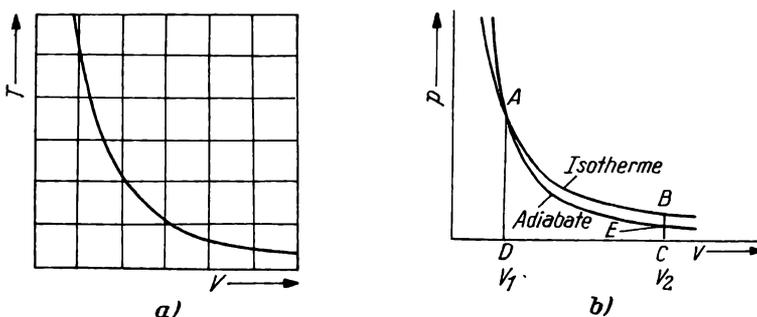


Bild C.17. Adiabate eines idealen Gases in den Koordinaten  $p, V$

Viele in Natur und Technik vorkommende Prozesse lassen sich weder streng isotherm noch streng adiabatisch gestalten. Man nennt solche Prozesse auch *polytrophe* Prozesse. Hier haben die Poissonschen Gleichungen ein analoges Aussehen wie (19) und (20), es ist lediglich anstelle von  $\kappa$  die Polytropenkonstante  $m$  zu setzen.

Die Arbeit bzw. die Änderung der inneren Energie bei einem adiabatischen Prozeß beträgt also nach dem ersten Hauptsatz für 1 Mol eines idealen Gases:

$$\Delta U = \Delta A = C_V(T_2 - T_1). \quad (21)$$

Aus  $\kappa = C_p/C_V$  und  $R = C_p - C_V$  folgt  $C_V = \frac{R}{\kappa - 1}$ . Setzt man diesen Ausdruck in (21) ein, so erhält man:

$$\Delta U = \Delta A = \frac{R(T_2 - T_1)}{\kappa - 1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1}. \quad (22)$$

*Beispiel:* Zwei Mole  $H_2$  werden bei einer Temperatur von  $0^\circ C$  und einem Druck von 1 atm adiabatisch auf ein Volumen von 10 l komprimiert. Man berechne den Druck und die Temperatur nach der Kompression sowie die für den Vorgang erforderliche Arbeit und die Änderung der inneren Energie:

$$\kappa_{H_2} = 1,41; \quad C_V = 4,90 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right].$$

*Lösung:* 2 Mole  $H_2$  unter den gegebenen Bedingungen haben ein Volumen von 44,8 l:

$$p_2 = p_1(V_1/V_2)^{\gamma} = 1 \text{ atm} (44,8/10)^{1,41} = 8,3 \text{ atm},$$

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{8,3 \text{ atm} \cdot 10 \text{ l}}{2 \text{ mol} \cdot 0,0821 \cdot \left[ \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right]} = 505 \text{ }^\circ\text{K};$$

$$\Delta U = \Delta A = 4,90 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right] \cdot 2 \text{ mol} (505 \text{ }^\circ\text{K} - 273,3 \text{ }^\circ\text{K}) = 2,32 \text{ [kcal/mol]}.$$

Durch die adiabatische Kompression unter den angegebenen Bedingungen steigt der Druck auf 8,3 atm, die Temperatur auf 232,3 °C, die innere Energie nimmt um 2,32 kcal zu, und dieser Energiebetrag muß in Form von Arbeit zugeführt werden.

*Aufgaben zum ersten Hauptsatz*

1. Durch Einwirkung von Säure auf ein Metall werden 35 l Wasserstoff bei einem Druck von 1 atm entwickelt. Man berechne die Arbeit, die der entwickelte Wasserstoff gegen den Außendruck leistet a) in l·atm, b) in Kalorien, c) in Joule und d) in erg.
2. 100 g flüssiges Benzol werden bei dessen Siedpunkt (80,2 °C) bei 760 Torr verdampft. Die spez. Verdampfungsenthalpie bei konstantem Druck beträgt 94,4 cal/g. Man berechne  $\Delta A$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta U$ . Ist hier  $\Delta A$  die maximale Arbeit?
3. Berechne die minimale Kompressionsarbeit, die zur Kompression von 20 g  $O_2$  von 10 l auf 5 l bei 0 °C erforderlich ist. Wird bei diesem Vorgang Wärme aufgenommen oder abgegeben und wenn ja, wieviel?
4. Berechne die Arbeit, die bei der reversiblen isothermen Expansion von 10 g  $CO_2$  von 5 auf 10 l bei 27 °C geleistet wird. Wie groß sind  $\Delta Q$ ,  $\Delta E$  und  $\Delta H$  für diesen Prozeß, wenn wir annehmen,  $CO_2$  verhalte sich wie ein ideales Gas?
5. Berechne den Enddruck bei der Expansion von 1 Mol Argon von 25 °C und 1 atm auf ein Volumen von 50 l a) für den isothermen und b) für den adiabatischen Fall.
6. 8 g  $O_2$  von 27 °C und unter einem Druck von 10 atm lasse man adiabatisch und reversibel auf einen Enddruck von 1 atm expandieren. Wie groß ist die Endtemperatur und die geleistete Arbeit, wenn man für die Molwärme des  $O_2$   $C_p = 7/2 R$  benutzt?
7. 10 g  $N_2$  von 17 °C werden adiabatisch und reversibel von 8 auf 5 l komprimiert. Berechne die Endtemperatur, die aufzubringende Arbeit sowie  $\Delta U$  und  $\Delta H$  ( $C_p = 7/2 R$ ).

### C.3. Thermochemie

#### 3.1. Reaktions- und Bildungsenthalpie

Die Ergebnisse des ersten Hauptsatzes sollen nun auf chemische Reaktionen angewendet werden, und wir betrachten zunächst den allgemeinen Fall:



Die innere Energie der Ausgangsstoffe ist gegeben durch  $U_{\text{Ausg.}} = U_A + U_B$ , und die innere Energie der Endprodukte setzt sich gleichfalls aus der Summe der inneren Energien der einzelnen Bestandteile zusammen:  $U_{\text{Endpr.}} = U_C + U_D$ . Die mit dem Reaktionsablauf verbundene Änderung der inneren Energie ergibt

sich aus der Differenz der inneren Energien der Endprodukte und Ausgangsstoffe und stellt gemäß dem ersten Hauptsatz die Summe aus der Reaktionswärme und der Volumenarbeit dar:

$$\Delta U = U_{\text{Endpr.}} - U_{\text{Ausg.}} = \Delta Q + \Delta A. \quad (24)$$

Die experimentelle Bestimmung der Reaktionswärmen erfolgt in der kalorimetrischen Bombe. (Man informiere sich darüber in Lehr- oder Praktikumsbüchern der Physikalischen Chemie.) Da das Volumen der kalorimetrischen Bombe vorgegeben und konstant ist, mißt man auf diese Weise  $\Delta Q_v = \Delta U$ . Die Errechnung der Reaktionsenthalpie aus  $\Delta U$  erfolgt mittels Beziehung (18):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = U + \Delta nRT^1). \quad (25)$$

Betrachten wir die Reaktion:



Die tiefgestellten Indices haben die auf Seite 208 angegebene Bedeutung. Die Reaktionsenthalpie bei 298 °K unter konstantem Druck beträgt  $\Delta H_{298} = -136,636$  kcal/mol. Die Reaktionsenergie bei konstantem Volumen errechnet sich daraus nach (25) zu:

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - \Delta nRT = -136,636 + 3 \cdot 298 \cdot 0,001987 = -134,86 \text{ kcal/mol.}$$

Da  $U$  und  $H$  Zustandsfunktionen darstellen, sind die mit dem Ablauf eines Prozesses verbundenen Änderungen  $\Delta H$  und  $\Delta U$  eindeutig durch den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt. Der Wert dieser Änderungen hängt auch nicht vom Weg und der Art der Überführung aus dem Anfangs- in den Endzustand ab. Es ist bei einer chemischen Reaktion mit feststehenden Ausgangsstoffen und Endprodukten demnach gleichgültig, ob die Reaktion direkt vom Ausgangs- zum Endzustand abläuft oder über stabile Zwischenstufen (z. B. kann man  $\text{CO}_2$  direkt aus  $\text{C} + \text{O}_2$  herstellen; es kann aber zunächst erst  $\text{CO}$  isoliert werden und dieses dann erneut mit  $\text{O}_2$  umgesetzt werden). Diese Gesetzmäßigkeit ist für die thermochemische Behandlung chemischer Reaktionen von außerordentlich großer Bedeutung, gestattet sie doch die Berechnung von Bildungs- und Reaktionswärmen aus experimentellen Daten. Schon 1840 wurde dieses Gesetz von G. H. HESS erkannt, es wird daher als HESSSESches Gesetz bezeichnet. Zwei Aussagen des HESSSESchen Gesetzes spielen für die praktische Anwendung in der Thermochemie eine besonders große Rolle:

1. Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion  $\Delta H^R$  ist gleich der Summe der Bildungswärmen  $\Delta H^B$  der Reaktionsprodukte, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der Ausgangsstoffe. Es ist zweckmäßig, diese Aussage in der folgenden Form zu schreiben:

$$\Delta H^R = \sum_i \nu_i \Delta H_i^B, \quad (27)$$

wobei die stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Komponenten  $\nu_i$  auf der Seite der Reaktionsprodukte positiv und die auf der Seite der Ausgangsstoffe negativ gezählt werden.

<sup>1)</sup>  $\Delta n$  bezeichnet die Summe der Gasmole auf der Seite der Reaktionsprodukte, vermindert um die Summe Gasmole auf der Seite der Ausgangsstoffe.

2. Die Bildungsenthalpie einer Verbindung oder die Reaktionsenthalpie einer gegebenen chemischen Reaktion ist gleich der Summe der Verbrennungsenthalpien der Ausgangsstoffe, vermindert um die Summe der Verbrennungsenthalpien der Reaktionsprodukte:

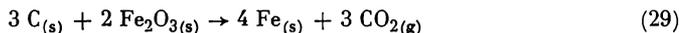
$$\Delta H^B = \sum_i \nu_i \Delta H_i^V. \quad (28)$$

Hier gilt also für die Vorzeichenfestsetzung des  $\nu_i$  das Umgekehrte wie im Fall 1., d. h., die Vorzeichen der stöchiometrischen Faktoren auf Seiten der Ausgangsstoffe werden positiv und die auf Seiten der Reaktionsprodukte werden negativ gezählt. Die Aussage 2. ist insofern von hoher Bedeutung, weil die Verbrennungsenthalpien häufig relativ leicht zugänglich sind.

Bevor wir die Gültigkeit der beiden Formen des Hess'schen Gesetzes an Beispielen überprüfen, soll zunächst der Begriff der Standardbildungsenthalpie definiert werden. Unter Standardbildungsenthalpie einer beliebigen Verbindung soll im weiteren die Enthalpieänderung bei der Bildung der Verbindung aus den in ihr enthaltenen Elementen bei 25 °C und 1 atm verstanden werden. Dabei wird die Standardbildungsenthalpie der Elemente in ihrer unter Standardbedingungen stabilen Modifikation übereinkunftsgemäß gleich Null gesetzt. So ist z. B. die Standardbildungsenthalpie von H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und ähnlichen zweiatomigen Molekeln des gleichen Elements gleich Null, nicht aber die der H-, O- oder N-Atome, da, um diese zu erzeugen, ein Energiebetrag erforderlich ist. Ebenso ist die Standardbildungsenthalpie von Kohlenstoff in seiner bei 25 °C und einer Atmosphäre stabilen Modifikation als Graphit gleich Null, dagegen beträgt der Wert für den unter Standardbedingungen unstablen Diamant 0,22 kcal/mol. Standardenthalpien findet man in Tabellen mit folgendem Symbol angegeben:  $\Delta H_{298}^0$ . Ist die Temperatur nicht auf 298 °K festgelegt und trotzdem der hochgestellte Index Null angegeben, so spricht man von Normalenthalpie, hier ist lediglich der Druck (1 atm) festgelegt. Mitunter ist es erforderlich, auch den Aggregatzustand, für den die Standardbildungsenthalpie angegeben ist, durch einen tiefgestellten Index zu bezeichnen.

*Beispiel zur Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien:*

Wir wollen die Reaktionsenthalpie für die Reaktion

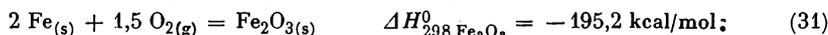
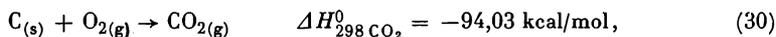


berechnen. Aus den Tabellen in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie sucht man sich die Standardbildungsenthalpien der einzelnen im Reaktionssystem enthaltenen Komponenten:

$$\Delta H_{298}^0 \text{CO}_2 = -94,50 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H_{298}^0 \text{Fe}_2\text{O}_3 = -195,2 \text{ kcal/mol}.$$

Die entsprechenden Werte für Fe und C sind auf Grund unserer getroffenen Übereinkunft gleich Null.

Die Reaktionsgleichungen für die Bildungsreaktionen von CO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind nun so zu kombinieren, daß man (29) erhält.



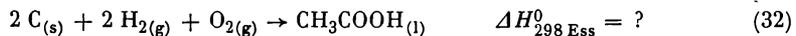
Reaktionsgleichungen können wie algebraische Gleichungen behandelt werden. Multipliziert man (30) mit 3 und (31) mit 2 und subtrahiert dann die zweite von der ersten Gleichung, so erhält man, wie man sich leicht überzeugen kann, tatsächlich die Reaktionsgleichung (29). Die gleiche mathematische Operation ist nun mit den Bildungsenthalpien auszuführen, um die Reaktionsenthalpie zu erhalten:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{0R} &= 3 \cdot \Delta H_{298}^{0} \text{CO}_2 - 2 \cdot \Delta H_{298}^{0} \text{Fe}_2\text{O}_3, \\ &= -282,09 \text{ kcal/mol} + 390,4 \text{ kcal/mol}, \\ &= +108,31 \text{ kcal/mol}.\end{aligned}$$

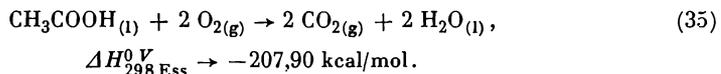
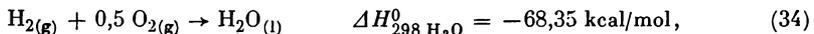
Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentellen Ergebnis überein. Das Aufschreiben der Bildungsgleichungen in der angegebenen Weise dient zur Kontrolle, man kann jedoch, wenn man sich der Gültigkeit des Hessschen Gesetzes bewußt ist, darauf verzichten und einfach Beziehung (27) in der angegebenen Weise anwenden.

*Beispiel zur Berechnung der Bildungsenthalpie aus Verbrennungsenthalpien unter Anwendung der Aussage 2:*

Häufig ist es nicht möglich, die Bildungsenthalpien von Verbindungen direkt anhand der Bildungsreaktion zu messen, da diese entweder nicht oder viel zu langsam abläuft. Andererseits sind die Verbrennungsenthalpien insbesondere organischer Verbindungen sehr leicht meßbar. Wir stellen uns die Aufgabe, die Bildungsenthalpie der flüssigen Essigsäure aus den meßbaren Verbrennungsenthalpien der einzelnen Komponenten zu ermitteln.



Bekannt sind:



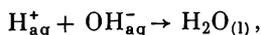
Multipliziert man die ersten beiden Gleichungen (33) und (34) mit 2, addiert das Ergebnis und subtrahiert davon die letzte Gleichung (35), so erhält man die Reaktionsgleichung für die Bildungsreaktion (32). Die gleiche Operation führen wir nun mit den Verbrennungsenthalpien der betreffenden Reaktionsgleichungen durch:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{0} \text{Ess} &= 2 \Delta H_{298}^{0} \text{CO}_2 + 2 \Delta H_{298}^{0} \text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298}^{0V} \text{Ess}, \\ &= -188,06 - 136,70 - (-207,90), \\ &= -116,86 \text{ kcal/mol}.\end{aligned}$$

Auch hier kann man selbstverständlich auf die einzelnen Reaktionsgleichungen verzichten und Beziehung (28) auf die erwähnte Weise anwenden.

Neben den hier behandelten gibt es noch viele andere Kombinationsmöglichkeiten für die Anwendung des Hessschen Gesetzes, wovon man sich leicht beim Lösen der angegebenen Übungsaufgaben überzeugen kann. Auch bei Reaktionen in wäßrigen Lösungen werden die Bildungs- und Reaktionsenthalpien durch den ersten Hauptsatz beherrscht. Dabei wird die Reaktionsenthalpie ausschließlich durch die Komponenten eines Reaktionssystems bestimmt, die eine wirksame chemische Veränderung erfahren. So ist es auch erklärlich, daß die Reaktionsenthalpie von Neutralisationsreaktionen starker Säuren mit starken Basen,

unabhängig von der Art der Säuren oder Basen, annähernd gleich ist und bei etwa  $-13,8$  kcal/mol liegt. Dieser Betrag entspricht der Reaktionsenthalpie für die Reaktion:



die allen Neutralisationsreaktionen gemeinsam ist.

### 3.2. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie (KIRCHHOFFScher Satz)

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktions- und Bildungsenthalpien ergibt sich aus den Definitionsgleichungen der Molwärmen gemäß (8) oder (11). Die Größe der Molwärmen für Gase läßt sich anhand der früher gegebenen gaskinetischen Erklärung der Molwärmen (s. S. 48) abschätzen. Bei tiefen Temperaturen gehen die Molwärmen etwa mit der dritten Potenz von  $T$  ( $T^3$ ) gegen Null, die Bildungsenthalpien dagegen auf Grund der Existenz einer Nullpunktsenergie ( $\Delta H_0^0 = \frac{1}{2} h\nu$ ) nicht. Aus diesem Grund sind auch die tabellierten Standardbildungsenthalpien keine absoluten Werte. Betrachten wir wieder als allgemeines Beispiel einer Reaktion die Gleichung (23). Gemäß (27) setzt sich die Reaktionsenthalpie folgendermaßen aus den Bildungsenthalpien der einzelnen Komponenten zusammen:

$$\Delta H^{0R} = \Delta H_C^{0B} + \Delta H_D^{0B} - \Delta H_A^{0B} - \Delta H_B^{0B}. \quad (36)$$

Die Temperaturabhängigkeit für jede einzelne Komponente  $i$  ist nach (11) gegeben zu:

$$\frac{dH_i}{dT} = C_{p(i)}. \quad (37)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ergibt sich nun analog zu (27) aus der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Komponenten:

$$\frac{d\Delta H^{0R}}{dT} = \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p(i)}. \quad (38)$$

Für die Vorzeichenfestsetzung der  $\nu_i$  gilt das gleiche wie im Falle der Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den Standardbildungsenthalpien. Die Beziehung (38) ist das KIRCHHOFFSche Gesetz in seiner differentiellen Form. Für die praktische Berechnung der Reaktionsenthalpien bei einer beliebigen Temperatur  $T$  benutzt man die integrale Form, wobei allerdings die Enthalpie bei einer vorgegebenen anderen Temperatur bekannt sein muß.

Gewöhnlich sind die Bildungsenthalpien unter Standardbedingungen bekannt, und es ist nach der Reaktionsenthalpie bei einer beliebigen Temperatur  $T$  gefragt. Aus (38) folgt:

$$\int_{H_{298}^0}^{H_T^0} d\Delta H_R^0 = \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (39)$$

Wenn man annimmt,  $C_p$  sei in dem betrachteten Integrationsintervall nicht von der Temperatur abhängig, so erhält man aus (39):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + C_p(T_2 - 298). \quad (40)$$

Man bezeichnet dies auch als die integrale Form des KIRCHHOFFSchen Satzes. Es kann leicht abgeschätzt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie bei solchen Gasreaktionen, wo auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die gleiche Gasmolzahl steht, klein sein wird, da die Molwärmen der Gase nicht sehr unterschiedlich sind. Andererseits ist für Reaktionen, wo entweder ein Gas verbraucht oder eine gasförmige Substanz gebildet wird, eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit zu erwarten.

*Beispiel:* Wie groß ist die Normalreaktionsenthalpie für die Ammoniakbildungsreaktion bei 500 °C, wenn die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen nicht berücksichtigt wird.

$$C_{p(\text{N}_2)} = 6,96 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}, \quad C_{p(\text{H}_2)} = 6,90 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}},$$

$$C_{p(\text{NH}_3)} = 8,50 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}, \quad \Delta H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -11,0 \text{ kcal/mol.}$$

$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3.$$

Mit (27) folgt für die Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -22,0 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta C_p = 2 \cdot 8,50 - 3 \cdot 6,90 - 1 \cdot 6,96 = -10,66 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}.$$

Durch Einsetzen der gegebenen Werte in (40) erhält man:

$$\Delta H_{773(\text{NH}_3)}^0 = -22,0 - \frac{10,66}{1000} (773 - 298),$$

$$= -27,1 \text{ kcal/mol.}$$

Demnach liegt also die Reaktionsenthalpie der  $\text{NH}_3$ -Bildungsreaktion bei 500 °C um -5,1 kcal/mol niedriger als bei 25 °C.

Für genauere Berechnungen muß die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen berücksichtigt werden. Diese wird häufig in Form einer Potenzreihe angegeben:

$$C_p = a + bT + cT^2. \quad (41)$$

Wenn die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen berücksichtigt werden soll, so ist in Beziehung (39) für  $\Delta C_p$  der folgende Ausdruck einzusetzen:  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$ .

Das Ergebnis der Integration von (46) sieht dann folgendermaßen aus:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3). \quad (42)$$

Wenn über ein größeres Temperaturintervall zu integrieren ist, kann es vorkommen, daß in diesem Intervall Phasenumwandlungspunkte liegen, deren Überschreiten auch mit einer Enthalpieänderung verbunden ist, so daß nicht mehr

geschlossen integriert werden kann. In solch einem Fall ist die Integration intervallweise durchzuführen:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_U} \Delta C_{p(l)} dT + \Delta H_U^0 + \int_{T_U}^T \Delta C_{p(g)} dT. \quad (43)$$

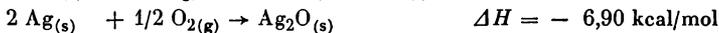
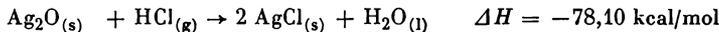
Der Index  $U$  bezeichnet hier den Umwandlungspunkt, z. B. die Siedetemperatur.

### Übungsaufgaben zur Thermochemie

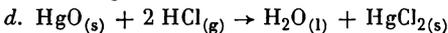
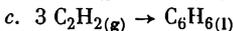
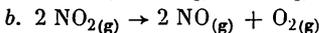
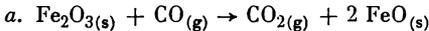
- Die Standardverbrennungsenthalpie von Naphthalin ( $M = 128,16$ ) betrage  $-1231,8$  kcal/mol. Wie groß ist die Gesamtwärmekapazität eines Kalorimeters, wenn bei der Verbrennung von  $0,550$  g Naphthalin die Temperatur um  $2,050$  °C steigt?
- Wie groß ist die Verbrennungsenthalpie einer organischen Verbindung, wenn bei der Verbrennung von  $1,52$  g in einem Kalorimeter mit der unter 1. berechneten Gesamtwärmekapazität die Temperatur um  $1,845$  °C steigt?
- Die Verbrennungsenthalpie von n-Butan beträgt:  $\Delta H_{298}^{0V}(\text{But.}) = -687,90$  kcal/mol. Berechne die Standardbildungsenthalpie und -energie dieser Verbindung.

$$\Delta H_{298}^{0B}(\text{H}_2\text{O}) = -57,84 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H_{298}^{0B}(\text{CO}_2) = -94,03 \text{ kcal/mol}.$$

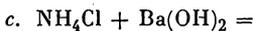
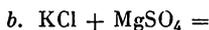
- Aus den folgenden Reaktionsgleichungen und -enthalpien bei  $25$  °C ist die Standardbildungsenthalpie von AgCl zu berechnen.



- Berechne aus tabellierten Standardbildungsenthalpien die Standardreaktionsenthalpien der folgenden Reaktionen:



- Die folgenden in verdünnten wässrigen Lösungen befindlichen Verbindungen werden in der angegebenen Weise zusammengemischt:



Begründe, in welchen Fällen beträchtliche thermische Effekte zu erwarten sind.

- $150$  ml einer  $0,40$  N-HCl werden mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$ -Lösung in einem Dewargefäß neutralisiert, wobei die Temperatur um  $2,36$  °C ansteigt. Berechne die Neutralisationsenthalpie pro Mol, wenn die Wärmekapazität des Dewargefäßes  $315$  cal/grd beträgt.

- Wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird in einem großen Wasserüberschuß gelöst, wobei  $5,50$  kcal pro Mol an Wärme entwickelt werden. Die Standardbildungsenthalpie des  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$  beträgt  $-271,00$  kcal/mol. Man berechne die Standardbildungsenthalpie von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einer verdünnten Lösung.

9. Aus den Verbrennungsenthalpien von Graphit zu  $\text{CO}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  ( $-94,052$  kcal/mol) und von  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  bei  $25^\circ\text{C}$  ( $-68,313$  kcal/mol) sollen die entsprechenden Verbrennungsenthalpien bei  $18^\circ\text{C}$  und bei  $40^\circ\text{C}$  berechnet werden. Die mittleren Molwärmen im betrachteten Temperaturintervall betragen:

$$C_{p(\text{CO}_2)} = 9,17 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}},$$

$$C_{p(\text{O}_2)} = 7,05 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}, \quad C_{p(\text{C})} = 2,28 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}},$$

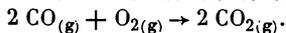
$$C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 18,02 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}, \quad C_{p(\text{H}_2)} = 6,92 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}.$$

10. Die Hydrierungsenthalpie der Hydrierung von Äthylen zu Äthan wurde bei  $83^\circ\text{C}$  zu  $-33,020$  kcal/mol ermittelt. Wie groß ist die Hydrierungsenthalpie bei  $25^\circ\text{C}$ , wenn im betrachteten Temperaturintervall die folgenden Molwärmen benutzt werden können?

$$C_{p(\text{H}_2)} = 6,92 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}, \quad C_{p(\text{C}_2\text{H}_4)} = 13,49 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}},$$

$$C_{p(\text{C}_2\text{H}_6)} = 11,16 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}.$$

11. Berechne die Reaktionsenthalpie der folgenden Reaktion bei  $1000^\circ\text{C}$ :



Folgende Daten sind gegeben:  $\Delta H_{298}^{0R} = 135,80$  kcal/mol,

$$C_{p(\text{CO})} = 6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_{p(\text{CO}_2)} = 7,0 + 7,1 \cdot 10^{-3} T - 1,86 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_{p(\text{O}_2)} = 6,76 + 0,606 \cdot 10^{-3} T + 0,13 \cdot 10^{-6} T^2.$$

## C.4. Konzentrationsmaße und partielle molare Größen

Wir haben bisher die Abhängigkeit physikalisch-chemischer Zustandsfunktionen von Volumen und Temperatur bzw. Druck und Temperatur betrachtet. Eine weitere Variable ist bei der physikalisch-chemischen Behandlung von Mischphasen die Konzentration (bzw. die Molzahl). Hier sollen zunächst die auf Seite 208 angegebenen Konzentrationsmaße etwas spezifiziert werden. Es ist zweckmäßig, die Konzentrationsangaben von Mischphasen in zwei Gruppen zu untergliedern, die eine betrachtet lediglich Mengenverhältnisse, während die andere auch die Raumerfüllung in Betracht zieht.

Die erste Gruppe umfaßt die häufig gebrauchte Angabe in *Masseanteilen* oder *Masseprozenten*, die für verschiedene chemische Zwecke günstige Angabe in *Molenbrüchen* oder *Molprozenten* sowie die für verdünnte Lösungen vielfach benutzte *Kilogrammolarität* (Molalität), die den Anteil des gelösten Stoffes pro Kilogramm Lösungsmittel angibt. Zur zweiten Gruppe gehört die Angabe von Gaszusammensetzungen durch *Partialdrücke* sowie die für verdünnte Lösungen häufig benutzte *Litermolarität* (Molarität), die sich auf die Molzahl pro Liter

Lösung bezieht. Betrachtet man die Anzahl der Grammäquivalente pro Liter Lösung, so spricht man auch von der Normalität.

Die Konzentrationseinheiten der zweiten Gruppe sind, wie man sich leicht klarmachen kann, vom Druck und von der Temperatur abhängig, für die Einheiten der ersten Gruppe trifft dies nicht zu. Für die Umrechnung der verschiedenen Konzentrationseinheiten ineinander ist es zweckmäßig, diese formelmäßig wiederzugeben. Wir bezeichnen den Molenbruch mit  $x$ , die Kilogrammolarität mit  $c_k$ , die Litermolarität mit  $c_l$ , das Verhältnis der Masseanteile mit  $g$ , mit  $m$  die Masse in Gramm und mit  $M$  die Molmasse. Bei Lösungen soll der gelöste Stoff stets mit dem Index 2 und das Lösungsmittel mit dem Index 1 bezeichnet werden.

*Masseanteile:*

$$g_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad g_i = \frac{m_i}{\sum m_i}. \quad (44)$$

Multiplikation von  $g$  mit 100 ergibt Masseprozent.

*Molenbruch:*

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2}, \quad (45)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Für ein binäres Gemisch gilt, wie aus (45) hervorgeht,  $x_1 + x_2 = 1$ . Aus dem DALTONSchen Gesetz, wonach das Gesamtvolumen einer idealen Gasmischung gleich der Summe der Partialvolumina  $V_i$  und der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke  $p_i$  ist:

$$V = \sum V_i, \quad p = \sum p_i, \quad (46)$$

ergibt sich ferner unter Anwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$x_i = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{p_i}{\sum p_i}. \quad (47)$$

Multipliziert man den Molenbruch mit 100, so erhält man die Angabe Molprozent bzw., wie aus (47) folgt, auch Volumenprozent.

*Kilogrammolarität:*

$$c_k = \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \cdot 1000 \quad [\text{mol/kg}]. \quad (48)$$

*Litermolarität:* Ist  $\rho$  die Dichte der Mischung, so erfüllen  $m_1 + m_2 + \dots$  Gramm ein Volumen von  $\frac{m_1 + m_2 + \dots}{\rho}$  ml, und es folgt daraus:

$$c_{l(2)} = \frac{m_2 \rho}{M_2(m_1 + m_2 + \dots)} \cdot 1000 \text{ mol/l}^1 \quad (49)$$

<sup>1)</sup> In der Anwendung wird häufig auf den Index verzichtet und einfach  $c$  als Ausdruck für die Molarität benutzt.

Durch das Auftreten der Dichte in (49) ist die Temperatur und Druckabhängigkeit dieses Konzentrationsmaßes bedingt.

*Beispiel:* Eine 24%ige (Masse-%) Kaliumcarbonatlösung ( $K_2CO_3$ ) hat bei 20 °C eine Dichte von  $d = 1,232$  g/ml oder kg/l. Wie groß sind die Litermolarität, die Kilogrammolarität und der Molenbruch?

Aus (44) und (49) folgt:

$$c_l = \frac{g_2 \cdot \varrho}{M_2} \cdot 1000 = \frac{0,24 \cdot 1232}{138,2} = 2,14 \text{ mol/l.}$$

Aus (44) und (48) folgt:

$$c_k = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot (1 - g_2)} = \frac{0,24 \cdot 1000}{138,2 \cdot 0,76} = 2,284 \text{ mol/kg.}$$

Der Molenbruch des  $K_2CO_3$  ergibt sich nach (44) und (45) zu:

$$x_{K_2CO_3} = \frac{240/138,2}{240/138,2 + 760/18,20} = 0,0396.$$

*Partielle molare Größen:* In einer Mischung idealer Gase oder Flüssigkeiten (die zwischenmolekularen Kräfte sind vernachlässigbar) setzt sich das Gesamtvolumen additiv aus der Summe der Einzelvolumina der verschiedenen Komponenten zusammen. Wenn  $V_i$  die Molvolumina der einzelnen Komponenten bedeuten, gilt demnach:

$$v = n_1 V_1 + n_2 V_2 + \dots \quad (50)$$

Wird dieser Ausdruck durch die Gesamtanzahl  $n_1 + n_2 + \dots$  dividiert, so erhält man das mittlere Molvolumen der Lösung  $V_m$ :

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots \quad (51)$$

Größen, die sich ähnlich dem Volumen additiv aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzen, bezeichnet man auch als *extensive Größen*, sie sind von der Molzahl abhängig. Zu dieser Art von Größen zählen neben dem Volumen auch die schon behandelten Zustandsfunktionen des ersten Hauptsatzes ( $U$  und  $H$ ). Dagegen bezeichnet man Größen, die nicht von der Molzahl abhängen, wie die Temperatur und den Druck, als *intensive Größen*. Extensive Größen können zu intensiven werden, wenn man sie auf eine bestimmte Mengeneinheit, üblicherweise auf das Mol, bezieht. So sind für ideale Mischungen das Molvolumen oder die molaren Standardbildungsenthalpien und -energien, aber auch die Dichte intensive Größen.

Im Unterschied zu den idealen Mischungen, bei denen intensive Eigenschaften unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung denselben Wert beibehalten, den sie in reinem Zustand aufweisen, hängen die entsprechenden Eigenschaften bei nichtidealen Mischungen von der Zusammensetzung der letzteren ab. Es muß demnach, will man eine bestimmte extensive Eigenschaft der Mischung analog zu (50) durch die Molzahl und die entsprechende intensive Eigenschaft ausdrücken, die Abhängigkeit der betrachteten intensiven Eigenschaft von der Zusammensetzung der Mischung bekannt sein. Die Abweichungen des Verhaltens realer Mischphasen von denen idealer erklären sich daraus, daß die Wechselwirkung unter verschiedenen Komponenten einer Mischung stärker

oder schwächer ist als unter Molekeln der gleichen Komponente. Ohne das hier im einzelnen zu begründen, sei für die realen Mischungen der Begriff der *partiellen molaren Größe* eingeführt, der z. B. für das partielle molare Volumen definiert ist als:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i. \quad (52)$$

Diese partiellen molaren Volumina stellen, da sie die auf 1 Mol Mischungskomponente bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung (konstantem  $n_j$ , ausgenommen eben  $n_i$ ) bezogenen Volumina bedeuten, gleichfalls intensive Größen dar. Häufig werden die partiellen molaren Größen wie in (52) durch einen über der Größe stehenden Querstrich symbolisiert. Man kann dann für reale Mischungen die gleichen Beziehungen wie für ideale Mischungen (51), (52) verwenden, wobei lediglich anstelle der molaren die partielle molare Größe zu stehen hat:

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2. \quad (53)$$

Die wichtigste partielle molare Größe der Thermodynamik, das chemische Potential, werden wir noch im Anschluß an die Behandlung des zweiten Hauptsatzes kennenlernen.

#### Übungsaufgaben zum Abschnitt 4

1. Die Dichte einer wäßrigen Lösung von 8 g NaCl in 100 g Lösung beträgt 1,0541 g/ml bei 25 °C. Berechne die Litermolarität, die Kilogrammolarität und den Molenbruch des NaCl.
2. Es werde eine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung durch Auflösen von 22,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>O hergestellt, wobei das Volumen der Lösung auf 200 ml aufgefüllt wird. Die Dichte der erhaltenen Lösung betrage 1,040 g/ml. Berechne die Liter- und Kilogrammolarität sowie den Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt in Gew.- und Mol.-%.  
 3. Eine Gasmischung bestehe aus 15 Vol.-% H<sub>2</sub>, 10 Vol.-% CO und 75 Vol.-% N<sub>2</sub>. Man berechne den Molenbruch der einzelnen Gase sowie ihren Gehalt in Gewichtsprozent.
4. Die Dichte einer 60%igen Phosphorsäurelösung bei 20 °C beträgt 1,426 g/ml.
  - a. Wieviel Mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthält 1 l Lösung?
  - b. Wieviel Mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sind in 1000 g Lösungsmittel enthalten?
  - c. Wie groß ist der Molenbruch der Säure in der Lösung?

## C.5. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

### 5.1. Die Entropie als Zustandsfunktion

Im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird die Frage nach der Triebkraft aller in der Natur freiwillig ablaufenden Vorgänge gestellt. Wie wir schon gesehen haben, gibt der erste Hauptsatz auf diese Frage keine Auskunft. Im vorigen Jahrhundert wurde noch die mit dem Ablauf einer Reaktion verbundene Wärmetönung als ein Maß für die Triebkraft betrachtet. THOMSON und BERTHELOT hatten formuliert, daß exotherme Vorgänge freiwillig verlaufen, während endotherme im allgemeinen nicht freiwillig ablaufen. Gegen diese Festlegung sprechen

aber sowohl der freiwillige Ablauf endothermer Lösungsvorgänge als auch die Einstellung von Gleichgewichten beim Ablauf chemischer Reaktionen (die Reaktion kann nur in einer Richtung exotherm ablaufen, und wenn sie in beide Richtungen bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes möglich ist, so muß sie nach dem ersten Hauptsatz in eine der beiden Richtungen auch endotherm ablaufen).

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sagt in seiner ursprünglichen Form aus, daß gewisse Vorgänge, die an sich denkbar sind und mit dem ersten Hauptsatz, dem Energiesatz, verträglich wären, trotzdem in der Natur nicht vorkommen. So ist es z. B. unmöglich, daß sich ein Wärmereservoir abkühlt und gleichzeitig die Umgebung erwärmt, daß also die Wärme von niedriger zu höherer Temperatur freiwillig strömt, ohne daß andere Änderungen in der Natur vorsichgehen. Auch ist es unmöglich, daß sich ein Wärmereservoir abkühlt und gleichzeitig eine Last gehoben wird, ebenfalls wieder ohne daß andere Änderungen in der Natur eintreten. In dieser und auch anderer Form wurde der zweite Hauptsatz ursprünglich von CLAUSIUS, THOMSON, PLANCK u. a. ausgesprochen. Aus diesen Formulierungen ließ sich dann durch mathematische Analyse eine Formulierung gewinnen, die hier für die folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden soll. (Für die Beziehung zwischen den Wortformulierungen und der folgenden formelmäßigen Darstellung des zweiten Hauptsatzes sei der Leser auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.) Ferner ist es zwar möglich, daß sich zwei verschiedene Gase, z. B.  $N_2$  und  $O_2$ , freiwillig vermischen, der Entmischungsvorgang dagegen verläuft nicht freiwillig. Durch den zweiten Hauptsatz wird eine neue Zustandsfunktion eingeführt, die *Entropie*. Sie ist eine extensive Zustandsgröße und wird mit „ $S$ “ bezeichnet, wenn sie sich auf ein Mol bezieht, mit „ $s$ “ dagegen, wenn sie sich auf eine beliebige Stoffmenge bezieht. Der zweite Hauptsatz in seiner formelmäßigen Darstellung macht nun eine Aussage über die Änderungsmöglichkeiten der Entropie  $dS$ . Danach kann sich in geschlossenen Systemen (Abschnitt 2.1.) die Entropie auf zweierlei Art ändern. Die Entropie eines Systems nimmt ab, wenn Entropie herausströmt, und sie nimmt zu, wenn Entropie von außen zugeführt wird. Diese Änderungsmöglichkeit heißt *Entropiestrom*. Die hier nicht wieder-gegebene Beziehung zwischen der Wortformulierung des zweiten Hauptsatzes und seiner formelmäßigen Darstellung zeigt nun, daß der Entropiestrom immer dem Wärmestrom  $dQ$  proportional ist, und zwar ist der Entropiestrom gleich  $dQ/T$ . Eine zweite Änderungsmöglichkeit der Entropie tritt auf, wenn irreversible Prozesse ablaufen. Dabei kann allerdings die Entropie nur zunehmen (*Entropieerzeugung*). Hier soll die Entropieerzeugung geschrieben werden  $dI/T$ ;  $dI$  muß immer positiv sein. Der zweite Hauptsatz lautet nunmehr:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dI}{T}. \quad (54)$$

Mitunter wird der zweite Hauptsatz falsch formuliert, indem man von den beiden Summanden in (54) bloß einen berücksichtigt, man sagt also z. B.  $dS = dQ/T$ , das ist aber nur richtig bei reversiblen Vorgängen. Andererseits sagt man oft, die Entropie könne bloß zunehmen, das ist aber nur richtig, wenn  $dQ = 0$  ist, wenn also die Vorgänge adiabatisch verlaufen. Man engt diese Aussage oft unnötig ein und sagt,  $dS > 0$  in abgeschlossenen Systemen, das ist aber eine Einschränkung, denn ein Energieaustausch in Arbeitsform wirkt sich nicht unmittelbar auf die Entropie aus, sondern nur ein Wärmestrom bedingt einen Entropiestrom. Aus (54)

kann man sofort sechs Möglichkeiten der Änderung der Entropie ablesen, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

1. adiabatisch/reversibel	$dS = 0$
2. adiabatisch/irreversibel	$dS > 0$
3. endotherm/reversibel	$dS > 0$
4. endotherm/irreversibel	$dS > 0$
5. exotherm/reversibel	$dS < 0$
6. exotherm/irreversibel	$dS \geq 0$

Im 6. Fall kann man nicht von vornherein sagen, ob die Entropie zunimmt oder abnimmt. Ein Beispiel dafür ist das irreversible Erstarren einer unterkühlten Flüssigkeit. Dabei nimmt die Entropie ab, weil ein Entropiestrom nach außen fließt, denn es wird ja die Schmelzwärme frei. Andererseits nimmt wegen des irreversiblen Ablaufs die Entropie zu. Es wird also Entropie erzeugt. (Im allgemeinen überwiegt hier der Entropiestrom nach außen.) Der zweite Hauptsatz liefert also, je nach der mit ihm verbundenen Entropieänderung, ein Kriterium für die Reversibilität bzw. Irreversibilität bestimmter Vorgänge. Im Grunde laufen alle Vorgänge in der Natur irreversibel, also mit Entropieerzeugung ab. Die reversiblen Vorgänge sind nur ein Grenzfall der wirklichen Vorgänge, wenn man sich ihren Ablauf unendlich langsam vorstellen kann. Trotzdem ist, wie wir noch erläutern werden, auch eine Behandlung irreversibler Vorgänge mittels der Methoden der Gleichgewichtsthermodynamik möglich, und zwar in der Art, daß man sich den irreversiblen Vorgang über eine Folge reversibler Vorgänge verwirklicht denkt.

Anhand der obigen Zusammenstellung lassen sich schon viele spezielle Aussagen über die Richtung der Entropieänderung bei konkreten Vorgängen machen. Es ist zu beachten, daß hier noch gar keine explizite Definition der Entropie gegeben wurde. Wir werden das Wesen der Entropie schrittweise an ihren Eigenschaften kennenlernen. Betrachten wir zunächst die Entropieänderung bei isothermen Prozessen und anschließend die Temperaturabhängigkeit der Entropie.

### 5.1.1. Entropieänderung bei isothermen Prozessen

Hier können die gleichen Prozesse wie unter 2.2. diskutiert werden, also die isotherm-isobare Phasenumwandlung und die isotherme Expansion oder Kompression. Als Beispiel einer isothermen Phasenumwandlung mag die Verdampfung einer Flüssigkeit dienen. Diese können wir praktisch reversibel ablaufen lassen. Bei der Verdampfung muß die Entropie zunehmen, denn es muß ja Wärme zugeführt werden (Fall 3 der Zusammenstellung). Die Wärme, die zugeführt werden muß, um ein Mol Flüssigkeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zu verdampfen, heißt *molare Verdampfungswärme*. Sie ist gleich der Differenz der molaren Enthalpien zwischen Dampf und Flüssigkeit. Sie wird hier mit  $L_{v,d}$  bezeichnet. Sieht man sich in einer Tabelle die Verdampfungswärmen der verschiedenen Flüssigkeiten an, so bemerkt man, sie variieren sehr stark untereinander. Berechnet man aber die *Verdampfungsentropie*  $\Delta S_{v,d}$ :

$$\Delta S_{v,d} = \frac{L_{v,d}}{T}, \quad (55)$$

wobei  $T$  die Siedetemperatur beim Dampfdruck 1 atm ist, so zeigt sich, daß sich für die Verdampfungsentropie der meisten Stoffe näherungsweise der gleiche Wert ergibt, nämlich etwa  $21 \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$ . Das ist die Aussage der PICTET-TROUTON-schen Regel. Die Maßeinheit der Entropie ist CLAUSIUS, abgekürzt Cl; für die Verdampfungsentropie kann also auch geschrieben werden 21 Cl/mol. Dagegen nimmt bei der Kondensation von 1 Mol einer Verbindung bei ihrem Siedepunkt die Entropie um etwa 21 Clausius ab (Fall 5 der Zusammenstellung). Assoziierte Flüssigkeiten wie  $\text{H}_2\text{O}$  (Molekeln mit großem Dipolmoment) weichen von der PICTET-TROUTON-schen Regel ab, die Verdampfungsentropien liegen in diesen Fällen höher (für  $\text{H}_2\text{O}$  etwa 26 Cl/mol). Auch die Schmelzentropie, der Quotient aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur, ist für viele Stoffe nach der RICHARD-schen Regel näherungsweise konstant, wenn auch mit einem viel breiteren Variationsbereich als die Verdampfungsentropie. Die Schmelzentropie hängt stark von der Molekelform ab, bei kugelförmigen Molekeln beträgt sie etwa 3 bis 5 Cl/mol.

Als nächstes sei die Entropieänderung für die isotherme Expansion oder Kompression eines Gases betrachtet. Im Kapitel 2.2. wurde abgeleitet, daß die Abnahme der inneren Energie in Form von Arbeit durch Aufnahme von Wärmeenergie gleichen Betrages kompensiert wird (15). Es gilt demnach  $\Delta Q = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ , und die Entropieänderung ergibt sich nun zu:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (56)$$

Wenn es sich um  $n$  Mole handelt, ist die Entropieänderung  $n$ -mal so groß. Wenn das Volumen von 1 Mol eines idealen Gases verdoppelt wird, nimmt die Entropie um rund 1,4 Cl zu. Beim Verdampfen tritt größenordnungsmäßig eine Volumenvergrößerung um den Faktor 1000 ein. Dem würde nach (56) eine Entropiezunahme um etwa 14 Cl entsprechen. Das sind aber noch nicht 21 Cl, die die PICTET-TROUTON-sche Regel fordert. Aber auch diese Differenz läßt sich noch erklären. Daß die Schmelzentropie wesentlich kleiner ist, hängt damit zusammen, daß beim Schmelzen fast keine Volumenänderung eintritt.

### 5.1.2. Abhängigkeit der Entropie von den Zustandsvariablen ( $p$ , $v$ und $T$ )

Eine genauere thermodynamische Analyse liefert für die Temperatur-, Druck- und Volumenkoeffizienten der Entropie die folgenden Ausdrücke:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (57)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (58)$$

Danach nimmt also die Entropie bei Temperaturerhöhung bei konstantem Volumen oder Druck zu, bei Druckerhöhung im allgemeinen ab und bei Volumenerhöhung im allgemeinen zu. (Das „im allgemeinen“ schließt Wasser zwischen 0

und 4°C aus.)  $C_v$  und  $C_p$  sind die auf Seite 211 erwähnten Molwärmern bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck.

Wenn die Änderung der Entropie mit der Änderung der Temperatur angegeben werden soll, z. B. bei der Erwärmung von  $T_1$  auf  $T_2$ , so wird, je nachdem ob der Prozeß bei konstantem Druck oder Volumen ablaufen soll, eine integrierte Form von (57) verwendet:

$$S_2 - S_1 = C_{v(p)} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (59)$$

*Beispiel:* Ein Mol unterkühltes Wasser werde bei  $-10^\circ\text{C}$  isotherm zu Eis gefroren. a) Wie groß ist die Entropieänderung in diesem System? b) Wie groß ist die Entropieänderung bezüglich der Umgebung sowie die Gesamtbilanz der Entropieänderung in System und Umgebung?

*Lösung:* Es handelt sich um einen irreversiblen Prozeß (Eis von  $-10^\circ\text{C}$  wird niemals freiwillig in Wasser von  $-10^\circ\text{C}$  übergehen). Wie schon erwähnt wurde, kann man die Änderung einer Zustandsgröße für einen irreversiblen Prozeß berechnen, wenn man ihn in reversible Teilprozesse aufgliedert. Im vorliegenden Fall nimmt man die Aufgliederung in die folgenden reversiblen Stufen vor:  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  von  $-10^\circ\text{C}$   $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  von  $0^\circ\text{C}$ : Benutzung von (59) gibt:

$$\Delta S_1 = C_l \cdot \ln \frac{273}{263}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ bei } 0^\circ\text{C}: \Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ bei } -10^\circ\text{C}: \Delta S_3 = C_s \cdot \ln \frac{263}{273}.$$

Schmelzwärme bei  $0^\circ\text{C}$ :  $80 \text{ cal/g}$ . Spez. Wärme des  $\text{H}_2\text{O}$ :  $1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}}$ . Spez. Wärme des Eises:  $0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}}$ .

Die Gesamtentropieänderung des Systems ergibt sich aus der Summe der Entropieänderungen der einzelnen reversiblen Stufen:

$$\Delta S = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1,0 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}} \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{273}{263} + \frac{18 \text{ g/mol} \cdot (-80 \text{ cal/g})}{273 \text{ grad}}$$

$$+ 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grad}} \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{263}{273}$$

$$\Delta S = 0,67 - 5,28 - 0,34 = -4,95 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}.$$

Die Gesamtentropieänderung  $\Delta S = -4,95 \text{ Cl/mol}$  entspricht dem Fall 6 in der vorstehenden Zusammenstellung.

Zur Berechnung der Entropieänderung der Umgebung sei angenommen, das Wasser befinde sich in Kontakt mit einem großen Reservoir von  $-10^\circ\text{C}$ . Die beim Gefrieren des Wassers entwickelte Wärme (die Schmelzwärme bei  $-10^\circ\text{C}$  beträgt  $75 \text{ cal/g}$ ) wird vom Reservoir absorbiert, ohne daß dessen Temperatur merklich ansteigt. Die damit verbundene Entropieänderung  $\Delta S_U$  ergibt sich zu:

$$\Delta S_U = \frac{18 \text{ g/mol} \cdot 75 \text{ cal/g}}{263 \text{ grad}} = +5,13 \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}.$$

Faßt man das Wasser und die Umgebung als ein System auf, so beträgt für diesen Fall die Gesamtänderung der Entropie  $\Delta S_g$ :

$$\Delta S_g = \Delta S + \Delta S_U = 0,18 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}.$$

Durch (54) wurde nur die Änderung der Entropie festgelegt. Über den Absolutwert der Entropie läßt sich bisher noch nichts aussagen. Durch Extrapolation von Messungen an chemischen Reaktionen bei immer tieferen Temperaturen gelangte NERNST schließlich zu einem Satz, der als NERNSTscher Wärmesatz, auch als dritter Hauptsatz der Thermodynamik, bezeichnet wird. Er stellte nämlich fest, daß, wenn sich die Temperatur immer mehr dem absoluten Nullpunkt

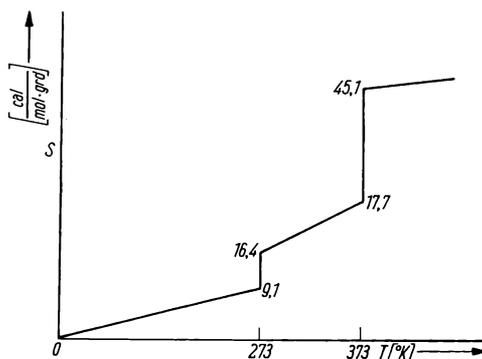


Bild C.18. Schematische Darstellung der Änderung der Entropie des Wassers mit der Temperatur

nähert, jede Entropieänderung schließlich gegen Null geht. Das ist ein experimentell durchaus nachprüfbarer Tatbestand. Von PLANCK wurde die Aussage dahingehend erweitert, daß die Entropie aller Stoffe am absoluten Nullpunkt willkürlich zu Null festgesetzt wurde. Damit läßt sich nun für jeden beliebigen Stoff bei jeder Temperatur und jedem Druck mit den Formeln (57) und (58) die Entropie zahlenmäßig berechnen. Der Verlauf der Entropie als Funktion der Temperatur sei in Bild C.18. für das Wasser gezeigt. Die Kurve gelte für einen konstanten Druck von 1 atm. Am absoluten Nullpunkt ist nach dem NERNSTschen Wärmesatz die Entropie des Eises Null. Mit wachsender Temperatur nimmt die Entropie wie  $T^3$  mit der Temperatur zu, später nach komplizierterer Gesetzmäßigkeit. Am Schmelzpunkt ändert sich die Entropie sprunghaft um die Schmelzentropie. Zwischen 0 und 100 °C wächst die Entropie wieder stetig, bei 100 °C findet der große Sprung durch die Zunahme um die Verdampfungsentropie statt. Oberhalb 100 °C nimmt die Entropie des Dampfes wieder stetig zu. Dieser Verlauf der Entropie ist typisch für die meisten Stoffe. In Tabellen sind die Zahlenwerte der Entropie für verschiedene Stoffe bei 25 °C und 1 atm angegeben.

Die statistische Thermodynamik führt noch zu einer weiteren Deutungsmöglichkeit der Entropie. Danach gilt die *BOLTZMANNsche Gleichung*, die die Entropie

mit der *thermodynamischen Wahrscheinlichkeit*  $W$  eines Zustands in Verbindung bringt. Danach ist:

$$S = k \cdot \ln W. \quad (60)$$

$k$  ist die *BOLTZMANNsche* Konstante. Sie ist gleich  $R/N_L$ .  $W$  bedeutet die Anzahl der *Mikrozustände*, die einen *Makrozustand* kennzeichnen. Unter Makrozustand versteht man dabei das, was bisher immer Zustand schlechthin genannt wurde, also der Zustand, wie er etwa durch  $T$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $n$  gekennzeichnet ist. Mikrozustand bedeutet die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der verschiedenen Molekeln im System und die verschieden mögliche Verteilung der Geschwindigkeiten und Energien auf die einzelnen Molekeln. Es ist einzusehen, daß eine ungeheuer große Anzahl von Möglichkeiten für die Einzelmolekeln besteht, um denselben makroskopischen Zustand zu beschreiben. Die statistische Mechanik gibt Methoden an, wie man dieses  $W$  und damit letztlich die Entropie für bestimmte Stoffe in bestimmten Zuständen berechnen kann. Nach dem zweiten Hauptsatz nimmt in adiabatisch abgeschlossenen Systemen die Entropie bei allen irreversiblen Vorgängen ständig zu und strebt einem Maximum entgegen. Wenn z. B. die Molekeln eines Gases nur die eine Hälfte des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes einnehmen, so hat in diesem Zustand  $W$  noch nicht sein Maximum, wohl aber dann, wenn die Molekeln den gesamten Raum gleichmäßig erfüllen. Das kann man folgendermaßen ausdrücken: Alle thermodynamischen Systeme streben einem Zustand größter Unordnung zu. Dieses Bestreben kommt mit wachsender Temperatur in immer stärkerem Maße zur Geltung. Wenn die Temperatur eines Gases erhöht wird, so werden immer mehr Gasmolekeln ionisiert, die Unordnung des Systems ist gewachsen. Bei höherer Temperatur werden auch die kompliziert gebäuten Molekeln immer mehr zu einfachen Molekeln abgebaut. Mit wachsender Temperatur wandelt sich das Gas schließlich in ein *Plasma* um, ein Gemisch aus Ionen und Elektronen. Bei Temperaturen, etwa wie sie im Innern der Fixsterne herrschen (ungefähr  $10^7$  Grad), existieren schließlich überhaupt keine Molekeln und Atome mehr, sondern nur noch Elektronen und nackte Atomkerne, und auch die Atomkerne beginnen bei diesen Temperaturen schon in ihre Protonen und Neutronen zu zerfallen, wenigstens die leichteren Atomkerne bis etwa zum Kohlenstoff. Das alles geschieht infolge des zweiten Hauptsatzes in Richtung auf Vergrößerung von  $W$  und Abnahme des Ordnungsgrades, d. h. Abnahme jeder Struktur in den einzelnen atomaren Gebilden. Damit läßt sich jetzt auch die Differenz von 7 Cl zwischen der nach (55) berechneten Verdampfungs-entropie von 21 Cl und den 14 Cl, die durch die Volumenzunahme nach Beziehung (56) zustande kamen, erklären. Der Übergang von Flüssigkeit zu Dampf bedeutet ja den Übergang von der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeit zum völlig ungeordneten Zustand des Gases. Das steht in voller Übereinstimmung mit der Schmelzentropie von etwa 5 Cl. Beim Schmelzen folgt diese Entropieänderung völlig aus der Strukturänderung kristalliner Festkörper/Flüssigkeit. Da das weniger sind als die 7 Cl beim Verdampfen, ist das ein Hinweis, daß die Flüssigkeit in ihrer Struktur dem festen Zustand doch näher steht als dem gasförmigen Zustand.

Bisher wurde der zweite Hauptsatz nur für geschlossene Systeme ausgesprochen. Würden wir noch offene Systeme betrachten, so würde eine weitere Möglichkeit zur Entropieänderung bestehen, nämlich die mit dem ausgetauschten Stoff

ausgetauschte Entropie. Der Entropiesatz (54) müßte also noch ein Zusatzglied enthalten, das die Änderung der Molzahl berücksichtigt. Doch soll darauf nicht weiter eingegangen werden. Von hier aus läßt sich auch ein Zugang zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf lebende Organismen gewinnen, die ja ebenfalls offene Systeme sind. Eine Zeitlang hat man bezweifelt, ob hier der zweite Hauptsatz überhaupt anwendbar ist, da die Organismen bei ihrer Entwicklung von der weniger strukturierten Eizelle sich schließlich zum Wesen höchsten Ordnungsgrades entwickeln. Das bedeutet aber eine Abnahme der Entropie. Andererseits laufen im Organismus ständig irreversible Prozesse ab, die zu einer Entropieerzeugung führen. Die überschüssige Entropie kann in geringerem Maße durch Wärmeaustausch mit der Umgebung, in stärkerem Maße durch den Stoffwechsel schließlich nach außen abgegeben werden.

Aus (57) und (58) läßt sich für ein ideales Gas die Entropie in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnen. Für ein ideales Gas kann für  $V/T = R/p$  eingesetzt werden, und mit (57) und (58) ergibt sich:

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{R}{p_0} dp. \quad (61)$$

Durch Integration erhält man:

$$S = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \cdot \ln \frac{p}{p_0}. \quad (62)$$

Darin ist  $S_0$  die Entropie bei der Temperatur  $T_0$  (üblicherweise 298 °K) und beim Druck  $p_0$  (üblicherweise 1 atm). Die Entropie idealer Gase zerfällt also nach (62) in einen Summanden, der nur von  $T$  abhängt, und einen Summanden, der nur von  $p$  abhängt. Man kann statt (62) schreiben:

$$S = S^0(T) - R \cdot \ln p. \quad (63)$$

$S^0(T)$  ist die *Standardentropie*. Damit wird die Abhängigkeit der Entropie idealer Gase von Druck und Temperatur eindeutig gekennzeichnet. Im folgenden wird aber noch die Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei Gasmischungen erklärt. Für die Komponente  $i$  in einer Gasmischung gilt in Analogie zu (63):

$$S_i = S_i^0(T) - R \cdot \ln p_i.$$

Hier steht anstelle des Gesamtdruckes  $p$  der Partialdruck  $p_i$  des Gases  $i$  in der Gasmischung. Zerlegt man den Partialdruck in seine beiden Faktoren Molenbruch und Gesamtdruck, so erhält man:

$$S_i = S_i^0(T) - R \cdot \ln p - R \cdot \ln x_i. \quad (64)$$

Diese Formel enthält deutlich getrennt die Abhängigkeit der Entropie von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. (61) bis (64) beziehen sich auf ein Mol eines idealen Gases. Im Falle von  $n$  Molen tritt  $s$  anstelle von  $S$ , und die Formeln sind mit  $n$  zu multiplizieren. Mit (64) können wir jetzt die Entropieänderung ausrechnen, wenn je ein Mol zweier verschiedener idealer Gase bei gleichem Druck  $p$

und gleicher Temperatur  $T$  dadurch gemischt werden, daß nach Bild C.19. die Trennwand weggenommen wird. Gesamtdruck und Temperatur ändern sich dabei nicht, nur die Partialdrücke beider Gase sinken auf die Hälfte. Die Entropie nimmt also insgesamt um  $2R \cdot \ln 2$  zu (*Mischungsentropie*). Die Mischungsentropie

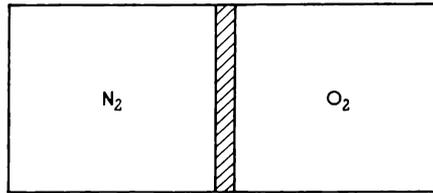


Bild C.19. Darstellung zur Erklärung der Mischungsentropie bei der Vermischung von  $N_2$  und  $O_2$

hängt bemerkenswerterweise nicht von der Art der beiden Gase ab, die durchmischt werden. Nur wenn auf beiden Seiten der Trennwand das gleiche Gas existieren würde, tritt keine Mischungsentropie auf (*GIBBSsches Paradoxon*). Der Grund für die Entropiezunahme beim Mischen kann, da der Mischungsvorgang adiabatisch verläuft, nur eine Entropieerzeugung sein. Diese Art der Gasmischung ist also irreversibel.

## 5.2. Weitere Zustandsfunktionen des zweiten Hauptsatzes (maximale Nutzarbeit)

Die Feststellung, daß bei freiwillig ablaufenden Prozessen stets Entropie erzeugt wird und diese mithin zunimmt, gilt, wie auch an dem durchgerechneten Beispiel gut zu erkennen war, nur für abgeschlossene Systeme. Die meisten chemischen Vorgänge verlaufen jedoch bei vorgegebener Temperatur unter Wärmeaustausch mit der Umgebung, d. h. in nicht abgeschlossenen Systemen. Um Zustandsfunktionen für diese Fälle zu finden, sollen der erste und der zweite Hauptsatz kombiniert werden. Der erste Hauptsatz lautete:

$$dU = dQ + dA, \quad (65)$$

und der zweite Hauptsatz:

$$TdS = dQ + dI. \quad (66)$$

Aus beiden Gleichungen soll jetzt  $dQ$  eliminiert und nach  $dA$  aufgelöst werden. Man erhält:

$$dA = dU - TdS + dI. \quad (67)$$

Eine wesentliche Teilaussage des ersten Hauptsatzes war, daß  $dU$  das Differential einer Zustandsgröße ist,  $dQ$  und  $dA$  aber nicht. Auch  $dI$  ist vom Wege abhängig, aber außer Arbeit, Wärme und Entropieerzeugung kommen in der Thermodynamik keine Größen weiter vor, die vom Wege abhängen, deren Differentiale also nicht Differentiale von Zustandsfunktionen sind. Eine wichtige Frage in der

chemischen Thermodynamik ist nun die: Unter welchen Bedingungen wird die Arbeit zur Zustandsgröße, d. h. hängt die Arbeitsleistung nicht vom Wege ab? Aus (67) folgt sofort, daß im Falle reversibler isothermer Zustandsänderungen gilt:

$$dA = d(U - TS). \quad (68)$$

Das bedeutet: Die isotherme reversible Arbeitsleistung hängt nicht vom Wege ab, sie ist das Differential einer Zustandsgröße. Für diese Zustandsgröße führt man einen besonderen Namen und eine besondere Bezeichnung ein. Man definiert:

$$F = U - TS \quad (69)$$

und nennt  $F$  die *freie Energie*. Man kann also sagen: Die reversible isotherme Arbeit ist vom Wege unabhängig und gleich der Änderung der freien Energie. Als Formel ausgedrückt:

$$\Delta A_{\text{rev}}^{(T)} = \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (70)$$

$T\Delta S$  ist nach dem zweiten Hauptsatz die *reversible Wärme*. Man kann also, etwas ungenau, den Inhalt von (70) so aussprechen: Von der gesamten Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  steht der Teil  $\Delta F$  für eine Arbeitsleistung frei zur Verfügung, es ist die für die Arbeit freie Energie. Dagegen muß der Teil  $T\Delta S$  auf jeden Fall als Wärmeeffekt in Erscheinung treten. Die Formulierung ist deswegen ungenau, weil von vornherein gar nicht gesagt ist, daß  $\Delta U$ ,  $\Delta F$  und  $T\Delta S$  das gleiche Vorzeichen haben müssen. Es kann sehr wohl geschehen, daß bei irgendeinem Prozeß mehr Arbeit geleistet wird, als der Abnahme der inneren Energie entspricht, wenn nur die notwendige Wärmemenge zugeführt wird. Alle diese Aussagen gelten für reversible isotherme Vorgänge, bei irreversiblen isothermen Vorgängen ist nach (67)  $dA$  größer als  $dF$ , es muß also mehr Arbeit geleistet werden als im reversiblen Fall, bzw. es wird weniger Arbeit gewonnen als im reversiblen Fall. Die Funktion  $F$ , die hier durch eine scheinbar nebensächliche Fragestellung, nämlich die nach der Reversibilität der Arbeitsleistung, eingeführt wurde, hat für die Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen eine große Bedeutung, wie alsbald gezeigt werden wird.

Es hat sich in der chemischen Thermodynamik als zweckmäßig erwiesen, die gesamte Arbeitsleistung in *Volumenarbeit* und in *Nutzarbeit* aufzuteilen:

$$dA = -pdV + dA_N. \quad (71)$$

Hinter dieser Aufteilung steckt die Vorstellung, daß die Volumenarbeit, die durch Volumenänderung des reagierenden Systems bei chemischen Reaktionen geleistet wird, letztlich keinen Nutzen hat. „Nutzarbeit“ aus chemischen Reaktionen kann im wesentlichen nur aus galvanischen Zellen gewonnen werden. Setzt man (71) in (67) ein und löst nach  $dA_N$  auf, so erhält man:

$$dA_N = dU - TdS + pdV + dI. \quad (72)$$

Im Falle reversibler, isothermer, isobarer Prozesse wird daraus:

$$dA_N = d(U - TS + pV). \quad (73)$$

Damit erkennt man, daß die reversible, isotherme, isobare Nutzarbeit auch eine Zustandsfunktion ist. Man definiert:

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV \\ &= H - TS \\ &= F + pV. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (74) \\ (75) \end{array}$$

$G$  heißt *freie Enthalpie* (auch hier sind wieder verschiedene Namen und Bezeichnungen gebräuchlich, der Name „freie Enthalpie“ ergibt sich unmittelbar aus (74)). Während man die freie Energie  $F$  normalerweise als Funktion von  $T$  und  $V$  verwendet, wählt man bei  $G$  die unabhängigen Variablen  $T$ ,  $p$ . Da dieses Variablenpaar aus früher erwähnten Gründen häufiger vorkommt, ist für die Anwendungen die freie Enthalpie wichtiger als die freie Energie. Die Abhängigkeit von den Zustandsgrößen ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (76)$$

Aus (76) und (74) folgt unmittelbar:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (77)$$

Diese zweite Beziehung spielt bei der Ableitung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten eine wichtige Rolle.

*Beispiel für eine Berechnung aller bisher kennengelernten Zustandsfunktionen:* Ein Mol Wasserdampf wird reversibel zu flüssigem Wasser bei 100 °C kondensiert (Verdampfungsenthalpie: 539,7 cal/g). Berechne  $\Delta A$  und  $\Delta Q$  sowie die Zustandsfunktionen  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  und  $\Delta S$ .

*Lösung:*  $\Delta A = -P(V_{(l)} - V_{(g)}) = +1 \cdot RT$

$$= 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}} \cdot 373 \text{grd} = +741 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta Q_p = \Delta H = 18 \text{ g/mol} \cdot (-539,7 \text{ cal/g}) = -9720 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = -9720 + 741 = -8979 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-9720 \text{ cal/mol}}{373 \text{ grd}} = -26,0 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -8979 - (-9720) = +741 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -9720 - (-9720) = 0.$$

Interpretiere diese Ergebnisse anhand der in diesem Abschnitt behandelten Begriffe wie maximale Nutzarbeit, gebundene und freie Energie.

*Übungsaufgaben zum zweiten Hauptsatz*

1. Berechne die Entropieänderungen für die folgenden Prozesse:

- Beim Schmelzen von 3 Mol Aluminium bei seinem Schmelzpunkt von 660 °C ( $\Delta H_{\text{Schmelz}} = 1,91 \text{ kcal/mol}$ );
- Bei der Verdampfung von 1 Mol flüssigen Sauerstoff bei dessen Siedepunkt von -182,97 °C. ( $\Delta H_V = 1,630 \text{ kcal/mol}$ );
- Beim Erwärmen von 20 g  $\text{H}_2\text{S}$  von 50 auf 100 °C ( $C_p = 7,15 + 0,00332 T$ ).

2. 1 Mol Eis von 0 °C werde geschmolzen (Schmelzwärme 79,7 cal/g), das Wasser auf 100 °C erwärmt (spez. Wärme des Wassers = 1 cal/g·grd) und bei 100 °C in Wasserdampf umgewandelt (Verdampfungsenthalpie: 539,7 cal/g). Wie groß ist die Gesamtentropieänderung?
3. Ein Liter eines idealen Gases von 300 °K und einem Anfangsdruck von 15 atm läßt man isotherm und reversibel auf ein Volumen von 10 Liter expandieren. Berechne *a*) die maximale Arbeit und die Wärme, *b*)  $\Delta U$ , *c*)  $\Delta H$ , *d*)  $\Delta F$ , *e*)  $\Delta G$  und *f*)  $\Delta S$ .
4. 10 g Helium werden bei 100 °C isotherm und reversibel von 2 auf 10 atm komprimiert. Berechne *a*)  $\Delta A$ , *b*)  $\Delta Q$ , *c*)  $\Delta F$ , *d*)  $\Delta G$ , *e*)  $\Delta H$ , *f*)  $\Delta U$  und *g*)  $\Delta S$ .
5. 1 Mol Toluol werde bei seinem Siedepunkt von 111 °C verdampft (Verdampfungsenthalpie: 86,5 cal/g). Berechne  $\Delta A$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  und  $\Delta S$ .
6. Berechne die Gesamtentropieänderung bei der Mischung von 350 g H<sub>2</sub>O von 5 °C mit 500 g H<sub>2</sub>O von 70 °C (spez. Wärme: 1 cal/g·grd).
7. Berechne die Gesamtänderung aller Zustandsfunktionen ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) bei der Verdampfung von 2 Mol Wasser beim Siedepunkt und anschließender Expansion des entwickelten Dampfes von 100 °C und 1 atm auf ein Endvolumen von 50 l.
8. 150 g Quecksilber von 100 °C werden in ein Kalorimeter gebracht, welches 80 g Wasser von 20 °C enthält. Das Wasseräquivalent des Kalorimeters beträgt 20 g. Wie groß ist die Entropieänderung
  - a.* des Quecksilbers,
  - b.* von Wasser und Kalorimeter,
  - c.* von Wasser, Kalorimeter und Quecksilber zusammen? Für die spez. Wärme des Wassers kann der Wert 1, für die des Quecksilbers 0,034 cal/g angenommen werden.

## C.6. Chemische Gleichgewichte und Phasengleichgewichte

### 6.1. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen

Wir hatten bisher eine Gleichgewichtsbedingung kennengelernt: Wenn sich ein Gleichgewicht auf adiabatischem Wege einstellt, dann nimmt die Entropie ein Maximum an und  $dS = 0$ . Aber dieser Fall interessiert in der Chemie nur ganz selten. Die meisten Gleichgewichte, die man betrachtet, also die meisten Reaktionen, die ablaufen, verlaufen isotherm-isobar oder seltener isotherm-isochor. Die Gleichgewichtsbedingungen für diese beiden Fälle können hier nicht abgeleitet werden. Sie besagen, daß im isotherm-isochoren Gleichgewicht die freie Energie ein Minimum hat, im isotherm-isobaren Gleichgewicht dagegen die freie Enthalpie. Wenn eine Funktion einen Extremwert besitzt, so ist ihr Differential Null. Die drei Gleichgewichtsbedingungen können also tabellarisch zusammengefaßt werden:

- |                     |             |          |
|---------------------|-------------|----------|
| 1. adiabatisch      | $S$ Maximum | $dS = 0$ |
| 2. isotherm-isochor | $F$ Minimum | $dF = 0$ |
| 3. isotherm-isobar  | $G$ Minimum | $dG = 0$ |

Die zweite Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen, daß die Differentiale der entsprechenden Zustandsfunktionen gleich Null sein müssen, sagt weniger als die voranstehende Bedingung aus. Sie reicht aber für unsere Zwecke vollkommen, und wir werden sie ausschließlich verwenden.

Aus den hier angegebenen Gleichgewichtsbedingungen ergeben sich zwangsläufig noch die folgenden weiteren Gleichgewichtsbedingungen:

Betrachten wir den Vorgang:

$$A = B, \quad (78)$$

wobei es zunächst gleichgültig ist, ob wir darunter eine Phasenumwandlung oder eine übliche chemische Reaktion verstehen. Aus der ersten Gleichgewichtsbedingung ( $dS = 0$ ) folgt für den allgemeinen Vorgang (78):

$$\begin{aligned} dS_A + dS_B &= 0 \\ -dQ/T_A + dQ/T_B &= 0 \\ T_B &= T_A. \end{aligned} \quad (79)$$

Diese Aussage besagt also, die Temperatur muß im Ausgangs- und Endzustand gleich sein, es muß demnach ein thermisches Gleichgewicht bestehen.

Eine ähnliche Betrachtung, angewandt auf die zweite Gleichgewichtsbedingung, ergibt:

$$dF_A + dF_B = 0, \quad (80)$$

$$-p_A dV + p_B dV = 0 \quad (81)$$

und

$$p_A = p_B. \quad (82)$$

Demnach muß also auch der Druck im Ausgangs- und Endzustand gleich sein, es muß mechanisches Gleichgewicht herrschen.

Wir wollen nun noch eine weitere, die für uns wichtigste Gleichgewichtsbedingung einführen. Sie hängt mit dem chemischen Potential  $\mu$  zusammen. Es handelt sich um die im Kapitel 4. besprochene partielle molare Größe, die partielle molare freie Enthalpie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \mu_i. \quad (83)$$

Das chemische Potential der Substanz  $i$  ist demnach gleich der Änderung der freien Enthalpie des Systems mit der Änderung der Molzahl  $n_i$  der betrachteten Komponente bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanten Molzahlen aller übrigen Komponenten  $n_j$ . Die Aussage der Gleichgewichtsbedingung 3 entspricht dann mit (83) auch der Aussage:

$$\mu_i dn_i = 0. \quad (84)$$

Angewandt auf den Vorgang (78), erhalten wir:

$$-\mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0. \quad (85)$$

Da die Zunahme der Molzahl  $n_B$  gleich der Abnahme der Molzahl  $n_A$  ist, ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_A = \mu_B. \quad (86)$$

Je nachdem, ob  $\mu_A$  oder  $\mu_B$  im Ausgangszustand größer ist, verläuft der Vorgang in die eine oder die andere Richtung, das chemische Potential stellt die Triebkraft aller chemischen Veränderungen oder Phasenumwandlungen dar.

Eine noch allgemeinere Formulierung dieser Gleichgewichtsbedingung für einen Vorgang mit beliebig vielen Komponenten  $i$  und beliebigen stöchiometrischen Faktoren  $\nu_i$  lautet:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (87)$$

## 6.2. Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Während des Ablaufs einer chemischen Reaktion ändert sich der Druck bzw. die Konzentration der einzelnen Komponenten des Reaktionssystems. Daraus folgt, daß die Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials berücksichtigt werden muß. Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie ist durch Beziehung (76) gegeben. Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials und demnach der partiellen molaren freien Energie gilt eine analoge Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_T = V_i, \quad (88)$$

worin  $V_i$  das partielle molare Volumen bedeutet. Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen zwischen 1 atm (Normaldruck) und dem Druck im Reaktionsgemisch  $p_i$  ergibt:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i. \quad (89)$$

$\mu_i^0$  bedeutet das Normalpotential der Komponente  $i$  und ist noch eine Funktion der Temperatur. Der Ausdruck  $RT \ln p_i$  heißt auch *Restpotential*. Das auf 298 °K bezogene Normalpotential wird als chemisches *Standardpotential*  $\mu_{298(i)}^0$  bezeichnet.

Wenden wir nun die Gleichgewichtsbedingung (87) auf chemische Homogenreaktionen an. Als Beispiel einer reinen Gasreaktion sei die Ammoniakbildungsreaktion betrachtet:



Anwendung von (89) auf diese Reaktion ergibt unter Berücksichtigung der früher festgelegten Vorzeichenfestsetzung für  $\nu_i$ :

$$2 \mu_{\text{NH}_3} - 3 \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} = 2 \mu_{\text{NH}_3}^0 - 3 \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0 + 2 RT \ln p_{\text{NH}_3} - 3 RT \ln p_{\text{H}_2} - RT \ln p_{\text{N}_2}. \quad (91)$$

Da der Ausdruck

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta G^R \quad (92)$$

die freie Reaktionsarbeit oder freie Reaktionsenthalpie bezeichnet, können wir für (91) auch schreiben:

$$\Delta G^R = \Delta G^{0R} + RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}. \quad (93)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (93) wird auch als Grundreaktionsarbeit und der zweite als Restreaktionsarbeit bezeichnet. Im Gleichgewicht ist entsprechend der Gleichgewichtsbedingung (87)  $\Delta G^R = 0$ , und in (93) haben dann

entsprechend die Gleichgewichtspartialdrücke der einzelnen Komponenten zu stehen. Aus (93) folgt:

$$\Delta G^{0R} = -RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} = -RT \ln K_p, \quad (94)$$

wobei  $K_p$  als Abkürzung eingeführt wurde. Das ist die thermodynamische Ableitung des MWG für die hier betrachtete spezielle Reaktion. Diese Betrachtung läßt sich jedoch verallgemeinernd auf jede beliebige Reaktion anwenden. Die allgemeine Form von (94) wird auch als *VAN'T HOFF'sche Reaktionsisotherme* bezeichnet.

*Beispiel:* Man berechne aus den Standardbildungsenthalpien und den Standardentropien der einzelnen Komponenten die Gleichgewichtskonstante der Ammoniakbildungsreaktion (90) bei 25 °C.

*Lösung:* Die freie Standardreaktionsenthalpie ergibt sich nach (74):

$$\Delta G_{\text{NH}_3}^{0R} = \Delta H_{298(\text{NH}_3)}^{0R} - T\Delta S_{298(\text{NH}_3)}^{0R}. \quad (95)$$

Die einzelnen Standardwerte werden aus Tabellen entnommen und betragen:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298(\text{NH}_3)}^0 &= -11,0 \text{ kcal/mol}; \\ S_{298(\text{H}_2)}^0 &= 31,23 \text{ Cl/mol}; \quad S_{298(\text{N}_2)}^0 = 45,79 \text{ Cl/mol}; \\ S_{298(\text{NH}_3)}^0 &= 46,03 \text{ Cl/mol}. \end{aligned}$$

Unter Anwendung der früher festgelegten Vorzeichenfestsetzung für die stöchiometrischen Faktoren erhalten wir für die Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta H_{298}^{0R} = 2 \cdot (-11,0) = -22,0 \text{ kcal/mol}$$

und für die Standardreaktionsentropie:

$$\Delta S_{298}^{0R} = 2 \cdot 46,03 - 3 \cdot 31,23 - 45,79 = -47,42 \text{ Cl/mol}.$$

Die freie Standardreaktionsenthalpie ergibt sich daraus mit (95) zu:

$$\Delta G_{\text{NH}_3}^{0R} = -22,0 - \left( -47,42 \cdot \frac{298}{1000} \right) = -7,9 \text{ kcal/mol}.$$

Aus (94) ergibt sich nun:

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{7900}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 298} = 5,8, \\ K_p &= 6,3 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}. \end{aligned}$$

Daß die Gleichgewichtskonstante eine dimensionsbehaftete Größe ist, erkennt man leicht aus der Reaktionsgleichung (90). Es ergibt sich, daß die Ammoniakbildungsreaktion unter Standardbedingungen völlig auf der Bildungsseite liegt. Daß die Reaktion unter diesen Bedingungen trotzdem nicht mit meßbaren Geschwindigkeiten verläuft, liegt an der kinetischen Hemmung.

Um den oben gegebenen thermodynamischen Beweis des MWG auf beliebige Reaktionen verallgemeinern zu können, müssen wir noch näher auf die Struktur des chemischen Potentials beliebiger Stoffe in beliebigen Mischphasen eingehen. Bei idealen Gasen werden wir das chemische Potential immer in der Form (89)

verwenden. Liegt ein reines ideales Gas vor, so tritt an Stelle des Partialdruckes der Gesamtdruck. In jedem Fall enthält das chemische Potential von Gasen ein Restpotential. Der zweite Fall, der für die Anwendungen interessiert, sind die Lösungen. Wir nehmen zunächst an, daß die Lösung ideal verdünnt ist. Dann muß man noch unterscheiden, ob das Lösungsmittel oder ob das Gelöste an der Reaktion teilnimmt. Wenn wir in (89) den Partialdruck in Molenbruch und Gesamtdruck aufspalten und das Druckglied mit in das Standardpotential übernehmen, so wird aus (89):

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i. \quad (96)$$

In kondensierten Phasen, wie den Lösungen, ist nun die Druckabhängigkeit des Standardpotentials wesentlich geringer als bei Gasen. Nach (88) ist zu erwarten, daß die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials bei kondensierten Phasen etwa um den Faktor 1000 kleiner ist als die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der Gase. In den meisten Fällen werden wir diese Druckabhängigkeit völlig vernachlässigen. Auf Grund komplizierter statistischer Überlegungen läßt sich zeigen, daß (96) die exakt richtige Form für das chemische Potential sowohl des Lösungsmittels als auch des Gelösten in ideal verdünnten Lösungen ist. Diese Überlegungen sollen hier nicht durchgeführt werden, wir wollen das Ergebnis beweislos verwenden. Der Molenbruch ist nun ein in der Chemie der Lösungen sehr ungebräuchliches Konzentrationsmaß. Wenn die Lösung hinreichend verdünnt ist, ist der Molenbruch nach (45) und (49):

$$x_2 = \frac{M_1 c_1}{1000 \varrho + (M_1 - M_2) c_2} \approx \frac{M_1}{1000 \varrho} c_2^1) \quad (97)$$

der Konzentration in mol/l annähernd proportional, sofern es sich um das Gelöste handelt. Man macht also keinen großen Fehler, wenn man für das chemische Potential des Gelösten in ideal verdünnter Lösung schreibt:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln c. \quad (98)$$

Der Summand, der den Logarithmus des Proportionalitätsfaktors zwischen Konzentration und Molenbruch enthielt, ist mit in das Standardpotential übernommen worden. Diese Umrechnung ist keinesfalls möglich, wenn es sich um das Lösungsmittel handelt (das Lösungsmittel soll im folgenden immer durch den Index 1 gekennzeichnet werden). Das chemische Potential des Lösungsmittels muß also in der Form:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \quad (99)$$

verwendet werden. Verstöße hiergegen sind sehr häufig und führen zu typischen Fehlern z. B. bei der Anwendung des MWG auf die Wasserdissoziation.

Es ist zu beachten, daß nach unserer Festsetzung bei reinen Gasen ein Restpotential vorhanden ist, nur bei reinen kondensierten Phasen tritt es nicht auf. Diese Festsetzung hat den Vorteil, daß das Standardpotential bei reinen idealen Gasen exakt vom Druck unabhängig ist, dagegen ist es bei verdünnten Lösungen und reinen kondensierten Phasen näherungsweise vom Druck unabhängig. Da die

---

1) Der Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, der Index 2 auf das Gelöste.  $\varrho$  ist die Dichte der Lösung.

Gleichgewichtskonstante nach (91) und (94) nur aus den Standardpotentialen aufgebaut ist, bedeutet es, daß die Gleichgewichtskonstante praktisch bei allen Reaktionen druckunabhängig ist. Es sind nur ganz wenige Fälle, wo die Druckabhängigkeit auf Grund des nicht zu vernachlässigenden Molvolumens der kondensierten Phasen berücksichtigt werden muß. Wir werden später ein Beispiel dafür kennenlernen. Es sollen nun nochmals die vier Fälle zusammengestellt werden, die praktisch für das chemische Potential in idealen Mischphasen vorkommen:

1. Ideale Gase und Gasmischungen:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i.$$

2. Gelöstes in ideal verdünnter Lösung:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln c_i.$$

3. Lösungsmittel in ideal verdünnter Lösung:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1.$$

4. Reine kondensierte Phasen:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln 1.$$

Jede der vier Formeln in der voranstehenden Tabelle hat die Form:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln m_i, \quad (100)$$

wobei  $m_i$  je nach dem Zustand des Stoffes  $i$  eine der vier Größen  $p_i$ ,  $c_i$ ,  $x_i$  und 1 bedeuten kann. Damit sind alle Hilfsmittel zusammengestellt, um das MWG für ideale Mischphasen abzuleiten. Der Gedankengang der Ableitung entspricht völlig dem weiter vorn für eine Gasreaktion gegebenen (90 bis 94).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  im allgemeinen dimensionsbehaftet ist. Wir unterscheiden die Gleichgewichtskonstante mit der Dimension eines Druckes  $K_p$ , die mit der Dimension einer Konzentration  $K_c$  und die durch Einsetzen der Molenbrüche in das MWG erhaltene Gleichgewichtskonstante  $K_x$ . Die Umrechnung der verschiedenen dimensionierten Gleichgewichtskonstanten kann man sich anhand des idealen Gasgesetzes veranschaulichen. Wir schreiben das MWG für eine Gasreaktion in der allgemeinen Form:

$$K_p = \prod p_i^{\nu_i}. \quad (101)$$

Hier bedeuten  $\prod$  das Zeichen für Produkt über alle Komponenten,  $p_i$  die Partialdrücke der einzelnen Komponenten  $i$ , und  $\nu_i$  die stöchiometrischen Faktoren mit der schon früher festgelegten Vorzeichenfestsetzung. Nach dem idealen Gasgesetz kann  $p_i$  folgendermaßen substituiert werden:  $p_i = c_i \cdot RT$ . Man erhält dann:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum \nu_i}. \quad (102)$$

Der Zusammenhang zwischen  $K_p$  und  $K_x$  ergibt sich, wenn man  $p_i$  in (101) gemäß Beziehung (52) durch  $p_i = x_i \cdot P$  ersetzt. Aus (101) folgt dann:

$$K_p = K_x \cdot P^{\sum \nu_i}. \quad (103)$$

$P$  bedeutet hier den Gesamtdruck des Reaktionssystems.

*Beispiel:* Man rechne die im vorigen Beispiel in Einheiten des Drucks als  $K_p$  angegebene Gleichgewichtskonstante der Ammoniakbildungsreaktion in  $K_c$  und  $K_x$  um.

$\sum \nu_i$  ergibt sich für die Reaktion (90) zu:

$$\sum \nu_i = +2 - 4 = -2.$$

Mit (102) folgt:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-2}} = K_p \cdot (RT)^2$$

$$K_c = 6,3 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2} \cdot \left(0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \cdot 298 \text{ grad}\right)^2$$

$$= 3,8 \cdot 10^8 (\text{mol/l})^{-2}.$$

Mit (103) ergibt sich für  $K_x$ , wenn das Gemisch unter Atmosphärendruck steht:

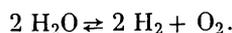
$$K_x = K_p \cdot P^{-2}$$

$$K_x = 6,3 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2} \cdot 1 \text{ atm}^2 = 6,3 \cdot 10^5.$$

Bisher hatten wir uns immer auf ideale Systeme beschränkt, also ideale Gasgemischungen und ideal verdünnte Lösungen. Darin liegt nun tatsächlich auch der hauptsächlichste Anwendungsbereich des MWG. Bei Gasgemischungen macht diese Einschränkung nicht viel aus, da man hier noch am ehesten von den Abweichungen vom idealen Verhalten absehen kann, wenn es sich nicht um ausgesprochene Hochdruckreaktionen handelt. Bei Lösungsreaktionen ist die Lage schon nicht mehr so günstig. Vor allem bei Reaktionen in Elektrolytlösungen treten schon bei mäßigen Konzentrationen ( $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol/l) Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Solche Abweichungen berücksichtigt man dadurch, daß man in das MWG im Konzentrationsfaktor vor jedes Konzentrationsglied einen Korrekturfaktor  $f_i$  einführt,  $f_i$  ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Konzentration der Komponente  $i$ , der Konzentration sämtlicher übrigen Komponenten in der gleichen Phase, der Temperatur und des Druckes (schwach),  $f_i$  ist der *Aktivitätskoeffizient*. Das Produkt aus Aktivitätskoeffizient und Molarität bzw. Molenbruch heißt *Aktivität* ( $a_i$ ). Das Produkt aus  $f_i$  und Partialdruck  $p_i$  bedeutet *Fugazität*. Der Koeffizient  $f_i$  heißt in diesem Falle *Fugazitätskoeffizient*. Man kann ihn berechnen, wenn eine Zustandsgleichung des realen Gases oder der realen Gasgemischung vorliegt. Wichtiger sind die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Komponenten. Es existiert eine Theorie von DEBYE und HÜCKEL, die bis zu Konzentrationen von etwa  $10^{-2}$  mol/l die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen gestattet (s. S. 310). Auch kann man durch Messungen bei Löslichkeitsgleichgewichten und durch Messungen der EMK von galvanischen Ketten (s. S. 294) die Aktivitätskoeffizienten mit gewissen Einschränkungen messen.

### 6.3. Weitere Anwendungen des MWG auf homogene und heterogene Vorgänge

#### 6.3.1. Diskussion einer homogenen Gasreaktion



Diese Umsetzung ist bei genügend hoher Temperatur eine Gasreaktion mit Änderung der Gasmolzahl. Wenn die Reaktion von links nach rechts verläuft und

zwei Gasmole verschwinden, so entstehen gleichzeitig drei Gasmole neu. Wenn die Reaktion bei konstantem Druck abläuft, so nimmt im Verlauf der Reaktion das Volumen zu, und zwar je Mol Formelumsatz um  $RT/p$ . Das MWG für diese Reaktion lautet:

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (104)$$

Wenn man die Partialdrücke in Gesamtdruck und Molenbruch aufspaltet, so erhält man:

$$K = p \frac{x_{\text{H}_2}^2 \cdot x_{\text{O}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (105)$$

Daraus ist sofort die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts zu erkennen. Nach (89) hängt  $K$  nur von der Temperatur, nicht vom Druck ab. Wenn der Druck steigt, wird in dem Konzentrationsbruch in (105) der Zähler vergrößert, also muß auch, da der Bruch als Ganzes konstant bleibt, der Nenner wachsen, d. h., das Gleichgewicht muß sich nach der Seite des Wasserdampfes verschieben. Das kann man sich auch so klarmachen: Wenn man den Druck erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht so, daß das reagierende System ein kleineres Volumen einnimmt, daß also der Druck von selbst niedriger wird. Man sagt auch, das System sucht dem äußeren Zwang (dem erhöhten Druck) auszuweichen. Das ist ein Spezialfall des *Prinzips des kleinsten Zwanges* von LE CHATELIER und BRAUN, einer qualitativen Vorform des zweiten Hauptsatzes.

### 6.3.2. Diskussion einer heterogenen chemischen Reaktion

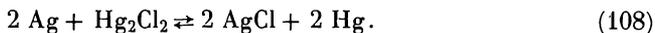


Diese Reaktion des Kalkbrennens ist eine heterogene Reaktion mit zwei reinen festen Phasen. Das MWG lautet nach unseren Prinzipien, da die Molenbrüche der festen Komponenten gleich eins gesetzt werden können:

$$K = p_{\text{CO}_2}. \quad (107)$$

Es fordert also, daß sich über dem  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  ein konstanter Partialdruck von  $\text{CO}_2$  einstellt. Mit wachsendem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht nach links, von der Druckabhängigkeit von  $K$ , die von der schwachen Druckabhängigkeit der Standardpotentiale von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  herrührt, kann man praktisch absehen.

### 6.3.3. Diskussion einer heterogenen Reaktion in flüssiger Phase



Das ist eine eigentümliche Reaktion, an der nur reine kondensierte Phasen teilnehmen, nämlich drei feste Phasen und eine flüssige Phase. Die Reaktion kann man in einer galvanischen Zelle ablaufen lassen, wenn man eine Kalomelektrode

mit einer Silber/Silberchloridelektrode zusammenbringt (s. S. 295). Das MWG für diese Reaktion lautet:

$$K = 1. \quad (109)$$

Man hat durch Messungen festgestellt, daß bei 25 °C die Gleichgewichtskonstante etwa den Wert 5,8 besitzt. Setzt man das in (109) ein, so erhält man eine offensichtliche Ungleichung. Oben wurde betont, daß das MWG eine Forderung darstellt, die im Gleichgewichtszustand erfüllt sein muß. Nun sind 5,8 und 1 niemals gleich, also bedeutet das für unsere Reaktion, daß sich hier niemals ein Gleichgewichtszustand einstellen kann, daß das System immer bei der gleichen Affinität in gleicher Entfernung vom Gleichgewichtszustand verbleibt. Die Reaktion läuft so lange ab, bis einer der beiden linksstehenden Stoffe verbraucht ist. Solche Erscheinungen kommen bei heterogenen Reaktionen oft vor, daß sie nämlich nicht bis zum Gleichgewichtszustand ablaufen, sondern daß eines der Ausgangsprodukte schon vor Erreichung des Gleichgewichtszustandes verbraucht sein kann. Im Falle der Reaktion (106) könnte bei ganz wenig  $\text{CaCO}_3$  auch der Fall eintreten, daß dieses schon vor Erreichung des Gleichgewichts verbraucht ist.

#### 6.3.4. Phasenumwandlungsgleichgewicht



Das ist ein Beispiel für das Verdampfungsgleichgewicht. Wir nehmen an, daß sowohl die flüssige Phase als auch die Gasphase reine Phasen sind. Dann lautet das MWG:

$$K = p_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (111)$$

$K$  hängt dabei wegen der vorliegenden flüssigen Phase vernachlässigbar schwach vom Druck ab und praktisch nur von der Temperatur. Damit wird (111) zur Dampfdruckgleichung. Der Dampfdruck über einer reinen Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihr ist allein eine Funktion der Temperatur. Wie diese Funktion aussieht, werden wir im nächsten Abschnitt kennenlernen, wenn wir näher auf den Aufbau von  $K$  eingehen.

#### 6.3.5. Erstes RAOULTsches Gesetz

Wir betrachten dieselbe Reaktionsgleichung (110), aber jetzt soll die Verdampfung des Lösungsmittels Wasser aus einer Lösung heraus betrachtet werden, wobei vorausgesetzt sei, daß nur das reine Lösungsmittel in den Dampfraum übergeht. Für das Lösungsmittel muß nach unseren Regeln der Molenbruch eingesetzt werden. Das MWG lautet also:

$$K = \frac{p}{x_1} = p_0. \quad (112)$$

$p_0$  ist darin der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, wenn nämlich  $x_1 = 1$  gesetzt wird.  $K$  hängt ja nicht von  $x_1$  ab. (112) zeigt, daß bei derselben Temperatur (also bei dem gleichen  $K$ ) der Dampfdruck  $p$  über der Lösung kleiner ist als der

Dampfdruck  $p_0$  über dem reinen Lösungsmittel. Es tritt eine *Dampfdruckerniedrigung* ein, und (112) ist das *erste RAOULTSche Gesetz*. Es wird meistens etwas anders geschrieben, indem man den Molenbruch  $x_2 = 1 - x_1$  des Gelösten einführt:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = x_2. \quad (112a)$$

Liegt eine reale Lösung vor, so muß anstelle von  $x_2$  geschrieben werden  $f_0 x_2$ .  $f_0$  ist der *osmotische Koeffizient*. Er hängt mit dem Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels zusammen. Wenn der gelöste Stoff vollständig oder teilweise dissoziiert ist, so ergeben sich weitere Korrekturen an (112a).

### 6.3.6. Löslichkeitsgleichgewicht



Das Löslichkeitsgleichgewicht liegt vor, wenn außer dem Gelösten noch ein Bodenkörper von nichtgelöstem AgCl vorhanden ist. Das MWG lautet:

$$K = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}. \quad (114)$$

Das feste ungelöste AgCl ist eine reine Phase und tritt demzufolge im MWG nicht auf. Die Konstante  $K$  wird hier im allgemeinen *Löslichkeitsprodukt* oder *Löslichkeitskonstante* genannt. Diese Bezeichnungsweise darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich um eine richtige Gleichgewichtskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz handelt. Da hier ein Gleichgewicht mit Ionen vorliegt, ist es im allgemeinen korrekter, die Aktivitäten statt der Konzentrationen in (114) einzuführen, z. B. wenn es sich um eine Lösung von AgCl in KCl handelt.

### 6.3.7. NERNSTscher Verteilungssatz

Es mögen zwei nichtmischbare Flüssigkeiten vorliegen (z. B. Wasser und Benzol) und ein weiterer Stoff, der in beiden Flüssigkeiten lösbar ist. Wenn man etwas von diesem Stoff auflöst und die Flüssigkeiten kräftig durchschüttelt, so verteilt sich der gelöste Stoff auf die beiden nichtmischbaren Flüssigkeiten. Wie er sich verteilt, gibt der *NERNSTsche Verteilungssatz* an, der ebenfalls ein Spezialfall des MWG ist. Wir betrachten gleich einen etwas schwierigeren Fall, nämlich die Verteilung von Benzoesäure (B) zwischen Wasser (als B gelöst) und Benzol (als  $B_2$  gelöst). In der benzolischen Lösung ist also die Benzoesäure zu Doppelmolekeln assoziiert. Die Reaktionsgleichung lautet:



Das MWG für dieses Verteilungsgleichgewicht hat die Form:

$$K = \frac{c_{\text{B}_2}}{c_{\text{B}}^2}. \quad (116)$$

Im einfachsten Falle, wenn die gelösten Molekeln weder assoziieren noch dissoziieren, besagt der Verteilungssatz, daß das Verhältnis der Konzentrationen (genauer Aktivitäten) in beiden Lösungsmitteln konstant ist und nicht von der Gesamtmenge des Gelösten abhängt. Da man weiß, daß die Konstante  $K$  in (116) eine Gleichgewichtskonstante ist, kann man auf sie die Formeln für die Temperatur- und Druckabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten anwenden und kann  $K$  wie auch bei anderen Gleichgewichten vorausberechnen.

### 6.3.8. Gaslöslichkeit

Ein Gas oder eine Gasmischung befindet sich im Gleichgewicht unter einem gewissen Druck über einem Lösungsmittel. Ein Teil des Gases wird gelöst. Betrachten wir etwa den Fall des Selterswassers. Dabei stellt sich das Gleichgewicht

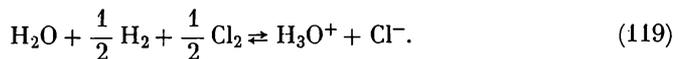


ein. Der Index aq bedeutet, daß es sich um das Gelöste in einer wäßrigen Lösung handelt. Das MWG lautet:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2}} \quad (118)$$

Nach (118) ist also die Konzentration des Gelösten dem Druck des Gases über der Lösung proportional (*HENRYsches Gesetz*). Handelt es sich um eine Gasmischung, so steht im MWG der Partialdruck  $p_i$  des gelösten Gases, und die Konstante  $K$  ändert sich auch mit der Art des gelösten Gases (denn es sind ja darin jeweils andere Standardpotentiale enthalten). So ist z. B. der Sauerstoff der Luft in Wasser doppelt so gut löslich wie der Stickstoff. Das ist für den Stoffwechsel der Fische von Bedeutung. In seiner Erweiterung auf Gasmischungen heißt das Gesetz *HENRY-DALTONsches Gesetz*. Die Konstante  $K$  kann auf verschiedene Einheiten bezogen werden. Eine besonders gebräuchliche Einheit ist der *BUNSENsche Absorptionskoeffizient*. Dieser stellt das von der Volumeneinheit des Lösungsmittels absorbierte Volumen eines Gases (reduziert auf die Normalbedingungen 0 °C und 1 atm) dar, wenn der Partialdruck  $p_i$  dieses Gases 1 atm beträgt.

### 6.3.9. Elektrolytische Dissoziation gelöster Gase



Diese Reaktion läuft von links nach rechts in einer sog. Chlorknallgaskette ab, wenn man die herausragenden Drähte verbindet. Eine Chlorknallgaskette ist eine galvanische Kette, die aus einer Wasserstoff- und einer Chlorelektrode besteht (s. S. 290). (119) ist die Umkehrung der Elektrolyse von HCl. Das MWG zu (119) lautet:

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}} \quad (120)$$

Der Molenbruch des Lösungsmittels Wasser ist, da er sehr dicht bei eins liegt, von vornherein gleich eins gesetzt und weggelassen worden. Diese gemischte Schreibweise des Konzentrationsbruches mit Partialdrücken und Molaritäten ist in der Elektrochemie bei der NERNSTschen Formel für die Chlorknallgaskette (s. S. 290) von jeher üblich.

### 6.3.10. Ionenprodukt des Wassers



Dieses Gleichgewicht spielt eine hervorragende Rolle in der Chemie der wäßrigen Lösungen. Das MWG für das Gleichgewicht (121) lautet:

$$K = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (122)$$

Hierbei ist der Nenner  $x_{\text{H}_2\text{O}}^2$  von vornherein gleich eins gesetzt und weggelassen worden, aus denselben Gründen wie in Beispiel (120). Die Konstante  $K$  wird hier meist als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet.<sup>1)</sup> Sie ist bei Zimmertemperatur etwa  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  und nimmt mit wachsender Temperatur zu. Bei  $65^\circ\text{C}$  ist  $K$  etwa  $10^{-13}$ . Bei diesem Beispiel wird das MWG sehr häufig falsch angewandt, indem im Nenner die „Konzentration des Wassers“ von 55,5 (richtigerweise ja eigentlich 55,5<sup>2)</sup> eingesetzt wird und diese sog. Dissoziationskonstante des Wassers vom Ionenprodukt des Wassers begrifflich und zahlenmäßig unterschieden wird. Das ist nach der thermodynamischen Ableitung des MWG offensichtlich falsch und sollte nicht mehr geschrieben und gedruckt werden. Da es sich um ein Ionen-gleichgewicht handelt, sind in (122) von vornherein die Aktivitäten statt der Konzentrationen eingesetzt worden.

#### Beispiele zum Kapitel 6

*Beispiel:* Formuliere das MWG für die thermische Dissoziation von festem Ammonium-carbaminat.



*Lösung:* Bringt man einen Überschuß von Ammoniumcarbaminat in ein vorher evakuiertes Gefäß, so ist der Partialdruck des  $\text{NH}_3$  entsprechend der Stöchiometrie der Gleichung doppelt so groß wie der des  $\text{CO}_2$ , während der des festen Ammoniumcarbaminats vernachlässigbar klein ist. Entsprechend unserer früheren Festlegung gilt:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 \cdot (p_{\text{CO}_2}) = \left(\frac{2}{3} P\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} P\right) = \frac{4}{27} P^3.$$

Mit  $P$  sei der Gesamtdruck bezeichnet.

*Beispiel zum RAOULTSchen Gesetz:* Welcher Dampfdruck herrscht über einer 10%igen Lösung von Glycerin ( $M = 92 \text{ g/mol}$ ) in Wasser bei  $25^\circ\text{C}$ , wenn der Dampfdruck des reinen Wassers bei dieser Temperatur 23,7 Torr beträgt?

*Lösung:* Der Molenbruch von Glycerin in dieser Lösung ergibt sich nach (45) zu:

$$x_2 = \frac{0,10/92}{0,90/18,0 + 0,10/92} = 0,0216.$$

<sup>1)</sup> Wird auch als Autoprotolysekonstante des Wassers bezeichnet (s. D.I.4.4.1.4.).

Nach dem ersten RAOULTSchen Gesetz (112) errechnet sich der Dampfdruck über der Lösung folgendermaßen:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2 = \frac{23,7 \text{ Torr} - p}{23,7 \text{ Torr}} = 0,0216,$$

$$p = (23,7 - 0,0216 \cdot 23,7) \text{ Torr} = 23,1 \text{ Torr}.$$

Umgekehrt kann selbstverständlich auch, wenn der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und der Dampfdruck über einer Lösung bekannt sind, die Konzentration des gelösten Stoffes berechnet werden. Wenn anstelle eines nichtdissozierenden Stoffes, wie hier im Falle von Glycerin, ein in Lösung dissoziierter Stoff aufgelöst wird, so ist im RAOULTSchen Gesetz noch der Faktor  $i$  einzubeziehen ( $\Delta p/p^0 = x_2 \cdot i$ ). Dieser hängt mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  und der Zahl der Ionen, in die der dissoziierende Stoff zerfällt ( $\nu$ ), folgendermaßen zusammen:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (123)$$

Auf diese Weise kann aus der gemessenen Dampfdruckerniedrigung auch der Dissoziationsgrad  $\alpha$  berechnet werden.

*Beispiel zur Anwendung des NERNSTSchen Verteilungsgesetzes:*

Bei 25 °C befinden sich 0,35 g Schwefel in 100 ml Benzollösung im Gleichgewicht mit 0,655 g Schwefel in 250 ml Tetrachlorkohlenstofflösung. a) Wie groß ist der Verteilungskoeffizient Tetrachlorkohlenstoff-Benzol? b) Wieviel Schwefel muß in 20 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst sein, um mit 1,00 g Schwefel in 100 ml Benzollösung im Gleichgewicht zu sein? c) Wie groß ist die Löslichkeit von Schwefel in  $\text{CCl}_4$  bei 25 °C, wenn die Löslichkeit des Schwefels in Benzol unter diesen Bedingungen 17,93 g/l beträgt? In beiden Lösungsmitteln liege der Schwefel in Form von  $\text{S}_8$ -Molekeln vor.

*Lösung:* Das MWG für dieses Verteilungsgleichgewicht hat die Form:  $K = \frac{c^{\text{I}}}{c^{\text{II}}}$ , wobei mit  $c^{\text{I}}$  die Konzentration des Schwefels im Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  und mit  $c^{\text{II}}$  die entsprechende Löslichkeit in Benzol (g/l) bezeichnet wird.

$$a. K = \frac{0,655/250}{0,350/100} = 0,749.$$

b. Hier wird die unter a. errechnete Verteilungskonstante verwendet, es muß gelten:

$$\frac{[S]/20}{1,00/100} = 0,749; \quad [S] = 0,1498 \text{ g S}.$$

c. Es darf in erster Annäherung angenommen werden, daß das NERNSTSche Verteilungsgesetz auch für gesättigte Lösungen gilt:

$$\frac{\text{Löslichkeit von S in } \text{CCl}_4}{\text{Löslichkeit von S in } \text{C}_6\text{H}_6} = 0,749.$$

Damit folgt:  $[S]$  in  $\text{CCl}_4 = 0,749 \cdot 17,93 = 13,43$  g/l.

*Beispiel zum HENRYSchen Gesetz:*

Es sind die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser von 24 °C und bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 1 atm und der BUNSENSche Absorptionskoeffizient zu berechnen. Wegen der geringen Löslichkeit des  $\text{CO}_2$  darf angenommen werden, daß 1 Liter Lösung praktisch 1000 g Wasser enthält.

*Lösung:* Die Löslichkeitskonstante bei 25 °C für CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O beträgt:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2}} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ [Torr]},$$

$$K = 1,25 \cdot 10^6 = \frac{760}{n_{\text{CO}_2}} \left( n_{\text{CO}_2} + \frac{1000}{18,02} \right).$$

Der erste Term in der Klammer kann gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden. Aus dem vorstehenden Ausdruck erhält man:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{760}{1,25} \frac{55,55}{106} = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Für den BUNSENSCHEN Absorptionskoeffizient ergibt sich demnach entsprechend der früher gegebenen Definition:

$$\alpha^B = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot 22,41 \text{ l/mol} = 0,757.$$

### Übungsaufgaben zur Anwendung des MWG auf homogene und heterogene Vorgänge

1. Formuliere die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  für die folgenden Reaktionen:

- $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}),$
- $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}),$
- $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}),$
- $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3(\text{g}).$

2. Berechne für jede der in der vorigen Aufgabe angegebenen Reaktionen das Verhältnis von  $K_p$  zu  $K_c$  bei 25 °C.

3. Die freie Standardreaktionsenthalpie für die Bildung von HCl aus den Elementen beträgt  $-22,70 \text{ kcal/mol}$ . Berechne die thermodynamische Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von HCl in H<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> bei 25 °C.

4. Formuliere die Gleichgewichtskonstanten für die folgenden Gleichgewichte:

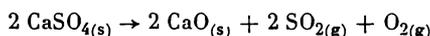
- $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{Hg}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{HgO}(\text{s}),$
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}),$
- $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}(\text{g}),$
- $\text{MgO}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}).$

5. Die Verbindung NH<sub>4</sub>HS dissoziiert in der folgenden Weise:



Bei 25 °C beträgt der Dissoziationsdruck der festen Verbindung 500 Torr. Berechne a. die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  und b. den Gesamtdruck beim Gleichgewicht, wenn 300 Torr NH<sub>3</sub> in das Reaktionsgefäß eingeführt werden.

6. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



beträgt bei 1625 °K  $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^3$ . Wie groß ist der Dissoziationsdruck von CaSO<sub>4</sub> in Torr bei 1625 °K?

7. Bei 20 °C verteilt sich SO<sub>2</sub> zwischen 200 ml CHCl<sub>3</sub> und 75 ml H<sub>2</sub>O so, daß sich im CHCl<sub>3</sub> 0,14 Mole und im H<sub>2</sub>O 0,05 Mole SO<sub>2</sub> befinden. Wie groß ist der Verteilungskoeffizient von SO<sub>2</sub> zwischen H<sub>2</sub>O und CHCl<sub>3</sub> bei 20 °C?
8. Der Verteilungskoeffizient von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> zwischen H<sub>2</sub>O und Amylalkohol beträgt bei 25 °C  $K = 3,35$ . Wieviel Mole H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kann man aus 50 ml einer wäßrigen 0,2-molaren H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Lösung *a.* durch einfache Extraktion mit 150 ml Amylalkohol und *b.* durch dreifache Extraktion mit je 50 ml Amylalkohol extrahieren?
9. Aus den im folgenden angegebenen Daten für die Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol bei 20 °C *a.* ist zu zeigen, daß die Benzoesäure im Benzol zu Doppelmolekeln assoziiert ist und *b.* sind die Verteilungskoeffizienten auf dieser Grundlage zu berechnen. Die Dissoziation der Benzoesäure in Wasser darf vernachlässigt werden.

Konz. der Benzoesäure in mol/l	$c_{\text{H}_2\text{O}}$	0,0150	0,0195	0,0289
	$c_{\text{C}_6\text{H}_6}$	0,242	0,412	0,970

10. Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 40 °C 55,32 Torr. Berechne den Dampfdruck einer Lösung von 9,206 g Glycerin in 360 g H<sub>2</sub>O bei der gleichen Temperatur.
11. In 100 g Äther sind 10 g eines nichtflüchtigen Stoffes gelöst. Der Dampfdruck der Lösung beträgt bei 20 °C 426 Torr, der Dampfdruck des reinen Äthers beträgt unter diesen Bedingungen 442,6 Torr. Wie groß ist die Molmasse des gelösten Stoffes?
12. Die Löslichkeiten von CO und von NO betragen 0,757 und 0,539, ausgedrückt in BUNSENSCHEN Absorptionskoeffizienten. Berechne, wieviel Mole der angegebenen Verbindungen sich in jeweils 10 kg H<sub>2</sub>O befinden.

### C.7. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und ihre Anwendung auf homogene Reaktionen

Aus (83), der Definition des chemischen Potentials als molarer freier Enthalpie, und der zweiten Gleichung (77) folgt sofort eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante, die VAN'T HOFFSche Reaktionsisobare:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^{0R}}{RT^2} \quad (124)$$

Die Formel zeigt, daß bei exothermen Reaktionen die Gleichgewichtskonstante mit wachsender Temperatur abnimmt, bei endothermen Reaktionen nimmt sie mit wachsender Temperatur zu. Man kann in grober Näherung die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie vernachlässigen, dann ergibt sich durch Integration von (124):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^{0R}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (125)$$

Diese Formel entspricht etwa der logarithmierten ARRHENIUSSCHEN Gleichung. Das muß ja auch sein, da sich bei Elementarreaktionen die Gleichgewichts-

konstante als Quotient zweier Geschwindigkeitskonstanten und die Reaktionsenthalpie als Differenz zweier Aktivierungsenergien ergeben hatten. Wenn man zwei Gleichgewichtskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen hat, so kann man nach (125) die Reaktionsenthalpie berechnen. Kennt man die Reaktionsenthalpie und eine Gleichgewichtskonstante bei einer bestimmten Temperatur, so kann man nach (125) die Gleichgewichtskonstante bei einer beliebigen Temperatur berechnen. Kennt man zwei Gleichgewichtskonstanten bei zwei Temperaturen, so kann man ebenfalls die Gleichgewichtskonstante bei einer beliebigen Temperatur berechnen. Hat man viele Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen, so bietet sich nach (125) folgende Methode zur graphischen Auswertung der Messungen an: Man trägt  $\lg K$  gegen  $1/T$  auf. Ist das Temperaturintervall nicht allzu groß, so liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, die je nachdem, ob die Reaktion exotherm oder endotherm ist, steigt oder fällt, und aus der Steigung der Geraden kann man die Reaktionsenthalpie entnehmen.

Die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^{0R}$  ist nur innerhalb kleiner Temperaturintervalle gerechtfertigt.

*Beispiel:* Berechne die mittlere Reaktionsenthalpie für die Reaktion  $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$  innerhalb des Temperaturbereiches von 2000 bis 2500 °K.  $K_p^{2000} = 4,08 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_p^{2500} = 36,0 \cdot 10^{-4}$ .

*Lösung:* Wir bringen Gleichung (124) in die Form:

$$\lg \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{2,303 R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (126)$$

Durch Einsetzen der angegebenen Werte erhält man:

$$\lg \frac{0,00360}{0,000408} = \frac{\Delta H^0(2500 - 2000)}{2,303 \cdot 1,987 \cdot 2500 \cdot 2000}$$

$$\Delta H^0 = 43,300 \text{ kcal/mol.}$$

## 7.1. Druckabhängigkeit des Dampfdrucks

Noch kurz eine Bemerkung über die Druckabhängigkeit von  $K$ . Sie ist, wie bereits erwähnt wurde, relativ schwach und rührt nur von den kondensierten Phasen her, da die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts von Gasreaktionen im Konzentrationsbruch enthalten ist. Aus (88) und (94) folgt:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (\text{außer Gase}). \quad (127)$$

Das in (127) auftretende Reaktionsvolumen der kondensierten Phasen ist im allgemeinen so klein, daß man es praktisch vernachlässigen kann. Es werde die Verdampfung einer reinen Flüssigkeit betrachtet, die unter einem höheren Druck steht, als es der Dampfdruck bei der gegebenen Temperatur ist. Das kann dadurch geschehen, daß in der Gasphase noch ein weiteres Gas vorhanden ist, das den

Zusatzdruck  $P$  ausübt. Die Frage ist jetzt: Wird durch den Zusatzdruck bei konstanter Temperatur der ursprüngliche Dampfdruck  $p_0$  der Flüssigkeit geändert? Anwendung von (126) gibt, wenn man berücksichtigt, daß  $\Delta V = V_l$  ist:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{V_l}{RT}. \quad (128)$$

Nach (111) ist für diesen Vorgang der Dampfdruck über der Flüssigkeit ein Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante, und es kann in (128)  $K = p$  gesetzt werden. Trennung der Variablen und Integration zwischen  $p^0$  (Dampfdruck der Flüssigkeit unter 1 atm) und  $p$  (Dampfdruck der Flüssigkeit unter dem zusätzlichen Druck  $P$ ) ergibt den folgenden Ausdruck:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \left( 1 + \frac{\Delta p}{p_0} \right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}. \quad (129)$$

Wenn man berücksichtigt, daß näherungsweise gilt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V_l}{V_g}, \quad (130)$$

so erhält man schließlich:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{V_l}{V_g}. \quad (131)$$

Der Dampfdruck wird also durch den äußeren Zusatzdruck erhöht, aber nur relativ schwach. Bei der Verdampfung von Wasser, einmal im Vakuum, ein anderes Mal unter Atmosphärendruck, beträgt die relative Druckerhöhung etwa ein Promille. Das ist wieder ein Beispiel für die geringe Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante bei Verwendung des MWG nach unseren Festlegungen.

Wie schon begründet wurde, eignet sich die Beziehung (125) nur in begrenztem Umfang (in kleineren Temperaturintervallen) zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für beliebige Temperaturen. In der Praxis sieht jedoch die Problematik meist so aus, daß lediglich die Standardbildungsenthalpien und Entropien tabelliert sind, und es gilt, aus diesen tabellierten Werten und aus den meist gleichfalls bekannten Molwärmen die Gleichgewichtskonstanten für beliebige Temperaturen zu berechnen. Man spricht dabei auch von der Absolutberechnung der Gleichgewichtskonstanten. Grundlage dieser Berechnungen ist die schon früher abgeleitete VAN'T HOFFSche Reaktionsisotherme (94):

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^{0R}}{R \cdot T}. \quad (132)$$

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^{0R}$  setzt sich analog zu (74) folgendermaßen aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^{0R}$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S^{0R}$  zusammen:

$$\Delta G^{0R} = \Delta H^{0R} - T \Delta S^{0R}. \quad (133)$$

Durch Kombination von (133) mit (132) besteht folgender Zusammenhang:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^{0R}}{RT} + \frac{\Delta S^{0R}}{R}. \quad (134)$$

Diese Beziehung wurde im Prinzip schon im Abschnitt 6.2. zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten unter Standardbedingungen angewendet. Es ist jedoch mit (134) möglich, die Gleichgewichtskonstanten für beliebige Temperaturen zu berechnen, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen etwa in Form von Beziehung (41) kennt. In diesem Fall wäre zuerst analog zu (42) aus der nach dem HESSschen Satz berechneten Standardreaktionsenthalpie (27) und der Temperaturabhängigkeit der Molwärmen die Reaktionsenthalpie für die gewünschte Temperatur  $T$  zu berechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsentropie bei konstantem Druck errechnet sich in Analogie zu (61):

$$\Delta S_T^{0R} = \Delta S_{298}^{0R} + \int_{298}^T \sum v_i C_{p(i)} dT, \quad (135)$$

und durch Einsetzen von  $\sum v_i C_{p(i)} = \Delta a_i + \Delta b_i T + \Delta c_i T^2$  erhält man:

$$\Delta S_T^{0R} = \Delta S_{298}^{0R} + \Delta a_i \ln \frac{298}{T} + \Delta b_i (T - 298) + \frac{\Delta c_i}{2} (T^2 - 298^2). \quad (136)$$

Hat man auf diese Weise die Reaktionsenthalpie und -entropie berechnet, so kann damit leicht nach (134) die Gleichgewichtskonstante für die gewünschte Temperatur angegeben werden.

Häufig werden zur näherungsweise Berechnung der Gleichgewichtskonstanten noch einfachere Beziehungen, die sich gleichfalls aus (134) ableiten, benutzt, die sog. ULICHschen Näherungen:

## 7.2. Erste ULICHsche Näherung

Man nimmt an  $\sum v_i C_{p(i)} = 0$ . Für diesen Fall kann man in (134) die Standardwerte für die Reaktionsenthalpie und -entropie einsetzen, man benutzt also die Form:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^{0R}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^{0R}}{T}. \quad (137)$$

Für  $T$  ist die Temperatur einzusetzen, für die  $K$  berechnet werden soll.

## 7.3. Zweite ULICHsche Näherung

Man nimmt an, der Ausdruck  $\sum v_i C_{p(i)} = a$  sei über das gesamte Temperaturintervall konstant, die Molwärme sei also temperaturunabhängig. Dann erhält man durch Kombination von (134) mit (135) und (40) den Ausdruck:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^{0R}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^{0R}}{R} + \frac{a}{R} \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right). \quad (138)$$

Der Ausdruck in der Klammer von (138) enthält nur Konstanten und ist in den einschlägigen Lehrbüchern tabelliert angegeben. Im Temperaturbereich bis zu

1600 °K kann der Klammerausdruck auch durch  $(0,0007 T - 0,20)$  ersetzt werden.

*Beispiel:* Es ist die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Reaktion  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  bei 2500 °C aus den angegebenen Daten nach der ersten und zweiten ULICHschen Näherung sowie unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Molwärmern aus den angegebenen thermodynamischen Daten zu berechnen:

	$\Delta H_{298}^0$ [kcal/mol]	$\Delta S_{298}^0$ [Cl/mol]	$C_p$ (bei 298 °K) [cal/mol·grad]	$C_p = a + b \cdot T$ [cal/mol·grad]
$\text{H}_2$	0	31,23	6,90	$6,50 + 0,0009 T$
$\text{O}_2$	0	49,03	7,02	$6,50 + 0,001 T$
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-57,84	45,14	8,00	$8,15 + 0,0005 T$

*Lösung:* Die Standardreaktionsenthalpie beträgt:

$$\Delta H_{298}^{0R} = 2(-57,84) = -114,68 \text{ kcal/mol.}$$

Die Standardreaktionsentropie ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{0R} &= +2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{O}_2}^0 \\ &= 2 \cdot 45,14 - 2 \cdot 31,23 - 49,03 = -21,21 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}. \end{aligned}$$

Einsetzen dieser Werte in (137) ergibt:

Erste ULICHsche Näherung:

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{2 \cdot 57,840}{4,574 \cdot 2773} - \frac{21,21}{4,573} = 9,115 - 4,64 = 4,475 \\ K_p &= 2,8 \cdot 10^4 \text{ atm}^{-1}. \end{aligned}$$

Zweite ULICHsche Näherung:

$$a = \sum \nu_i C_{p(i)} = 2 \cdot 8,00 - 2 \cdot 6,90 - 7,02 = -4,82 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}.$$

Die Berechnung von  $K_p$  erfolgt nun mittels Beziehung (138), da die ersten beiden Glieder in der benutzten Formel identisch mit den für die erste ULICHsche Näherung berechneten sind, brauchen wir jetzt nur noch den dritten Term von (138) zu berechnen und zu  $\lg K_p$  aus der zweiten Näherung hinzuzufügen.

$$\begin{aligned} \frac{a}{2,3 \cdot R} \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) &= -\frac{4,82}{4,574} \left( 2,3 \cdot \lg \frac{2773}{298} + \frac{298}{2773} - 1 \right) \\ &= -1,418. \end{aligned}$$

Mit dem Zwischenergebnis der ersten ULICHschen Näherung erhält man:

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 4,475 - 1,418 = 3,057 \\ K_p &= 1,1 \cdot 10^3 \text{ atm}^{-1}. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Temperaturabhängigkeit der Molwärme erhält man für  $\sum \nu_i C_{p(i)}$ :

$$\sum \nu_i C_{p(i)} = \Delta C_{p(i)} = -3,2 - 0,0018 T.$$

Mit Beziehung (42) ergibt sich für die Reaktionsenthalpie bei 2773 °K:

$$\begin{aligned}\Delta H_{2773}^0 R &= -15680 - 3,2 \cdot (2773 - 298) - \frac{0,0018}{2} (2773^2 - 298^2) \\ &= -130435 \text{ cal/mol.}\end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie bei dieser Temperatur beträgt nach (136):

$$\begin{aligned}\Delta S_{2773}^0 R &= -21,21 - 3,2 \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{2773}{298} - 0,0018 \cdot (2773 - 298) \\ &= -32,80 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}.\end{aligned}$$

Einsetzen dieser hier errechneten Werte in (134) ergibt schließlich

$$\begin{aligned}\lg K_p &= \frac{130435}{4,574 \cdot 2773} - \frac{32,8}{4,574} = 3,11, \\ K_p &= 1,3 \cdot 10^3 \text{ atm}^{-1}.\end{aligned}$$

Ein Vergleich der nach den drei Methoden berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigt, daß die erste ULICHSCHE Näherung für diese Reaktion einen etwa 20fach zu großen Wert liefert. Andererseits erkennt man, daß sich die Ergebnisse der zweiten und dritten Methode nicht wesentlich unterscheiden, d. h., die zweite ULICHSCHE Näherung genügt in den meisten Fällen den Anforderungen, und man kann auf die aufwendige Rechnung über die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen verzichten. Die erste Näherung dagegen kann nur eine sehr grobe Information liefern.

Das Enthalpieglied strebt mit wachsender Temperatur gegen Null. Je nach dem Vorzeichen von Enthalpie- und Entropieglied lassen sich vier Typen von Reaktionen angeben:

1.  $\Delta H^0 > 0$      $\Delta S^0 < 0$
2.  $\Delta H^0 < 0$      $\Delta S^0 > 0$
3.  $\Delta H^0 > 0$      $\Delta S^0 > 0$
4.  $\Delta H^0 < 0$      $\Delta S^0 < 0$

Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, daß  $K \gg 1$  bedeutet, daß das Gleichgewicht sehr weit rechts liegt, andererseits bedeutet  $K \ll 1$ : Das Gleichgewicht liegt fast völlig auf der linken Seite. Danach kann man die vier Typen folgendermaßen charakterisieren: Im Falle 1. liegt das Gleichgewicht immer stark auf der linken Seite, denn  $K$  bleibt bei allen Temperaturen sehr viel kleiner als 1. Das Gegenteil davon ist Typ 2., wo das Gleichgewicht bei allen Temperaturen günstig, also auf der rechten Seite liegt. Bei Typ 3. liegt das Gleichgewicht nur bei hohen Temperaturen günstig, bei Typ 4. dagegen nur bei tiefen Temperaturen. Das ist für die technische Durchführung einer Reaktion nicht sehr günstig, denn bei tiefen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein. Hierbei muß man also mit Katalysatoren arbeiten. Ein Beispiel für den Typ 4. ist die Ammoniakbildungsreaktion, bei der sich mit wachsendem Druck das Gleichgewicht nach rechts verschiebt und die bekanntlich als katalysierte Reaktion durchgeführt wird.

An dieser Stelle erscheint es angebracht, noch etwas über die Bedeutung der freien Reaktionsenthalpie (manchmal auch als maximale Nutzarbeit oder Affinität bezeichnet) zu sagen. Nach der Formulierung (93), die im Abschnitt 6.2. gegeben

wurde, setzt sie sich aus zwei Größen, der Grund- und der Restreaktionsarbeit, zusammen. Mitunter ist es zweckmäßig, (93) in der folgenden Form zu schreiben:

$$\Delta G = RT \cdot \ln \frac{\Pi}{K}. \quad (139)$$

Mit dem Symbol  $\Pi$  sei hier ganz allgemein der Konzentrationsbruch bezeichnet, im Falle von (93) gilt also

$$\Pi = \frac{p_{\text{N}_2}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{N}_2}}.$$

Diese Formel gestattet, die Reaktionsarbeit  $\Delta G$  in einem beliebigen Zustand zu berechnen. Ist  $\Pi = K$ , so ist das Gleichgewicht erreicht, denn das ist das MWG. Ist  $\Pi < K$ , so liegt der Zustand links vom Gleichgewicht, und die Reaktion verläuft freiwillig von links nach rechts, und ist schließlich  $\Pi > K$ , so liegt der Zustand rechts vom Gleichgewicht, und die Reaktion läuft freiwillig von rechts nach links ab.

Da für einen freiwilligen Ablauf der Reaktion von links nach rechts erforderlich ist, daß  $\Delta G$  negativ ist, so erkennt man aus (133), daß  $\Delta G$  um so stärker negativ ist, je negativer die Reaktionsenthalpie und je positiver die Reaktionsentropie ist. Darin stecken zwei allgemeine Naturprinzipien: Jedes System strebt letztlich einem Zustand zu, der eine möglichst geringe Energie hat (vgl. Anordnung der Elektronen im Atom im energetisch niedrigsten Zustand) und eine möglichst hohe Entropie besitzt. Das Zusammenwirken dieser beiden Prinzipien kommt in der Forderung nach einem Minimum der freien Enthalpie im Gleichgewicht zum Ausdruck. Löst man (133) nach  $\Delta H$  auf

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S, \quad (140)$$

so erhält man eine Formulierung des ersten Hauptsatzes.  $\Delta H$  ist ein Maß für die gesamte Energieänderung bei 1 Mol Formelumsatz.  $\Delta G$  ist die Arbeit, die von der Reaktion geleistet werden könnte, wenn sie reversibel abliefe, und  $T \Delta S$  ist die reversible Wärme. Löst man nach  $\Delta S$  auf

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T}, \quad (141)$$

so ist diese Gleichung ein Abbild des zweiten Hauptsatzes.  $\Delta H/T$  ist der Entropiestrom und  $\Delta G/T$  ist die Entropieerzeugung bei 1 Mol Formelumsatz. Damit haben wir für die Größe  $\Delta G$  eine dritte Deutungsmöglichkeit gefunden.  $\Delta G$  ist nicht nur ein Maß für die reversible, isotherme, isobare Nutzarbeit und für die Affinität einer Reaktion, es ist auch ein Maß für die pro Mol Formelumsatz durch Ablauf irreversibler Prozesse erzeugte Entropie.

## C.8. Anwendung des MWG auf Gasreaktionen (Ausbeutebestimmungen)

Weiter oben wurde schon gesagt, daß man aus dem MWG bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstante und der Ausgangszusammensetzung des Reaktionsgemisches die Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches

bestimmen kann. Diese Rechnungen werden hier *Ausbeutebestimmungen* genannt. In der Technik dieser Rechnung sollte sich der Leser Routine erwerben, deswegen sind mehrere Beispiele ausführlich dargestellt. Es werden in diesem Abschnitt nur (homogene und heterogene) Gasreaktionen behandelt, die Lösungsreaktionen folgen später. Zunächst möge nur ein Ausgangsgas existieren, welches im Verlauf der Reaktion dissoziiert. Zu Beginn der Reaktion seien noch keine Endprodukte vorhanden. Dann nennt man den Bruchteil der Ausgangsmolzahl, der bis zu einem bestimmten Augenblick dissoziiert ist, den *Dissoziationsgrad*  $\alpha$  des Gases. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist eine dimensionslose Zahl und liegt immer zwischen 0 und 1. Ist  $\alpha = 0$ , so hat keine Dissoziation stattgefunden, ist  $\alpha = 1$ , so ist das Gas vollständig dissoziiert. Als erstes Beispiel betrachten wir die Reaktion



Zu Beginn seien  $n_0$  Mole  $\text{PCl}_5$  vorhanden. Das MWG lautet, wenn wir sofort die Molbruchteile einführen und  $p_i = x_i \cdot p$  setzen:

$$K = p \frac{x_{\text{PCl}_3} \cdot x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{PCl}_5}}. \quad (143)$$

Man sieht also, daß sich mit wachsendem Druck das Gleichgewicht nach links verschiebt. Wir gehen nun so vor, daß wir in einem Schema zunächst die molare Zusammensetzung im Anfangszustand, dann die molare Zusammensetzung im Zustand mit dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  aufschreiben und dahinter die Summe aller Molzahlen in diesem Zustand:

$\text{PCl}_5$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$	$\sum n_i$	
$n_0$	—	—	$n_0$	Molzahl zu Beginn
$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(1 + \alpha)$	Molzahl der einzelnen Komponenten im Gleichgewicht

Die nächste Zeile enthält die Molbruchteile, die sich nun sofort berechnen lassen:

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}; \quad x_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}; \quad x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Diese Molbruchteile werden nun in (143) eingesetzt. Wir erhalten eine Gleichung zur Berechnung des Gleichgewichtsdissoziationsgrades aus der Gleichgewichtskonstante  $K$ :

$$K = p \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}. \quad (144)$$

Die Anfangsmolzahl  $n_0$  hat sich weggehoben. Die Gleichung ist in unserem Fall besonders leicht nach  $\alpha$  aufzulösen, man erhält

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + p}}. \quad (145)$$

Wir können aus dieser Gleichung für vorgegebene Werte von  $K$  (das ja von  $T$  abhängt)  $\alpha$  berechnen. Wenn  $p = 1$  atm, erhalten wir:

$$K = 10^{-4} \text{ atm} \quad \alpha \simeq 10^{-2}$$

$$K = 10^{-2} \text{ atm} \quad \alpha \simeq 10^{-1}$$

$$K = 1 \text{ atm} \quad \alpha \simeq 0,707$$

$$K = 10^2 \text{ atm} \quad \alpha \simeq 1 - \frac{10^{-2}}{2}$$

$$K = 10^4 \text{ atm} \quad \alpha \simeq 1 - \frac{10^{-4}}{2}$$

Das Ergebnis tragen wir in ein Diagramm (Bild C.20.) ein, indem wir  $\alpha$  gegen  $\lg K$  aufzeichnen. Diese Kurve, obgleich nur für eine spezielle Reaktion berechnet, ist doch typisch für alle Reaktionen:

Zunächst bei sehr kleinem  $K$  allmähliches Zunehmen von  $\alpha$ , dann in der Gegend von  $K = 1$  stärkeres Wachsen von  $\alpha$  und schließlich bei sehr großem  $K$  allmähliches Anschmiegen der Kurve an die Waagerechte  $\alpha = 1$ . Das bedeutet

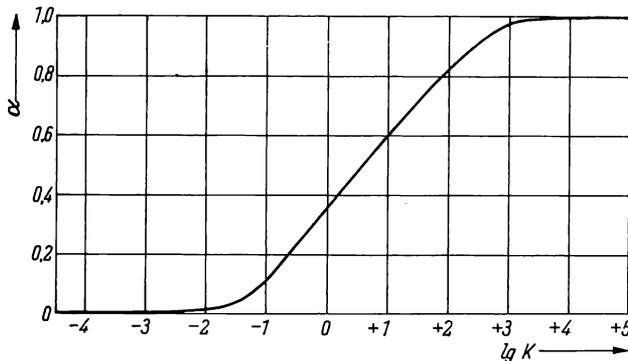


Bild C.20. Darstellung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  als Funktion des Logarithmus der Gleichgewichtskonstante  $K$

praktisch, wenn die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion drei bis vier Zehnerpotenzen unter eins liegt, ist die Ausbeute fast Null, es ist dann der Dissoziationsgrad sehr klein gegen eins. Umgekehrt, wenn die Gleichgewichtskonstante drei bis vier Zehnerpotenzen über eins liegt, dann liegt das Gleichgewicht der Reaktion fast völlig auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, die Reaktion läuft praktisch vollständig bis zum Ende ab.

Bei sehr großen oder sehr kleinen Werten von  $K$  kann man für die Auflösung nach  $\alpha$  vereinfachende Annahmen treffen. Man kann (144) vereinfachen, indem man bei sehr kleinem  $\alpha$  dieses gegenüber eins vernachlässigt, bei einem  $\alpha$  dicht bei eins setzt man (außer in der Kombination  $1 - \alpha$ )  $\alpha = 1$ . Diese Hinweise sind vor allem nötig für verwickeltere Gasreaktionen, bei denen man auf eine Gleichung dritten oder vierten Grades kommen würde. Als weiteres Beispiel betrachten wir das ganz ähnliche Gleichgewicht:



Die Reaktionsgleichung unterscheidet sich vom vorigen Beispiel nur darin, daß die Ausgangsmolekel  $O_2$  in zwei gleiche Atome dissoziiert. Das wirkt sich aber auf die Beziehung zwischen  $\alpha$  und  $K$  aus. Nach unserem Schema erhalten wir

$$K = p \cdot \frac{x_O^2}{x_{O_2}} \quad (147)$$

$O_2$	O	$\sum n_i$
$n_0$	—	$n_0(1 + \alpha)$
$n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$	
$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$	

Das MWG lautet nun

$$K = p \cdot \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad (148)$$

Die Besonderheit ist hier das Auftreten des Faktors 4, den man sich kinetisch erklären kann. Bei der gleichen Gleichgewichtskonstante und dem gleichen  $p$  ist nach (144)  $\alpha$  größer als nach (148). Denn in (146) ist die Rückreaktion gegenüber (142) bevorzugt, da im letzten Fall die richtigen, voneinander verschiedenen Molekeln zusammenstoßen müssen.

Nun betrachten wir eine Reaktion, bei der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung zwei verschiedene Moleküllarten stehen:



Hier wäre es nicht richtig, von einem Dissoziationsgrad zu sprechen. Man führt an dessen Stelle den gleichfalls dimensionslosen Bildungsgrad  $\gamma$  ein. Dieser Begriff ist nur sinnvoll, wenn im Ausgangsgemisch gleiche Molzahlen von  $CO_2$  und  $H_2$  enthalten sind. Wir nehmen wieder an, daß noch keine Endprodukte im Ausgangsgemisch vorkommen. (In einem solchen Falle sprechen wir von einem stöchiometrischen Ausgangsgemisch.) Das MWG lautet:

$$K = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2O}}{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}} \quad (150)$$

Das Gleichgewicht ist nicht druckabhängig, da auf beiden Seiten eine gleiche Gas-molzahl vorhanden ist. Unser Schema sieht jetzt so aus:

$CO_2$	$H_2$	CO	$H_2O$	$\sum n_i$
$n_0$	$n_0$	—	—	$2n_0$
$n_0(1 - \gamma)$	$n_0(1 - \gamma)$	$n_0\gamma$	$n_0\gamma$	
$\frac{1 - \gamma}{2}$	$\frac{1 - \gamma}{2}$	$\frac{\gamma}{2}$	$\frac{\gamma}{2}$	

Ins MWG eingesetzt, erhält man

$$K = \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma)^2}. \quad (151)$$

Wird aus (151) die Wurzel gezogen, so bleibt eine lineare Gleichung für den Bildungsgrad.

Im Fall des Ammoniakgleichgewichtes lautet das MWG nach Einführung der Molenbrüche

$$K = \frac{1}{p^2} \cdot \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}}. \quad (152)$$

Unser Schema liefert:

H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	$\sum n_i$
3n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>	—	
3n <sub>0</sub> (1 - γ)	n <sub>0</sub> (1 - γ)	2n <sub>0</sub> γ	2n <sub>0</sub> (2 + γ)
$\frac{3(1 - \gamma)}{2(2 + \gamma)}$	$\frac{1 - \gamma}{2(2 + \gamma)}$	$\frac{2\gamma}{2 + \gamma}$	

Ins MWG eingesetzt, ergibt sich

$$K = \frac{1}{p^2} \frac{64}{27} \frac{\gamma^2(2 + \gamma)^2}{(1 - \gamma)^4}. \quad (153)$$

Diese Gleichung sieht schon komplizierter aus, zieht man aber auf beiden Seiten wieder die Wurzel, so bleibt eine quadratische Gleichung für γ.

Ist das Ausgangsgemisch nicht stöchiometrisch, so kann man nicht mit α und γ arbeiten. Für das Gleichgewicht kennzeichnend ist jetzt die *Reaktionslaufzahl* λ. λ ist die Anzahl der Mole Formelumsatz im Verlauf der Reaktion vom Anfangsbis zum Gleichgewichtszustand. Es hat die Dimension „Mol“ und gibt ständig an, wieviel Mole Formelumsatz vom Anfangszustand aus stattgefunden haben. Wenn λ zunimmt, so schreitet die Reaktion von links nach rechts fort, nimmt es ab, so ist es umgekehrt. Wir nehmen an, daß bei der Reaktion (149) zu Beginn n<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> und n<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> Mole vorhanden waren. Dann lautet das MWG mit der Reaktionslaufzahl λ:

$$K = \frac{\lambda^2}{(n_{\text{CO}_2}^0 - \lambda)(n_{\text{H}_2}^0 - \lambda)}. \quad (154)$$

Man kann die Frage stellen, in welchem Verhältnis die Ausgangsmolzahlen bei nichtstöchiometrischer Ausgangszusammensetzung stehen müssen, damit sich eine maximale Ausbeute, also eine maximale Reaktionslaufzahl, ergibt. Die Durchführung der Rechnung zeigt, daß das Maximum der Ausbeute gerade bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Ausgangsreaktionsgemisches erreicht wird, sofern wenigstens Ausgangsgemische zum Vergleich herangezogen werden, in denen die Summe der Ausgangsmolzahlen konstant ist. Im Falle der Reaktion (149) erreicht man eine maximale Ausbeute, wenn z. B. das Ausgangsgemisch 5 Mole CO<sub>2</sub> und 5 Mole H<sub>2</sub> enthält. Dagegen ist die Ausbeute geringer, wenn das

Ausgangsgemisch z. B. 4 Mole  $\text{CO}_2$  und 6 Mole  $\text{H}_2$  oder 3 Mole  $\text{CO}_2$  und 7 Mole  $\text{H}_2$  enthält. Die Ausbeute ist jedoch größer als im ersten Beispiel, wenn das Ausgangsgemisch 5 Mole  $\text{CO}_2$  und 6 Mole  $\text{H}_2$  enthält.

### Übungsaufgaben zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtszusammensetzungen

1. Die Dissoziationskonstante des Kohlendioxids in Kohlenmonoxid und Sauerstoff beträgt bei  $1200^\circ\text{K}$   $3,276 \cdot 10^{-16}$  atm. Berechne die Gleichgewichtskonstante, wenn die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion im angegebenen Temperaturbereich  $+135,1$  kcal/mol beträgt;

a. nach Gleichung (125);

b. nach der integrierten Form von (124), wenn die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^{0R}$  über die Temperaturabhängigkeit der Molwärmern berücksichtigt wird.  $C_p(\text{CO}) = C_p(\text{O}_2) = 6,5 + 0,001 T$  [cal/mol·grd],

$$C_p(\text{CO}_2) = 7,70 + 0,0053 T - 0,83 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ [cal/mol·grd];}$$

c. nach der zweiten ULICHschen Näherung (138) aus den folgenden Standardwerten:

	$\Delta H_{298}^0$ [kcal/mol]	$S_{298}^0$ [Cl/mol]	$C_p$ (bei $298^\circ\text{K}$ ) [cal/mol·grd]
$\text{CO}_2$	-94,03	51,09	8,91
$\text{CO}$	-26,39	47,32	6,96
$\text{O}_2$	0	49,03	7,02

2. Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bei  $25^\circ\text{C}$  in der Gasphase aus den folgenden Daten:

	$S_{298}^0$ [Cl/mol]	$\Delta H_{298}^0$ [kcal/mol]
$\text{C}_2\text{H}_4$	52,47	+12,56
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	45,13	-57,84
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	66,4	-56,19

3. Berechne die Gleichgewichtskonstante für den DEACON-Prozeß bei  $400^\circ\text{C}$  und einer Atmosphäre nach der zweiten ULICHschen Näherung! Die Gleichgewichtszusammensetzung soll in Mol-% angegeben werden. Wie ist die Gleichgewichtszusammensetzung bei einem Druck von  $50$  atm?

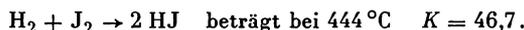
	$\Delta H_{298}^0$ [kcal/mol]	$S_{298}^0$ [Cl/mol]	$C_p$ (bei $298^\circ\text{K}$ ) [cal/mol·grd]
$\text{HCl}$	-21,89	44,66	6,96
$\text{O}_2$	0	49,03	7,02
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-57,85	45,13	8,00
$\text{Cl}_2$	0	53,32	8,07

## 4. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Ein Gemisch aus 20% CO und 80% H<sub>2</sub>O (Massenprozent) wird auf 800 °K erhitzt. Berechne die Gleichgewichtszusammensetzung und die Ausbeute an Wasserstoff aus 1 kg Wasser!

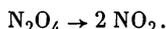
## 5. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Wieviel Mol HJ werden zersetzt, wenn 1 Mol auf 444 °C erhitzt wird, und wie groß ist der Dissoziationsgrad?

6.  $1,518 \cdot 10^{-3}$  Mol Jod nehmen bei 800 °C ein Volumen von 249,3 ml bei einem Druck von 435,6 Torr ein. Berechne die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_c$  für die Dissoziationsreaktion!

7. Bei 49,7 °C und  $p = 261,4$  Torr dissoziiert N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu 63% nach der Gleichung:



Wie groß ist der Dissoziationsgrad bei der gleichen Temperatur unter einem Druck von 93,8 Torr?

8. Unter welchem Druck muß PCl<sub>5</sub> bei 250 °C in ein geschlossenes Gefäß gebracht werden, um sich zu 30% in PCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub> umzuwandeln? Für die Reaktion  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$  beträgt  $K_p = 1,78$  atm bei 250 °C.

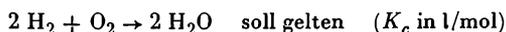
9. Für die Reaktion  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  beträgt bei 27 °C  $\Delta C^{0R} = 2,0$  kcal/mol. Unter welchem Gesamtdruck muß die äquimolare Gasmischung gebracht werden, um eine 40%ige Umwandlung in AB zu ergeben?

10. Die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion  $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{COCl}_{2(g)}$  läßt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$\Delta G^0_R = -24000 + 4 \cdot T \cdot \ln T + 3,5 \cdot T.$$

Berechne den Partialdruck von Chlor im Gleichgewicht mit Phosgen bei 250 °C und einem Gesamtdruck von 1 atm unter Voraussetzung, daß es sich um ein ideales Gas handelt!

11. Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K_c = \frac{24900^\circ\text{K}}{T} - 1,335 \lg T + 9,65 \cdot 10^{-5} T - 1,37 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,08$$

und für die HCl-Bildung nach  $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$

$$\lg K_c = \frac{9586^\circ\text{K}}{T} - 0,44 \lg T + 2,16.$$

Aus diesen Angaben sind die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei 450 °C und 600 °C sowie die Reaktionsenergie und -enthalpie bei  $T = 800^\circ\text{K}$  zu bestimmen.

## C.9. Heterogene Vorgänge

Ein wesentliches Ergebnis der obigen Ableitung des MWG war die Tatsache, daß es für die Anwendung des MWG keine Rolle spielt, ob die Reaktion homogen oder heterogen ist. In den Beispielen im Kap. 2. wurden schon einige spezielle heterogene Reaktionen mitbehandelt, die üblicherweise gar nicht als eigentliche chemische Reaktionen angesprochen werden, sondern allgemeine physikalische Gesetzmäßigkeiten darstellen. Im nächsten Kapitel soll etwas ausführlicher auf solche heterogene Gleichgewichte eingegangen werden.

### 9.1. Phasengleichgewichte

#### 9.1.1. Phasengleichgewichte in Einstoffsystemen

Als Sonderfall derartiger Phasengleichgewichte hatten wir bereits das Dampfdruckgleichgewicht kennengelernt. Von genau der gleichen Art sind das Schmelzgleichgewicht und das Sublimationsgleichgewicht und weitere Umwandlungen zwischen Modifikationen ein und desselben Stoffes, wie z. B. das Gleichgewicht zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel. Das Dampfdruckgleichgewicht konnte durch eine Kurve in der  $p$ - $T$ -Ebene, die Dampfdruckkurve, veranschaulicht werden, die den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdampfdruck und Gleichgewichtstemperatur angibt. Zeichnet man in das gleiche Diagramm die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Schmelzdruck und die Abhängigkeit des Sublimationsdruckes von der Sublimationstemperatur ein, so erhält man das *Zustandsdiagramm* des betrachteten Stoffes. Für die Steigung aller dieser Kurven in der  $p$ - $T$ -Ebene gibt es eine allgemeine thermodynamische Gleichung, die CLAUDIUS/CLAPEYRONSCHE Gleichung, auf deren Ableitung hier verzichtet werden soll. Sie lautet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (155)$$

Darin ist  $L$  die Umwandlungswärme, also gleich der Differenz der molaren Enthalpien beider Zustände, die miteinander im Gleichgewicht stehen, und  $\Delta V$  ist die Differenz der Molvolumina beider Zustände im Gleichgewicht in derselben Reihenfolge wie in  $L$ .  $L/T$  ist die Umwandlungsentropie. Wenn man die Formel auf das Dampfdruckgleichgewicht und das Sublimationsgleichgewicht anwendet, so läßt sich in der Volumendifferenz im Nenner jeweils das Volumen der kondensierten Phase gegenüber dem Volumen der Gasphase vernachlässigen und bei nicht allzu hohen Drücken für das Volumen der Gasphase die Zustandsgleichung idealer Gase einsetzen. Dann erhält man

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (156)$$

Diese Beziehung hat die gleiche Form wie die Beziehung (124), und der Phasenumwandlungsdruck  $p$  hat ja, wie schon früher erläutert, auch die Bedeutung einer Gleichgewichtskonstante. Ebenso wie (124) kann diese Gleichung integriert

werden, und wenn der Dampfdruck bei der Temperatur  $T_1$  den Wert  $p_1$  und bei der Temperatur  $T_2$  den Wert  $p_2$  hat, erhält man:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (157)$$

Damit kann man über Dampfdruckmessungen bei verschiedenen Temperaturen die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen ermitteln oder bei bekannten Umwandlungswärmen die Dampfdrücke bei verschiedenen Temperaturen berechnen, wenn sie für eine Temperatur bekannt sind. Über größere Temperaturintervalle muß auch hier die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie berücksichtigt werden (analog zu (39) bzw. (42)).

Die Dampfdruckkurve läßt sich nicht beliebig weit nach hohen Drücken und Temperaturen weiterführen, denn mit wachsender Temperatur und wachsendem Druck werden die Dichten von Flüssigkeit und Dampf immer ähnlicher, und schließlich gelangt man zu einem Zustand, bei dem Flüssigkeit und Dampf in allen thermodynamischen Eigenschaften, z. B. in der Dichte und damit im Molvolumen, gleich geworden sind. In diesem Zustand sind Flüssigkeit und Dampf nicht mehr zu unterscheiden, die Grenzfläche ist verschwunden und damit auch die Oberflächenspannung 0 geworden. Dieser Zustand heißt der *kritische Zustand*. Die Verdampfungsenthalpie nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei Erreichen des kritischen Zustands gleich Null. Die zugehörige Temperatur ist die kritische Temperatur  $T_k$ , entsprechend  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $\rho_k$ . Der kritische Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß Dampf und Flüssigkeit nicht mehr unterschieden werden können, nicht etwa, wie man oft liest, daß oberhalb dieses Zustands ein Gas (Dampf) nicht mehr zu verflüssigen ist. Die kritische Dichte ist etwa gleich dem dritten Teil der Dichte unter Normalbedingungen, also ungefähr gleich dem 300fachen der Dichte im Dampfzustand. Der Zustand des Stoffes ähnelt im kritischen Zustand mehr dem einer Flüssigkeit als dem eines Dampfes. Als Beispiel seien die kritischen Daten für Wasser angegeben:

$$T_k = 647 \text{ }^\circ\text{K} \quad p_k = 218,5 \text{ atm} \quad V_k = 55,6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \rho_k = 0,324 \text{ g/cm}^3. \quad (158)$$

Wendet man die CLAUSIUS/CLAPEYRONsche Gleichung auf das Schmelzgewicht an, so stehen im Nenner in der Volumendifferenz jetzt zwei Molvolumina kondensierter Phasen. Der Nenner ist also sehr klein und die Steigung der Schmelzdruckkurve sehr groß. Die Schmelzdruckkurve ist praktisch über einen nicht allzu weiten Druckbereich eine vertikale Gerade. Ist das Molvolumen der flüssigen Phase größer als das Molvolumen der festen Phase, so nimmt mit wachsender Temperatur der Schmelzdruck zu. Das ist fast bei allen Stoffen der Fall. Wasser macht eine Ausnahme: Das Molvolumen des Eises ist größer als das Molvolumen des Wassers. (Eisberge schwimmen auf dem Wasser.) Der Schmelzdruck des Eises sinkt also mit wachsender Temperatur, oder die Schmelztemperatur des Eises sinkt mit wachsendem Druck. Der Punkt, in dem im Zustandsdiagramm Schmelzdruckkurve und Dampfdruckkurve zusammentreffen, heißt *Tripelpunkt*, weil in diesem Falle drei Phasen gleichzeitig existieren: Flüssig, fest und gasförmig. In den Tripelpunkt mündet gleichzeitig noch die Sublimationskurve ein, die das Gleichgewicht zwischen fest und dampfförmig beschreibt. Die Sublimationskurve reicht vom Tripelpunkt bis zum absoluten Nullpunkt, in den sie bei  $p = 0$  nach dem NERNST-

schen Wärmesatz mit waagerechter Tangente einmündet. Durch die drei Kurven wird das Zustandsdiagramm in drei Gebiete aufgeteilt, das des Dampfes, der Flüssigkeit und der festen Phase (Bild C.21.). Man erkennt, daß am Tripelpunkt das Gebiet der Flüssigkeit endet. Die feste Phase und die Gasphase dagegen können noch am absoluten Nullpunkt existieren. (In der Nähe des absoluten Nullpunktes hat noch jeder Festkörper einen bestimmten Dampfdruck.) Nur Helium macht eine Ausnahme, Helium hat keinen Tripelpunkt, die flüssige Phase erstreckt sich bis zum absoluten Nullpunkt, und festes Helium ist erst bei Drücken über 20 atm existenzfähig. Für Stoffe, die mehrere feste Modifikationen besitzen, wird das Zustandsdiagramm durch weitere Umwandlungskurven komplizierter. So existieren z. B. bei sehr hohen Drücken noch weitere Eismodifikationen mit den entsprechenden Umwandlungskurven. Bei solchen Stoffen könnte man auch glauben, daß ein Zustand existiert, in dem vier Phasen gleichzeitig vorhanden sind (*Quadrupelpunkt*). Aus allgemeinen thermodynamischen Gründen ist das aber in Einstoffsystemen nicht möglich. Es gilt nämlich das *GIBBSsche Phasengesetz*:

$$F = K + 2 - P. \quad (159)$$

Darin bedeuten  $P$  Zahl der Phasen eines thermodynamischen Systems,  $K$  Zahl der Komponenten, d. h. der verschiedenen Molekülarten,  $F$  Zahl der Freiheiten, d. h. Zahl der intensiven thermodynamischen Variablen, die in dem System frei wählbar sind.

Als Beispiel betrachten wir ein Einstoffsystem. Da ist  $K = 1$ . Existiert nur eine Phase, so ist nach (159)  $F = 2$ . Es sind Druck und Temperatur einer reinen Flüssigkeit, eines reinen Gases oder eines reinen Festkörpers frei wählbar. Koexistieren zwei Phasen, so ist  $F = 1$ . Wenn z. B. der Dampfdruck vorgegeben wird, so ist nach der Dampfdruckformel die Siedetemperatur festgelegt. Existieren gleichzeitig drei Phasen (Tripelpunkt), so ist die Zahl der Freiheiten 0. Der Tripelpunkt eines Stoffes ist durch Druck- und Temperaturänderung nicht zu verschieben, sondern liegt ein für allemal fest. In einem Quadrupelpunkt wäre die Zahl der Freiheiten  $-1$ , ein Quadrupelpunkt ist also nicht möglich. Im System des Schwefels existiert also kein Zustand, in dem gleichzeitig rhombischer, monokliner, flüssiger Schwefel und Schwefeldampf anwesend ist. Ein Quadrupelpunkt ist erst in einem Zweistoffsystem möglich.

Besondere Beachtung verdient der Fall, daß in einem Mehrstoffsystem eine oder mehrere Homogenreaktionen ablaufen können. Dann fordert das Phasen-

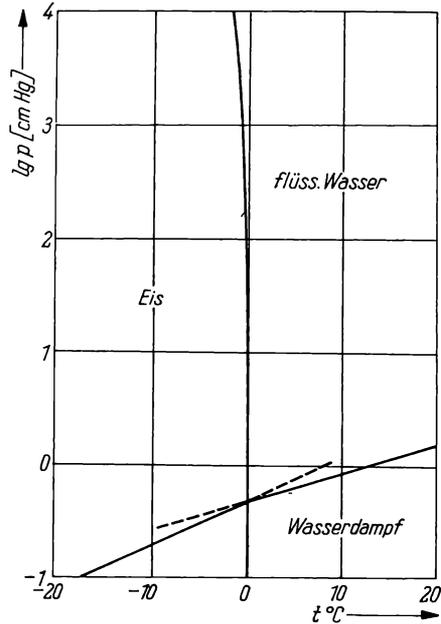


Bild C.21. Zustandsdiagramm des Wassers  
(entnommen aus: R. HAVEMANN, Einführung in die chemische Thermodynamik, Berlin 1957)

gesetz, daß in (159) für  $K$  die Zahl der vorhandenen Molekülarten minus Zahl der unabhängigen Homogenreaktionen eingesetzt wird. Man nennt diese Zahl dann oft „Zahl der unabhängigen Bestandteile“ eines thermodynamischen Systems. Wie nützlich diese Festsetzung ist, zeigt sich im Wassersystem. Bekanntlich ist Wasser assoziiert, es kommt also nicht nur  $H_2O$  vor, sondern auch etwa  $(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_4$  und  $(H_2O)_8$ . Die Zahl der unabhängigen Bestandteile im Wasser ist aber auf jeden Fall eins. Liegen noch  $(H_2O)_2$  Molekeln vor, so haben wir eine Reaktionsgleichung



Zwei Molekülarten, verbunden durch eine Reaktionsgleichung, ergeben einen unabhängigen Bestandteil, entsprechend auch bei dem Vorliegen höherer Assoziate. Dieser eine Bestandteil ist unabhängig davon, wieviel Assoziationsgleichgewichte der Art (160) vorliegen. Auf den Beweis des Phasengesetzes verzichten wir.

### 9.1.2. Gleichgewicht zwischen Lösung und reiner Phase des Lösungsmittels

Ein Fall wurde schon unter 6.3.5. behandelt: Die Dampfdruckerniedrigung einer Lösung gegenüber dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur (s. S. 246). Es war vorausgesetzt worden, daß aus der

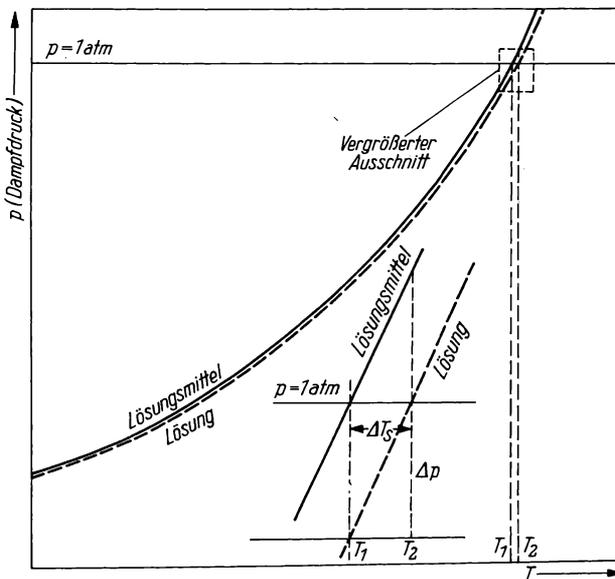


Bild C.22.  
Siedepunkterhöhung und Dampfdruckerniedrigung  
Quelle: vgl. Bild C.21.

Lösung nur das reine Lösungsmittel in den Dampfraum übergehen soll. In diesem Abschnitt wollen wir durchweg ideal verdünnte Lösungen voraussetzen, so daß die osmotischen und Aktivitätskoeffizienten unberücksichtigt bleiben können. Tragen wir in das Zustandsdiagramm eines reinen Stoffes die Dampfdruckerniedrigung in jedem Punkt der Dampfdruckkurve ein, so erhalten wir die Dampfdruckkurve der Lösung bestimmter Konzentration (Bild C.22.). Man

erkennt sofort, daß die Dampfdruckerniedrigung bei konstanter Temperatur eine Siedepunkterhöhung bei konstantem Druck nach sich zieht. Das Verhältnis  $\Delta p/\Delta T$  ist etwa gleich der Steigung der neuen Dampfdruckkurve, man kann es näherungsweise durch die Steigung der Dampfdruckkurve der reinen Flüssigkeit ersetzen. Wenn man  $\Delta p$  nach dem ersten RAOULTSchen Gesetz (112a) einsetzt, erhält man mit (156)  $\Delta T$  zu

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L_{vd}} x_2. \quad (161)$$

Die Siedepunkterhöhung ist also dem Molenbruch des Gelösten proportional. Der Proportionalitätsfaktor hängt nur von den Eigenschaften des reinen Lösungsmittels ab. Man formt meist (161) noch so um, daß die Molalität  $c_k$  des Gelösten auftritt, und erhält

$$\Delta T = c_k E_e. \quad (162)$$

Die Konstante  $E_e$  heißt molare Siedepunkterhöhung oder *ebullioskopische Konstante*. Wenn man die Dampfdruckkurve der Lösung bis zum Tripelpunkt verlängert, so schneidet sie die Sublimationskurve im Tripelpunkt der Lösung. Die Sublimationskurve der Lösung ist gleich der Sublimationskurve des reinen Lösungsmittels, wenn wir weiter voraussetzen, daß bei Abkühlung aus der Lösung auch nur das reine Lösungsmittel ausfrieren soll. Die Schmelzdruckkurve der Lösung erhalten wir, wenn wir vom Tripelpunkt der Lösung aus nach oben etwa parallel der Schmelzdruckkurve des reinen Lösungsmittels gehen. Wegen der CLAUDIUS/CLAPEYRONschen Gleichung ist die Schmelzdruckkurve der Lösung auch eine praktisch senkrechte Gerade. Man erkennt sofort, daß der Gefrierpunkt der Lösung niedriger liegt als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bei demselben Druck. Ganz ähnlich wie oben kann man die Formel für die Gefrierpunkterniedrigung  $\Delta T$  ableiten, wenn man noch berücksichtigt, daß die Sublimationswärme  $L_{su}$  gleich der Summe aus Schmelzwärme  $L_{schm}$  und Verdampfungswärme  $L_{vd}$  ist. Auch hier führt man zweckmäßigerweise wieder die Molalität ein und erhält

$$\Delta T = \frac{RT}{L_{schm}} x_2 = c_k \cdot E_k. \quad (163)$$

Die hier auftretende Konstante  $E_k$ , die ebenfalls nur von den Eigenschaften des reinen Lösungsmittels abhängig ist, heißt molare Gefrierpunkterniedrigung oder *kryoskopische Konstante*. Die beiden Gleichungen (162) und (163) werden als 2. RAOULTSches Gesetz bezeichnet. Aus (162) und (163) folgt, daß die Siedepunkterhöhung bzw. Gefrierpunkterniedrigung nur von der Molalität, d. h. von der gelösten Molzahl, also von der Zahl der gelösten Teilchen abhängt und nicht von der Art der gelösten Teilchen. Solche Eigenschaften (wie z. B. auch das Molvolumen idealer Gase), die nur von der Zahl und nicht der Art der Molekeln abhängen, heißen kolligative Eigenschaften. Man kann sie zur Molmassenbestimmung verwenden. Bei der Gefrierpunkterniedrigung kennt man z. B. durch die Einwaage die Zahl der gelösten Gramm. Durch den Effekt erhält man mit der kryoskopischen Konstante die Zahl der gelösten Mole, der Quotient beider liefert die gesuchte Molmasse. Aber auch Dissoziationsgrade und Assoziationsgrade lassen sich durch Messung der Gefrierpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung bestimmen. In diesem

Fall sind die rechten Seiten von (162) bzw. (163) noch mit der durch Beziehung (123) gegebenen VANT·HOFFSchen Konstante  $i$  zu multiplizieren. Die Gefrierpunkt-erniedrigung ist bei einer Kochsalzlösung etwa doppelt so groß wie bei einer Rohrzuckerlösung der gleichen Konzentration. Bei der praktischen Durchführung wird die Methode der Messung mit der Gefrierpunkt-erniedrigung vorgezogen, weil sich hier  $\Delta T$  leichter messen läßt und weil im allgemeinen die kryoskopische Konstante größer ist als die ebullioskopische Konstante für dasselbe Lösungsmittel. Sie beträgt z. B. für das Lösungsmittel Kampfer 40 grad·kg/mol.

*Beispiel:* Wie groß ist die Molmasse von Dinitrobenzol, wenn bei der Auflösung von 1,00 g desselben in 50 g Benzol der Siedepunkt des Benzols um 0,30 °C steigt. Die ebullioskopische Konstante für Benzol beträgt  $E_e = 2,53$  grad/mol.

*Lösung:* Nach der Definition der Kilogrammolarität (48) kann man für (162) auch schreiben:

$$\Delta T = E_e \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} \quad (164)$$

Es folgt:

$$M_2 = E_e \frac{m_2 \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_1} = 2,53 \frac{1,00 \cdot 1000}{0,30 \cdot 50,0} = 170 \text{ g/mol.}$$

Ein vierter Effekt, der zu dieser Gruppe gehört, ist der *osmotische Druck*. Wir betrachten eine sog. PFEFFERSche Zelle. Das ist ein Rohr, mit einer Lösung gefüllt und unten mit einer semipermeablen Membran verschlossen, die Membran soll nur für das Lösungsmittel, nicht für das Gelöste durchlässig sein. Dieses Rohr taucht in das reine Lösungsmittel (Bild C.23.). Dieser Ausgangszustand ist noch kein Gleichgewichtszustand. Ein Gleichgewicht kann nur bezüglich des Lösungsmittels eintreten, da nur das Lösungsmittel ungehindert durch die Membran hindurchtreten kann. Gleichgewicht herrscht, wenn das chemische Potential des reinen Lösungsmittels gleich dem chemischen Potential des Lösungsmittels in der Lösung ist. Diese beiden Größen können aber offensichtlich nicht gleich werden, da das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung noch das Restpotential  $RT \cdot \ln x_1$  enthält und also kleiner ist als das chemische Potential des reinen Lösungsmittels.

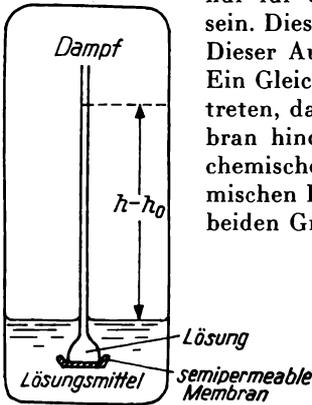


Bild C.23. Osmotischer Versuch

Quelle: vgl. Bild C.21.

Der Triebkraft, bedingt durch die Differenz der chemischen Potentiale, folgend, tritt Lösungsmittel durch die Membran in das Rohr ein.<sup>1)</sup> Dadurch wird der Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung  $x_1$  größer und nähert sich mehr dem Wert + 1, kann ihn aber nie erreichen, da ja, auch wenn noch so viel Lösungsmittel durch die Membran tritt, immer noch die Anfangsmenge des Gelösten vorhanden ist. Damit überhaupt chemisches Gleichgewicht eintreten kann, müssen die Standardpotentiale so geändert werden, daß das Standardpotential des Lösungsmittels in der Lösung größer wird, so daß das Restpotential kompensiert werden

<sup>1)</sup> Anschaulich kann man sich das Eindringen des Lösungsmittels in die Zelle als Diffusion in einem Konzentrationsgefälle vorstellen.

kann. Das Standardpotential hängt von Druck und Temperatur ab. Durch das dauernde Einfließen von Lösungsmittel in die Lösung steigt der Wasserspiegel allmählich, und der Druck in der Lösung wird um einen hydrostatischen Überdruck  $\pi$  größer als der Druck im reinen Lösungsmittel. Bei Druckzunahme nimmt das chemische Standardpotential nach (88) zu. Gleichgewicht herrscht dann, wenn der Überdruck eine solche Größe erreicht hat, daß die chemischen Potentiale des reinen Lösungsmittels und des Lösungsmittels in der Lösung gleich geworden sind.

Nach der vorstehenden Erläuterung lautet demnach die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für das Gleichgewicht zwischen dem Lösungsmittel mit dem chemischen Potential  $\mu_1^0(T, p_0)$  und der Lösung mit dem chemischen Potential  $\mu_1^0(T, p) + RT \cdot \ln x_1$ :

$$\mu_1^0(T, p_0) = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1.$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials der Lösung auf Grund des hydrostatischen Überdrucks  $\pi$  ergibt sich nach (88):

$$\begin{aligned} \mu_1^0(T, p) &= \mu_1^0(T, p_0) + \int_{p_0}^{p_0 + \pi} V_1 dp \\ &= \mu_1^0(T, p_0) + V_1 \pi. \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die obige Gleichgewichtsbedingung ein, so erhält man:

$$V_1 \pi = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2). \quad (165a)$$

Der Molenbruch des gelösten Stoffes  $x_2$  ist sehr viel kleiner als eins, man kann daher bei der Entwicklung von  $\ln(1 - x_2)$  in eine Reihe die höheren Glieder vernachlässigen und erhält  $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ .

Aus (165a) folgt dann:

$$V_1 \pi = RT x_2. \quad (165b)$$

Da für die verdünnte Lösung gilt  $n_1 \geq n_2$ , können wir schreiben:

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}.$$

Setzt man diesen Ausdruck in (165b) ein und berücksichtigt, daß  $n_1$  multipliziert mit  $V_1$  etwa 1000 ml ergibt, so folgt

$$\pi = c \cdot R \cdot T. \quad (165c)$$

Diese Gleichung heißt VAN'T HOFFSche Gleichung. In ihr kommt die Konzentration der Lösung (die Gleichgewichtskonzentration!) in mol/l vor. Der osmotische Druck ist also auch der gelösten Molzahl, d. h. der gelösten Teilchenzahl, proportional; er gehört zu den kolligativen Effekten. Wenn man in (165c) statt  $c$  schreibt  $n/v$ , so nimmt (165c) die Form der Zustandsgleichung idealer Gase an, wenn man den osmotischen Druck als Gasdruck  $p$  deutet. Man kann also sagen: Der osmotische Druck ist der Druck, den die gelösten Teilchen ausüben würden, wenn sie den ihnen zur Verfügung stehenden Raum als ideales Gas erfüllen würden. Sie

erfüllen aber den ihnen zur Verfügung stehenden Raum nicht als ideales Gas und unterliegen insbesondere den Kraftwirkungen der sie umgebenden Lösungsmittelmolekeln. Von dieser Deutung rührt eine weitverbreitete falsche Vorstellung vom osmotischen Druck her, in der er als Partialdruck der gelösten Teilchen aufgefaßt wird. Diese Vorstellung herrschte vor allem in der Anfangszeit der Entwicklung der chemischen Thermodynamik vor und wurde z. B. benutzt, um die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials in ideal verdünnten Lösungen herzuleiten. Damals wurde der Begriff des osmotischen Druckes und seine Bedeutung für die chemische Thermodynamik überschätzt, indem er für ein Grundphänomen der Thermodynamik der Lösungen angesehen wurde. Wir wissen heute, daß er das nicht ist. Der osmotische Druck kann ebenfalls zur Molmassenbestimmung verwendet werden. Nach (165c) wäre der osmotische Druck einer einmolaren Rohrzuckerlösung bei 25 °C etwa 24 atm. Der hydrostatische Überdruck würde einer Wassersäule von 240 m Höhe entsprechen. (Bei einer einmolaren Kochsalzlösung wäre der osmotische Druck 48 atm.) Der zu messende Effekt bei der Molmassenbestimmung mit Hilfe des osmotischen Druckes ist also wesentlich größer als bei der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung. Man kann mit den Konzentrationen wesentlich mehr heruntergehen.

Die Sättigungskonzentrationen verschiedener Lösungen, in g/l angegeben, liegen oft in ähnlichen Größenordnungen. Deshalb sind die entsprechenden molaren Konzentrationen um so niedriger, je größer die Molmasse des gelösten Stoffes ist. Da man mit Hilfe des osmotischen Druckes die Molmassen in sehr verdünnten Lösungen bestimmen kann, eignet sich dieses Verfahren also besonders zur Molmassebestimmung von hochmolekularen Stoffen. Das hat den weiteren Vorteil, daß die Herstellung einer geeigneten Membran um so weniger problematisch wird, je mehr sich die Größe der gelösten Molekel und der Lösungsmittelmolekel unterscheiden.

### 9.1.3. Gleichgewicht zwischen Lösung und reiner Phase des gelösten Stoffes bzw. zwischen zwei Lösungen

Die hierher gehörenden Fälle, nämlich Gaslöslichkeit (HENRY-DALTONSches Gesetz), Löslichkeit fester Stoffe, NERNSTscher Verteilungssatz und Druckabhängigkeit des Dampfdruckes, wurden schon früher (s. 6.3.) behandelt und sollen hier nicht noch einmal besprochen werden.

#### 9.1.3.1. Dampfdruck- und Siedediagramme

Bisher wurden nur Gesetzmäßigkeiten behandelt, die sich auf stark verdünnte Lösungen bezogen. Jetzt soll ganz kurz auf die Mischungen eingegangen werden, bei denen man sich vorstellen kann, daß zwei Flüssigkeiten in jedem Mischungsverhältnis gemischt werden können. Die Variablen, die dabei eine Rolle spielen, sind außer Druck und Temperatur die Zusammensetzung der Mischung, die wir hier als Molenbruch  $x_1$  der Komponente 1 angeben wollen (der Molenbruch  $x_2$  der Komponente 2 ist  $1 - x_1$ ). Die graphische Darstellung des Zusammenhanges aller drei Variablen macht Schwierigkeiten, da wir in der Ebene durch eine Kurve nur den Zusammenhang zwischen zwei Variablen wiedergeben können. Man hat drei Möglichkeiten. Einmal zeichnet man bei konstantem  $x_1$  ein  $p$ - $T$ -Diagramm, wie es hier schon in Bild C.22. verwendet wurde. Um aber die Abhängigkeit von der

Zusammensetzung besser hervortreten zu lassen, kann man ein  $p$ - $x_1$ -Diagramm für eine konstante Temperatur  $T$  zeichnen. Derartige Diagramme heißen *Dampfdruckdiagramme*. Eine letzte Möglichkeit ist schließlich, ein  $T$ - $x_1$ -Diagramm für einen konstanten Druck  $p$  zu zeichnen, der im allgemeinen der Atmosphärendruck ist. Diese Diagramme sind die wichtigsten und am meisten verwendeten und heißen *Siedediagramme*. Wir wollen zunächst die *idealen flüssigen Mischungen* betrachten. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß das erste RAOULTSche Gesetz durch den gesamten Konzentrationsbereich hindurch gilt. Es soll hier in der Form verwendet werden:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1. \quad (166)$$

Darin ist  $p_1$  der Partialdruck der Komponente 1,  $p_1^0$  der Druck der reinen Komponente 1. Ganz analog dazu gilt für die Komponente 2:

$$\frac{p_2}{p_2^0} = x_2. \quad (167)$$

Man macht sich leicht klar, daß jede dieser beiden Gleichungen für stark verdünnte Lösungen in die früher verwendete Form des ersten RAOULTSchen Gesetzes

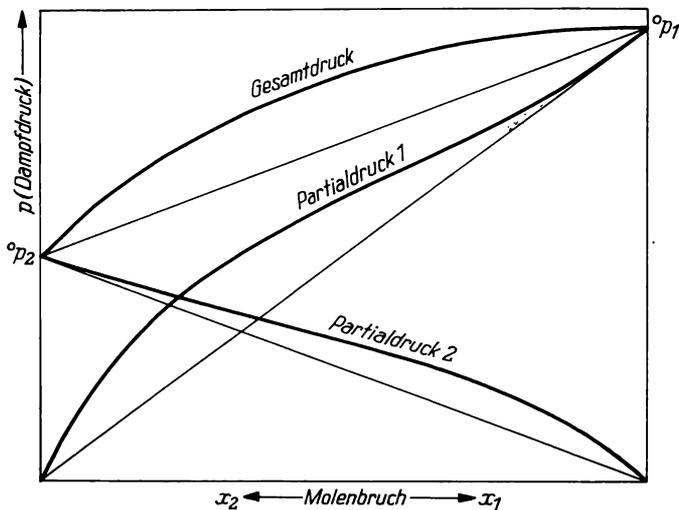


Bild C.24. Dampfdruckkurve einer idealen (dünne Linie) und einer realen (dicke Linie) Mischung bei positiver Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz  
(Quelle: vgl. Bild C.21.)

übergeht.  $x_1$  und  $x_2$  sind die Molenbrüche in der Lösung. Im Falle einer nicht-idealen Mischung bleiben die Gleichungen richtig, wenn man die Molenbrüche durch die Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$  ersetzt. Aus (166) und (167) folgt, daß man Geraden erhält, wenn man die Partialdrücke gegen die Molenbrüche aufträgt. Die Dampfphase über der flüssigen Mischung wird im allgemeinen nicht dieselbe

Zusammensetzung haben wie die Mischung. Wir kennzeichnen die Zusammensetzung des Dampfes durch die Molenbrüche  $x'_1$  und  $x'_2$ . Die Zusammensetzung des Dampfes erhält man, wenn man  $p = p_1 + p_2$  setzt (die Gesamtdruckkurve ist ebenfalls eine Gerade und in Bild C.24. eingezeichnet). Es ist nach dem DALTONSchen Gesetz der Partialdruck eines Gases in einer Gasmischung gleich dem Molenbruch multipliziert mit dem Gesamtdruck. Das ergibt die beiden Gleichungen:

$$p_1 = x'_1 p, \quad p_2 = x'_2 p. \quad (168)$$

Mit  $p = p_1 + p_2$  und Einsetzen der Partialdrücke nach (166) und (167) folgt:

$$x'_1 = \frac{x_1 p_1^0}{x_1(p_1^0 - p_2^0) + p_2^0}. \quad (169)$$

Dadurch wird die Zusammensetzung der Dampfphase durch die Zusammensetzung der Mischung ausgedrückt. Dieser Zusammenhang ist jetzt nicht linear. Deutet man in Bild C.24. den Molenbruch auf der Abszissenachse als Molenbruch der Dampfphase, so ergibt sich die in Bild C.24. eingezeichnete gekrümmte Kurve.

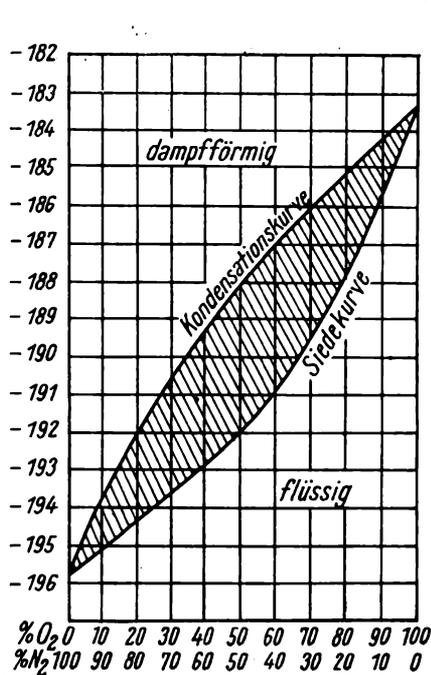


Bild C.25. Siedediagramm der Mischungen O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>

(Quelle: vgl. Bild C.21.)

Man erkennt aus (169), daß  $x'_1$  nur dann mit  $x_1$  zusammenfällt, wenn  $p_1^0$  und  $p_2^0$  übereinstimmen. Wenn das nicht der Fall ist, ist die Komponente mit dem größeren Dampfdruck der reinen Phase in der Dampfphase angereichert. Man kann aus dem Diagramm Bild C.24. die Zusammensetzung der flüssigen Phase ablesen, wenn man die Zusammensetzung der Dampfphase kennt. Günstiger ist jedoch eine andere Darstellung, denn im Dampfdruckdiagramm interessieren die Partialdruckkurven praktisch wenig. Das Wesentliche sind die beiden Kurven, die den Gesamtdruck als Funktion von  $x_1$  und  $x'_1$  angeben. Man kann sich nun vorstellen, daß solche Dampfdruckdiagramme für eine Reihe verschiedener, dicht beieinander liegender Temperaturen aufgenommen werden. Aus allen diesen Dampfdruckdiagrammen kann man für einen festen Druck  $p$  die jeweilige Siedetemperatur entnehmen und so das Siedediagramm zeichnen (Bild C.25.). Man erhält wieder zwei Kurven, die auch bei idealen Mischungen gekrümmt sind (beim

Dampfdruckdiagramm ist bei idealen Mischungen nur die Kurve, die die Zusammensetzung des Dampfes angibt, gekrümmt). Die beiden Kurven im Siedediagramm heißen *Siedekurve* und *Kondensationskurve* (oder *Taukurve*). Die

Siedekurve gibt die Zusammensetzung der Dampfphase, die Kondensationskurve die Zusammensetzung der flüssigen Mischung an. Die Fläche oberhalb der Siedekurve ist das Zustandsgebiet des Dampfes, die Fläche unterhalb der Kondensationskurve ist das Zustandsgebiet der flüssigen Mischung, die Zustände in dem zwischen beiden Kurven liegenden Gebiet existieren nicht als einheitliche Phase. Unter diesen Bedingungen zerfällt das System in zwei Phasen, eine Dampf- und eine flüssige Phase. Solche Zweiphasengebiete werden im allgemeinen schraffiert. Wenn wir etwa vom Zustand 1 der flüssigen Mischung ausgehen und bis zu einer Temperatur erwärmen, die dem Zustand 2 entspricht, so ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes im Zustand 2 an den Endpunkten der durch 2 gelegten waagerechten Strecke abzulesen, und zwar ist das Mengenverhältnis von Flüssigkeit und Dampf in einem Zustand im Zweiphasengebiet etwa umgekehrt proportional den Streckenabschnitten, durch die die waagerechte Strecke von 2 geteilt wird (*Hebelgesetz der Phasenbeziehungen*). In unserem Falle liegt der Punkt 2 näher an der Kondensationskurve, also überwiegt die Menge der Flüssigkeit. Bei realen Mischungen sind im Siedediagramm im Prinzip ebenfalls die beiden Kurven vorhanden, aber sie können mannigfaltige Formen annehmen. Es kommen z. B. Siedediagramme vor, wo die Siede- und Kondensationskurve ein gemeinsames Maximum oder Minimum haben. Dort berühren sich beide Kurven mit gemeinsamer waagerechter Tangente. Ein solcher Zustand heißt *azeotroper Punkt*.

Die Siedediagramme spielen vor allem für die Verfahren der Flüssigkeitstrennung durch Destillation und Rektifikation eine Rolle. Wie das vor sich geht, kann man sich ungefähr an Bild C.25. klarmachen. Man erwärmt ein vorgegebenes Gemisch etwas über die Temperatur der Kondensationskurve, nimmt den Dampf weg, es bleibt jetzt eine Flüssigkeit zurück, die stärker an der Komponente 1 angereichert ist. So verfährt man immer wieder und gelangt schließlich zu einer Mischung mit größerem Gehalt an Komponente 1. Bis zur reinen Komponente 1 kann man allerdings auf diese Weise nicht gelangen. Wenn man bis zum Punkt 3 gekommen ist, ist auch der letzte Tropfen flüssiger Mischung verschwunden. Weitere Einzelheiten über die Technik der Destillation und Rektifikation, die für den Chemiker von großer Bedeutung ist und über die eine umfangreiche Literatur existiert, sollen hier nicht angegeben werden.

Es gibt auch Flüssigkeitspaare, die nicht in allen Konzentrationsverhältnissen mischbar sind. In einem mittleren Konzentrationsbereich zerfällt das System in zwei flüssige Phasen, von denen die eine an der Komponente 1, die andere an der Komponente 2 angereichert ist. Es handelt sich um ein System mit *Mischungslücke*. Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen hängt von der Temperatur ab. Bei einer gewissen hohen Temperatur verschwindet die Mischungslücke (*oberer kritischer Lösungspunkt*). Der obere kritische Lösungspunkt tritt auf, wenn die Mischung nicht vorher verdampft. Ebenso kann, wenn die Mischung nicht vorher erstarrt, ein *unterer kritischer Lösungspunkt* auftreten. Das ist eine tiefe Temperatur, bei der die Mischungslücke ebenfalls verschwindet,

### 9.1.3.2. Schmelzdiagramme

Auch das Gleichgewicht feste Mischung — flüssige Schmelze läßt sich durch ein Diagramm beschreiben. Am gebräuchlichsten ist hier das Schmelzdiagramm, in dem bei konstantem Druck die Temperatur gegen den Molenbruch einer

Komponente der binären Mischung aufgetragen ist. In Bild C.26. ist das Schmelzdiagramm des Systems Wasser— $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufgezeichnet. Der Molenbruch  $x_1$  ist der Molenbruch des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Links befinden sich die verdünnten Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser. Wenn die Temperatur erniedrigt wird, erstarrt die Lösung, und zwar bei einer niedrigeren Temperatur als das reine Wasser (Gefrierpunktserniedrigung). Wegen des zweiten RAOULTSchen Gesetzes ist der Beginn der Erstarrungskurve etwa gerade, später krümmt sich die Kurve etwas. Dasselbe beobachtet man, wenn man von reinem Salmiak ausgeht und immer mehr Wasser als Gelöstes hinzufügt. Auch hier findet eine monotone Gefrierpunktserniedrigung statt. Die

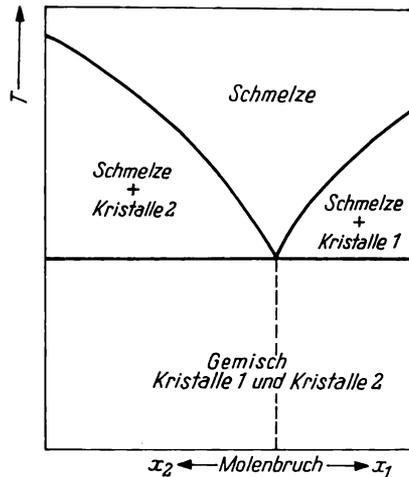


Bild C.26. System ohne Mischkristalle  
(Quelle: vgl. Bild C.21.)

beiden Kurven treffen sich schließlich in einem Knickpunkt, den man als *eutektischen Punkt* bezeichnet. Die feste Phase heißt in diesem Punkt Eutektikum, die Schmelze eutektische Schmelze. Es ist zu beachten, daß bei diesem Beispiel beim Erstarren der wäßrigen Salmiaklösung reines Salmiak ausfriert, entsprechend bei der Lösung von Wasser in Salmiakschmelze reines Wasser auskristallisiert. Das eutektische Gemisch ist eine feste Mischung von Eis- und Salmiakkristallen, also keine einheitliche Phase. Bei anderen Zweiphasensystemen kann es durchaus vorkommen, daß sich Mischkristalle und Legierungen, also einheitliche Phasen, bilden. Die Gebiete in Bild C.26. stellen einmal die einheitliche Phase der Schmelze dar, die drei anderen Gebiete müssen schraffiert werden, da es sich um keine einheitlichen Phasen mehr handelt. Gebiet 2 ist Eis + Schmelze, Gebiet 3 festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + Schmelze, Gebiet 4 Eis + festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Als Anwendungsbeispiel für das GIBBSsche Phasengesetz sei die Frage erörtert, ob der eutektische Punkt vom Druck abhängt. Es liegt ein Zweikomponentensystem vor, im eutektischen Punkt sind vier Phasen vorhanden: festes Eis, festes Salmiak, Schmelze und Gasphase. Die Gasphase muß auf jeden Fall mitgezählt werden. Das würde nach dem GIBBSschen Phasengesetz die Freiheit 0 geben. Danach dürfte also der eutektische Punkt nicht vom Druck abhängen, was aber der Erfahrung widerspricht.

Das GIBBSsche Phasengesetz muß sorgfältiger angewandt werden. Es sind in Wirklichkeit drei Fälle zu unterscheiden:

1. Der Druck des Systems ist der zu der Temperatur gehörige Gleichgewichtsdruck. Dann ist der Druck sowieso vorgegeben, und das oben abgeleitete Ergebnis stimmt.
2. Der Druck ist größer als der Gleichgewichtsdruck. Die Dampfphase besteht nur aus den Dämpfen von Wasser und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dann verschwindet durch den Überdruck die Dampfphase völlig, da die Dämpfe in der Schmelze kondensieren. Es sind also nur drei Phasen vorhanden, und damit besitzt das System die Freiheit 1. Bei Druckerhöhung verschiebt sich also die Lage des eutektischen Punktes.
3. In der Dampfphase ist noch ein Neutralgas vorhanden, z. B. Luft. Dann sind drei Komponenten statt früher zwei vorhanden, und das Phasengesetz gibt ebenfalls die Freiheit 1.

Man erkennt an diesem Beispiel, daß die korrekte Anwendung des Phasengesetzes manchmal mühsam sein kann. Außerdem zeigt sich, daß es ein exaktes thermodynamisches Gesetz ist, das immer gültig ist, und keine „Regel“, wie man manchmal infolge unkorrekter Übersetzung aus dem Englischen liest.

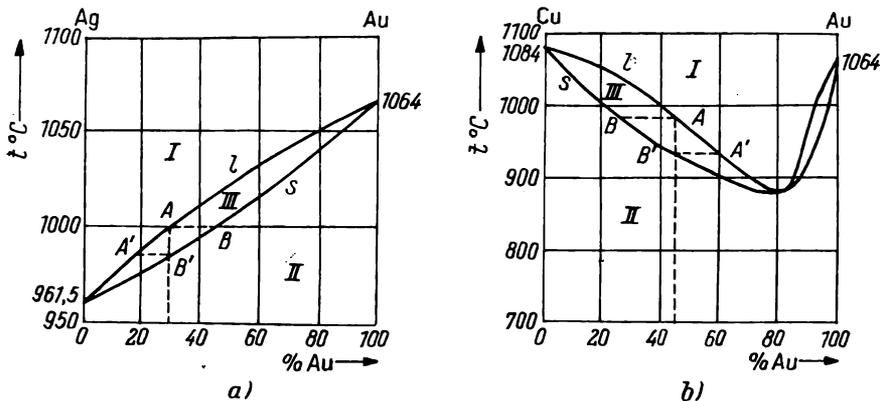


Bild C.27. Phasendiagramm des Systems Ag—Au (a) und des Systems Cu—Au (b). Bereich der homogenen Schmelze (I); Bereich der homogenen festen Phase (II); Koexistenzbereich der flüssigen und der festen Phase (III)

(entnommen aus: R. BRDIČKA, Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin 1967)

Das war nur ein Typ eines Schmelzdiagrammes. Es sind noch viele andere Möglichkeiten vorhanden, die hier nicht näher besprochen werden sollen. Nur ein Fall sei noch kurz erwähnt, der in gewissem Sinne das Gegenstück zu dem eben behandelten Fall darstellt. Es sei jetzt bei jedem Mischungsverhältnis Mischkristall- bzw. Legierungsbildung möglich. Das ist z. B. der Fall beim System Silber/Gold. Das Schmelzdiagramm ist in Bild C.27. wiedergegeben. Es ähnelt in gewisser Weise dem Siedediagramm. Die obere Kurve heißt *Liquiduskurve*, die untere Kurve *Soliduskurve*. Beide Kurven begrenzen ein Zweiphasengebiet. Unterhalb der Soliduskurve ist das Gebiet der festen Mischkristalle, oberhalb der Liquiduskurve das Gebiet der Schmelze. Weitere Typen von Schmelzdiagrammen kommen dadurch zustande, daß bei einer bestimmten Konzentration in der festen

Phase und in der Schmelze Verbindungsbildung eintritt. Weiter kann es vorkommen, daß nur bis zu bestimmten Konzentrationen Legierungsbildung vorliegt, im übrigen aber verläuft das Schmelzdiagramm wie in Bild C.26. Weitere Einzelheiten findet man in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes nennt man *thermische Analyse*. Man geht im allgemeinen so vor, daß man bei verschiedenen Zusammensetzungen *Abkühlungskurven* der Schmelzen aufnimmt, indem man die Temperatur der Schmelze als Funktion der Zeit wiedergibt. Findet Auskristallisation eines Teils der Schmelze statt, oder erstarrt die Schmelze als Ganzes, so macht sich das in Knickpunkten bzw. Haltepunkten der Abkühlungskurven bemerkbar. Bei Haltepunkten bleibt die Temperatur über eine gewisse Zeit hinweg konstant.

Bisher wurden nur Systeme aus zwei Komponenten, *binäre Systeme*, behandelt. Eine große Rolle für viele Untersuchungen von flüssigen Mischungen und festen

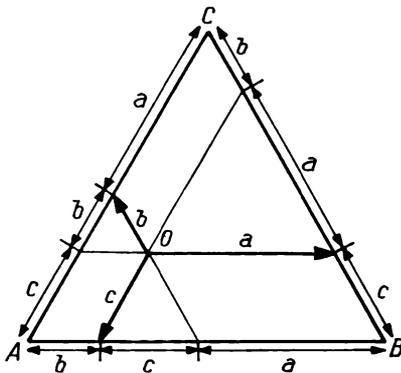


Bild C.28. Dreieckskoordinaten

Mischphasen spielen auch die Systeme aus drei Komponenten, die *ternären Systeme*. Bei ihnen erhöht sich die Zahl der Variablen auf 4, nämlich Druck, Temperatur und zwei unabhängige Molenbrüche. Um einen Zustand des Systems in der Ebene graphisch darstellen zu können, verwendet man *Dreiecksdiagramme* (Bild C.28.). Die Grundform ist ein gleichseitiges Dreieck. Nach einem elementaren geometrischen Satz ist die Summe der Längen der Seitenparallelen von einem festen Punkt in dem Dreieck nach den Seiten konstant. Sie kann durch geeignete Maßstabswahl 1 gesetzt werden, und die Strecken können als Molenbrüche der drei Komponenten gedeutet werden. Durch die Punkte im Innern des

Dreiecks werden so beliebige Zusammensetzungen des ternären Systems wiedergegeben. Die Punkte der drei Begrenzungsseiten stellen jeweils die binären Systeme aus zwei von den drei Komponenten dar, und die Eckpunkte charakterisieren die reinen Komponenten. Man zeichnet das Diagramm im allgemeinen für konstanten Druck und kann nun die Zustände verschiedener Temperatur durch die Isothermenschar darstellen. Auch besondere Zustände, wie Mischungslücken, eutektische und azeotrope Punkte, lassen sich als Kurven oder als Punkte auftragen. — Bei den *quaternären Systemen* aus vier Komponenten sind die Schwierigkeiten der graphischen Darstellung so groß, daß von ihnen bisher nur ganz wenig untersucht wurden.

#### Übungsaufgaben zum Gebiet der heterogenen Gleichgewichte (Kap. C.9.)

1. Ein Kohlenwasserstoff vom Typ  $H(CH_2)_nH$  wird in Äthylenbromid (Gefrierpunkt bei  $+10,00^\circ C$ ) aufgelöst. Eine Lösung, die 0,81 g des Kohlenwasserstoffs in 190 g Äthylenbromid enthält, gefriert bei  $9,47^\circ C$ . Berechne den Wert von  $n$ !
2. Das Proteinalbumin hat eine Molmasse von 69000 g/mol. Berechne den osmotischen Druck einer Lösung, die 2 g pro 100 ml wäßriger Lösung enthält für  $25^\circ C$  a. in Torr und b. in mm Wassersäule!

3. Eine bestimmte Menge einer Substanz (in Gramm) bewirkt, wenn sie in 100 g Benzol aufgelöst wird, eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,28 °C. Löst man die gleiche Masse der Substanz in 100 g Wasser auf, so beträgt die Gefrierpunktserniedrigung 1,395 °C. Wenn die Substanz im Benzol völlig undissoziiert und im Wasser völlig dissoziiert vorliegt, in wieviel Ionen zerfällt dann eine Molekel dieser Substanz bei der Auflösung in Wasser? Die ebullioskopische Konstante beträgt 1,86 grad/mol für Wasser und 5,12 grad/mol für Benzol.
4. 68,4 g Zucker ( $M = 342$  g/mol) werden in 1000 g Wasser gelöst. Berechne *a.* den Dampfdruck bei 20 °C, *b.* den osmotischen Druck bei 20 °C, *c.* den Gefrierpunkt und *d.* den Siedepunkt der Lösung! Die Dichte der Lösung betrage bei 20 °C 1,024 g/ml. Der Dampfdruck des Wassers bei 20 °C beträgt 17,363 Torr, die Verdampfungswärme 539 cal/g beim Siedepunkt und die Schmelzwärme 79,6 cal/g beim Gefrierpunkt.
5. Eine wäßrige Maltoselösung hat bei 25 °C einen Dampfdruck von 23,476 Torr, reines Wasser hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 23,756 Torr. Berechne den osmotischen Druck der Lösung!
6. 10,6 g einer alkoholischen Lösung enthalten 0,401 g Salicylsäure. Die Lösung siedet um 0,337 °C höher als reiner Äthylalkohol. Berechne danach die Molmasse der Salicylsäure!
7. Eine wäßrige Rohrzuckerlösung gefriert bei  $-0,989$  °C. Reines Wasser hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 4,255 Torr. Welchen Dampfdruck hat die Lösung?  

$$E_k = 1,86 \frac{\text{grad} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}.$$
8. Bestimme die prozentuale Zusammensetzung und die Molmasse eines Kohlenwasserstoffs aus folgenden Daten:  
 Aus 0,2 g des Stoffes entstehen 0,687 g CO<sub>2</sub> und 0,1125 g H<sub>2</sub>O. Der Gefrierpunkt einer Lösung von 0,0925 g des Stoffes in 10 g Benzol liegt um 0,354 Grad tiefer als der des reinen Benzols.  $E_k = 5,12 \frac{\text{grad} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$  für Benzol.
9. Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 20 °C 17,54 Torr, der Dampfdruck einer Lösung der gleichen Temperatur 17,22 Torr. Bestimme den osmotischen Druck der Lösung bei 40 °C, wenn ihre Dichte bei dieser Temperatur 1,01 g/ml und die Molmasse des gelösten Stoffes 60 g/mol beträgt.
10. Bei 30 °C beträgt der Dampfdruck des Benzols 120,2 Torr, der des Toluols 36,7 Torr. Das System kann als ideal angesehen werden. Man trage die Partialdrücke des Benzols und die des Toluols sowie den Gesamtdruck des Systems gegen die Zusammensetzung (in Molenbrüchen) auf. Aus dem Diagramm bestimme man den Dampfdruck über einem Gemisch mit 30 Mol-% Benzol. Bestimme ferner die Partialdrücke und den Gesamtdruck über einer Mischung von je 100 g dieser Stoffe!
11. Bei 50 °C mögen die Dampfdrücke der Stoffe A und B 350 bzw. 760 Torr sein. Unter Annahme einer idealen Mischung berechne man die Zusammensetzung des Dampfes, der im Gleichgewicht mit einer Mischung von 0,5 Mol A und 0,7 Mol B steht.

## C.10. Elektrolytgleichgewichte

Die Elektrolytlösungen werden eingeteilt in Lösungen von *starken Elektrolyten* und von *schwachen Elektrolyten*. Starke Elektrolyte sind immer praktisch vollständig dissoziiert. Schwache Elektrolyte sind dagegen nur zu einem kleinen Bruchteil dissoziiert. Auf die Dissoziation der schwachen Elektrolyte, von denen hier vorwiegend gesprochen werden soll, läßt sich das MWG anwenden. Starke

Elektrolyte sind die meisten anorganischen Säuren und Laugen sowie praktisch alle Salze. Schwache Elektrolyte sind vor allem organische Säuren. Aber auch die Dissoziation von  $\text{HSO}_4^-$  und von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ist als schwach, die von  $\text{HPO}_4^{2-}$  sogar als sehr schwach zu bezeichnen (s. D.I.4.4.). Wir betrachten die Dissoziation der schwachen Essigsäure. Das MWG lautet:

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (170)$$

Ganz ähnlich wie bei Gasreaktionen lassen sich die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen, Acetat-Ionen und der nichtdissoziierten Essigsäure durch die Bruttokonzentration  $c$  und den Dissoziationsgrad  $\alpha$  ausdrücken. Der Molenbruch des Wassers liegt praktisch so dicht bei 1, daß er wie früher schon gleich 1 gesetzt wird. Es ist dann:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= c\alpha, \\ c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= c\alpha, \\ c_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= c(1 - \alpha). \end{aligned}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (170) ein, so erhält man

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (171)$$

Diese Gleichung verknüpft den Dissoziationsgrad mit der Bruttokonzentration der Essigsäure. Sie läßt sich leicht nach  $\alpha$  auflösen, da sie eine quadratische Gleichung ist. Sie heißt *OSTWALDSches Verdünnungsgesetz*. Die Auflösung nach  $\alpha$  ist jedoch im allgemeinen gar nicht nötig. Man kann drei Fälle unterscheiden:

$$\begin{aligned} c &\gg K, \\ c &\approx K, \\ c &\ll K. \end{aligned}$$

Da  $K$  im allgemeinen bei schwachen Elektrolyten sehr klein ist (für Essigsäure ist es etwa  $10^{-5}$  mol/l), liegt meistens der erste Fall vor. Dann ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  sehr klein, und man kann in (171) im Nenner  $\alpha$  weglassen.  $\alpha$  ergibt sich dann nach:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}. \quad (172)$$

Im dritten Fall liegt  $\alpha$  sehr dicht bei 1. Man kann näherungsweise das  $\alpha$  im Zähler gleich 1 setzen und erhält

$$\alpha \approx 1 - \frac{c}{K}. \quad (173)$$

Nur im zweiten Falle muß man die quadratische Gleichung wirklich lösen. (171) gilt im Prinzip für alle schwachen Elektrolyte, soweit nur ein Wasserstoff-Ion bzw. ein Hydroxid-Ion abdissoziiert wird. Die Dissoziationskonstanten der

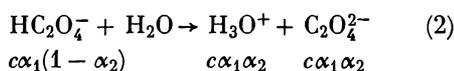
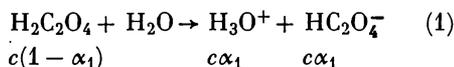
schwachen Elektrolyte variieren über viele Zehnerpotenzen. Man führt zur größeren Bequemlichkeit den negativen dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante als  $pK$ -Wert ein ( $pK = -\lg K_D$ ). Der  $pK$ -Wert von Essigsäure wäre danach etwa 5. Der  $pK$ -Wert von Wasser ist 14, denn die Dissoziationskonstante beträgt  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  (122). Neben dem  $pK$ -Wert spielt in der Chemie der  $pH$ -Wert eine große Rolle. Der  $pH$ -Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen-Aktivität ( $pH = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ).

Jetzt sei die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  betrachtet. Die beiden Wasserstoff-Ionen dissoziieren stufenweise, wobei verschiedene Konstanten auftreten. Das MWG ist also zweimal anzuwenden:

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}, \quad (174)$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}. \quad (175)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Ionen in ihrem Zusammenhang mit der Bruttokonzentration und den beiden Dissoziationsgraden entnimmt man am besten folgendem Schema:



Setzt man diese Ausdrücke in (174) und (175) ein (dabei ist zu berücksichtigen, daß für die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen die Summe der Konzentrationen aus der ersten und der zweiten Dissoziationsstufe einzusetzen ist), so erhält man:

$$\frac{K_1}{c} = \frac{\alpha_1(1 + \alpha_2) \alpha_1(1 - \alpha_2)}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_1^2(1 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1}. \quad (176)$$

$$\frac{K_2}{c} = \frac{\alpha_1(1 + \alpha_2) \alpha_1\alpha_2}{\alpha_1(1 - \alpha_2)} = \frac{(1 + \alpha_2) \alpha_2}{1 - \alpha_2}. \quad (177)$$

Diese Formeln sind zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Sie sind ohne weitere Vernachlässigungen wohl kaum mehr aufzulösen, aber man kann auch hier zu Vernachlässigungen kommen, wenn man sich vorstellt, daß immer einer der folgenden Fälle vorliegen muß:

$$\begin{aligned} c &\gg K_1 \\ c &\approx K_1 \\ K_2 &\ll c \ll K_1 \\ c &\approx K_2 \\ c &\ll K_2 \end{aligned}$$

Diese Aufteilung setzt voraus, daß  $K_2 \ll K_1$  ist. Die beiden Dissoziationskonstanten unterscheiden sich aber normalerweise um mehrere Zehnerpotenzen. Bei Oxalsäure ist z. B. bei 25 °C  $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  und  $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Nur

der erste der fünf Fälle soll behandelt werden. Es ist leicht einzusehen, daß die Dissoziationsgrade entweder sehr klein sind oder in der Nähe von 1 liegen. Dann kann eine der Vernachlässigungen, wie sie oben verwendet wurden, durchgeführt werden. Im Fall 1 ist  $\alpha_1 \ll 1$  und auch  $\alpha_2 \ll 1$ . Dann erhält man

$$\frac{K_1}{c} \approx \alpha_1^2, \quad \frac{K_2}{c} \approx \alpha_1 \alpha_2. \quad (178)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich sofort  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  berechnen. In ähnlicher Weise lassen sich noch höherbasige Säuren behandeln. Man führe zur Übung die Rechnung für  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch sowie für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz dreimal aufzuschreiben, bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einmal für die zweite Dissoziationsstufe. Es ergibt sich aber nicht (171).

Es soll nun der Fall behandelt werden, daß zwei schwache Säuren bzw. zwei schwache Basen gemischt werden. Vor der Mischung lauten die beiden Ausdrücke für das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz:

$$K_1 = \frac{c_1 \alpha_1^2}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{c_2 \alpha_2^2}{1 - \alpha_2}. \quad (179)$$

Werden die beiden Lösungen gemischt, so daß das Gesamtvolumen konstant bleibt, so muß jetzt in die Gleichung für den Dissoziationsgrad jeweils die Summe der Wasserstoffionenkonzentrationen eingesetzt werden. Dadurch werden sich im allgemeinen die Dissoziationsgrade zu  $\beta_1$  und  $\beta_2$  ändern. Die beiden Gleichungen lauten nun

$$K_1 = \frac{(c_1 \beta_1 + c_2 \beta_2) \beta_1}{1 - \beta_1}, \quad K_2 = \frac{(c_1 \beta_2 + c_2 \beta_2) \beta_2}{1 - \beta_2}. \quad (180)$$

Aus den vier Gleichungen (179) und (180) sollen nun  $\beta_1$  und  $\beta_2$  durch  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ausgedrückt werden. Die Rechnung wird vereinfacht, wenn wir annehmen, daß die Konzentrationen in beiden Fällen gegen die Dissoziationskonstanten groß sind. Dann werden die Dissoziationsgrade sehr klein und können gegen 1 vernachlässigt werden. Dividiert man die beiden Gleichungen (180) durch einander, so ergibt sich

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{K_1}{K_2}. \quad (181)$$

Setzt man die entsprechenden  $K$ -Werte in (179) und (180) einander gleich, verwendet (181) und löst nach  $\beta$  auf, so erhält man schließlich:

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{\sqrt{1 + \frac{c_2 K_2}{c_1 K_1}}}, \quad (182)$$

$$\beta_2 = \frac{\alpha_2}{\sqrt{1 + \frac{c_1 K_1}{c_2 K_2}}}. \quad (183)$$

Man erkennt, daß die Dissoziationsgrade durch die Mischung herabgedrückt werden, und zwar der Dissoziationsgrad des Elektrolyten mit der kleineren Dis-

soziationskonstante am meisten. Wenn wir jetzt annehmen, daß einer der beiden Elektrolyte ein starker ist, so tritt an Stelle von (179) und (180)

$$K = \frac{c_2 \alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (184)$$

$$K = \frac{(c_1 + c_2 \beta) \beta}{1 - \beta}. \quad (185)$$

(Es wurde vorausgesetzt, daß  $c_1$  und  $c_2$  etwa in der gleichen Größenordnung liegen.) Man erhält nun mit den oben angegebenen Vernachlässigungen

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c_2}}; \quad \beta = \frac{K}{c_1} \quad (186)$$

und erkennt, daß auch hier der Dissoziationsgrad herabgesetzt wird ( $K$  ist im allgemeinen  $\ll 1$ ).

Auf die Wichtigkeit des pH-Begriffes war schon oben hingewiesen worden. In diesem Abschnitt soll der pH-Wert nur als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration aufgefaßt werden, d. h., es soll vom Aktivitätskoeffizienten zunächst abgesehen werden. Danach ist der pH-Wert von 1 N Salzsäure 0, der pH-Wert von 1/10 N Salzsäure 1 und von 10 N Salzsäure -1. Die Wasserstoffionenkonzentration hängt mit der Hydroxidionenkonzentration derart zusammen, daß ihr Produkt bei 25 °C gleich  $10^{-14}$  mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup> ist. Daraus folgt, daß der pH-Wert von 1 N Natronlauge 14 ist, von 1/10 N Natronlauge 13 und von 10 N Natronlauge 15. Eine Lösung, deren pH-Wert bei 25 °C 7 ist, heißt *neutral*, ist der pH-Wert kleiner als 7, so ist die Lösung *sauer*, eine Lösung mit pH-Wert größer als 7 heißt *alkalisch*. Liegt der pH-Wert dicht bei 7, so ist die Lösung *schwach sauer* oder *schwach alkalisch*. Nur in diesem Bereich hat eigentlich der pH-Begriff seine Bedeutung. Im stark sauren oder stark alkalischen Bereich macht sich der Aktivitätskoeffizient bemerkbar, und in diesem Bereich verliert der pH-Begriff seine Bedeutung. Mischt man einen schwachen Elektrolyten, z. B. Essigsäure, mit einem seiner Salze, z. B. Natriumacetat, so nimmt der pH-Wert zu. Ein Teil der Wasserstoff-Ionen vereinigt sich mit den Acetat-Ionen des Natriumacetats zu nichtdissoziierter Essigsäure (Natriumacetat ist ein starker Elektrolyt). Man nennt diese Erscheinung *Protolyse* (s. D.I.4.4.) und den Bruchteil des Natriumacetats, der zu nichtdissoziierter Essigsäure wird, den Protolysegrad  $\gamma$ . Protolyse ist das Zusammenwirken des Dissoziationsgleichgewichtes eines schwachen Elektrolyten mit dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers. Es soll jetzt der Protolysegrad und der pH-Wert der protolysierten Lösung berechnet werden. Bei solchen und ähnlichen Aufgaben mit schwachen Elektrolyten empfiehlt sich ein systematisches Verfahren; man stellt so viele Gleichungen auf, wie unbekannte Konzentrationen vorkommen, versucht die Gleichungen gegebenenfalls zu vereinfachen, und löst sie dann. Es lassen sich im allgemeinen drei Gruppen von Gleichungen aufstellen:

1. *Die Gleichgewichtsbedingungen.* Das MWG wird so oft hingeschrieben wie schwache Elektrolyte vorkommen.
2. *Die Einwaagebedingungen.* Sie geben an, wie die vorgegebene Lösung hergestellt worden ist.

3. Die *Elektroneutralitätsbedingung*. Das ist stets nur eine Gleichung. Die Summe der positiven Ladungen in der Lösung muß gleich der Summe der negativen Ladungen in der Lösung sein.

Die Kräfte, die nach dem COULOMBSchen Gesetz die Ionen in der Lösung aufeinander ausüben, sind nämlich so groß, daß praktisch niemals eine Ladungstrennung in einer Lösung eintreten kann. Das ist ein Grundgesetz, das bei allen elektrochemischen Prozessen beachtet werden muß. Man kann sich seine Berechtigung durch folgendes Zahlenbeispiel klarmachen. Ein Mol NaCl (58,5 g) werde in ein Mol  $\text{Na}^+$  und ein Mol  $\text{Cl}^-$  getrennt und beide Mole an die Erdpole gebracht. Durch die Erdachse sei ein Schacht gegraben. Die positiven und die negativen Ionen üben jetzt eine Kraft von  $513 \cdot 10^5$  kp aufeinander aus. Das COULOMBSche Gesetz lautet:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_1 e_2}{r^2}. \quad (187)$$

Darin bedeuten  $e_1$  und  $e_2$  die Ladungen (gemessen in Coulomb),  $r$  den Abstand beider Ladungen,  $\epsilon_0$  ist ein Maßstabsfaktor. Es gilt

$$\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-11} \left[ \frac{\text{Coul}}{\text{Volt} \cdot \text{m}} \right] \quad (188)$$

Wenn man alle Größen in den genannten Maßeinheiten einsetzt, erhält man die Kraft in Newton ( $1 \text{ N} = 0,102 \text{ kp}$ ). (187) gilt nur, wenn sich zwischen den beiden Ladungen ein Vakuum oder Luft befindet. Befindet sich aber dazwischen irgend-ein Nichtleiter wie z. B. Wasser, so wird die Kraft geringer. In (187) muß noch im Nenner der Faktor  $\epsilon$  eingesetzt werden.  $\epsilon$  ist die *Dielektrizitätskonstante*.  $\epsilon$  ist stets größer als 1, für Wasser von Zimmertemperatur ist  $\epsilon$  etwa 80. Um nun die Gleichungen zur Berechnung der Protolyse aufzustellen, müssen zunächst die beiden MWG für die Dissoziation des Wassers und der Essigsäure aufgeschrieben werden:

$$K_W = c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (189)$$

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (190)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise sei im folgenden für die Konzentration der Hydronium-Ionen stets  $x$  geschrieben. Die Einwaagebedingung ist nur eine einzige Gleichung. Es wurde Natriumacetat der Konzentration  $c$  aufgelöst, das teils in Form von Acetat-Ionen, teils in Form von nichtdissoziierter Essigsäure in der Lösung vorhanden ist. Also gilt

$$c = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}}. \quad (191)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung schließlich lautet

$$x + c = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{OH}^-}. \quad (192)$$

(191) ist automatisch erfüllt, wenn der Protolysegrad  $\gamma$  eingeführt wird, wenn man also setzt:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \gamma c, \quad c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = (1 - \gamma) c. \quad (193)$$

Die drei Gleichungen (189), (190), (191) lassen sich durch Elimination von  $c_{\text{OH}^-}$  auf zwei Gleichungen für die beiden Unbekannten  $x$  und  $\gamma$  reduzieren. Eine der

beiden Unbekannten läßt sich noch eliminieren, so daß schließlich eine Gleichung, allerdings dritten Grades, übrigbleibt. Damit läßt sich nur schlecht rechnen, deshalb soll jetzt das Problem etwas vereinfacht werden. Es soll nur der Fall schwacher Protolyse betrachtet werden. Schwache Protolyse soll bedeuten, die Protolyse ist nicht zu stark und auch nicht zu schwach. Nicht zu stark, so daß der Protolysegrad als sehr klein gegen eins vorausgesetzt werden kann, nicht zu schwach, so daß doch eine merkliche Verschiebung des pH-Wertes eintritt, daß also die Wasserstoffionenkonzentration gegen die Hydroxidionenkonzentration vernachlässigt werden kann. Mit diesen beiden Voraussetzungen erhält man schließlich

$$x = \sqrt{\frac{K_W \cdot K}{c}}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{K_W}{K \cdot c}}. \quad (194)$$

Die beiden Formeln (194) wurden unter der Voraussetzung abgeleitet, daß  $\gamma \ll 1$  sein sollte und  $x^2 \ll K_W$ . Diese beiden Voraussetzungen sind, wie man sich anhand von (194) sofort überzeugt, nur erfüllt, wenn gilt:

$$\begin{aligned} c &\gg K, \\ c &\gg \frac{K}{K_W}. \end{aligned} \quad (195)$$

Auch für andere Fälle, die nicht den genannten Voraussetzungen entsprechen, lassen sich leicht Näherungsformeln finden. Es soll noch der Fall betrachtet werden, daß die Lösung eines Salzes aus schwacher Säure und schwacher Base vorliegt, z. B. Ammoniumacetat. Hier liegt eine doppelte Protolyse vor. Das Ammonium-Ion bildet mit den Hydroxid-Ionen  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und das Acetat-Ion bildet mit den Wasserstoff-Ionen undissoziierte Essigsäure. Die genaue Durchrechnung soll hier nicht durchgeführt werden. Es zeigt sich, daß der Protolysegrad nicht mehr als sehr klein gegen eins angenommen werden kann. Es findet eine Verschiebung des pH-Wertes statt. Die Wasserstoffionenkonzentration  $x$  einer Lösung der Konzentration  $c$  ist

$$x = \sqrt{\frac{K_W K_S}{K_B}}. \quad (196)$$

Darin bedeuten  $K_S$  die Dissoziationskonstante der Essigsäure und  $K_B$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks. Im Falle des Natriumacetats liegen beide zufälligerweise in der gleichen Größenordnung etwa  $10^{-5}$  mol/l vor. In diesem Falle tritt also keine wesentliche Verschiebung des pH-Wertes ein. Bemerkenswert ist, daß hier die Verschiebung des pH-Wertes in erster Näherung nicht von der Salzkonzentration abhängt.

Als nächstes soll der Fall der Pufferlösungen behandelt werden. Pufferlösungen sind Lösungen, die bei Zugabe geringer Säure- oder Basenmengen den pH-Wert nur sehr wenig ändern. Solche Lösungen sind für viele analytische und technische Zwecke von großer Bedeutung, weil sehr oft ein konstanter pH-Wert für die Bedingungen des jeweiligen Prozesses eingehalten werden muß. Auch die Flüssigkeiten in lebenden Organismen sind meist gepuffert, da auch die biologischen Reaktionen bei bestimmtem pH-Wert ablaufen müssen. Eine Pufferlösung besteht im einfachsten Fall aus einer schwachen Säure und ihrem Salz, z. B. Essigsäure und Natriumacetat. Kommen weitere Wasserstoff-Ionen hinzu, so werden sie

von den Acetat-Ionen abgefangen und bilden mit ihnen undissoziierte Essigsäure. Die Pufferwirkung hört natürlich auf, wenn alle freien Acetat-Ionen verbraucht sind. Diese Möglichkeit soll jetzt etwas genauer durchgerechnet werden. Wir nehmen an, die Konzentration der Essigsäure sei  $c_0$  und die Konzentration des Natriumacetats  $c$ . Die Konzentration der später zuzugebenden Säure, z. B. HCl, sei  $c_S$ . Unsere Aufgabe besteht jetzt darin, den  $pH$ -Wert der Mischung aus Säure und Salz und Störsäure als Funktion der drei Konzentrationen zu berechnen. Wir setzen dazu wieder die drei Typen von Gleichungen an. An Gleichgewichtsbedingungen kommt hier nur das MWG der Essigsäure in Betracht. Von der Wasserdissoziation wollen wir ganz absehen, der  $pH$ -Wert der Lösung soll weit genug vom  $pH = 7$  (Neutralpunkt) entfernt sein, so daß wir von der Protolyse absehen können. Das MWG lautet:

$$K = \frac{x \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (197)$$

Die Einwaagebedingung besagt, daß die Acetat-Ionen, die in der Lösung vorhanden sind, nur von der Essigsäure und dem Natriumacetat herrühren können.

$$c + c_0 = c_{HA} + c_{A^-} \quad (198)$$

In der Elektroneutralitätsbedingung schließlich wird die Konzentration der Hydroxid-Ionen auf Grund des oben Ausgeführten weggelassen:

$$x + c_{Na^+} = c_{Cl^-} + c_{A^-}; \quad c_{Na^+} \approx c, \quad c_{Cl^-} \approx c_S \quad (199)$$

(198) und (199) werden nun in (197) eingesetzt und liefern eine Bestimmungsgleichung für die unbekannte Wasserstoffionenkonzentration  $x$ :

$$K = \frac{x(x + c - c_S)}{c_0 + c_S - x} \quad (200)$$

Das ist eine quadratische Gleichung, deren direkte Auflösung aber zu keinem unmittelbaren Nutzen führen würde. Wir wollen lieber einige Sonderfälle betrachten:

1.  $c_S = 0, c = 0, x \ll c_0$

$$x \approx \sqrt{K c_0} \quad (201)$$

2.  $c = 0$

Der Bruch in (200) muß klein sein, da  $K$  sehr klein ist (etwa  $10^{-5}$ ). Das kann sein, wenn der zweite Faktor des Zählers sehr klein ist. Es muß also näherungsweise gelten

$$x \approx c_S \quad (202)$$

Das bedeutet, wenn man zu Essigsäure ein paar Tropfen Salzsäure gibt, so wird der  $pH$ -Wert praktisch ausschließlich durch die Wasserstoff-Ionen der Salzsäure bestimmt. Die Dissoziation der Essigsäure wird fast völlig zurückgedrängt.

3.  $c_S = 0$

Das ist der eigentliche Pufferfall. Man kann jetzt in (200) in der Klammer im Zähler und im Nenner das  $x$  vernachlässigen. Daraus ergibt sich

$$K \approx \frac{xc}{c_0} \quad (203)$$

Aus (203) folgt

$$x \approx K \frac{c_0}{c} \quad (204)$$

bzw.

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c}{c_0}. \quad (205)$$

Gleichung (205) heißt die Puffergleichung von HENDERSON und HASSELBACH.

4.  $c_S < c$

Hier läßt sich wieder in der Klammer im Zähler und im Nenner das  $x$  vernachlässigen. Löst man nach dem bleibenden  $x$  auf, so erhält man

$$x = K \frac{c_0 + c_S}{c - c_S}. \quad (206)$$

Der Vergleich von (206) mit (203) muß die Wirksamkeit des Puffers erweisen. Wir setzen für ein Zahlenbeispiel  $c = c_0 = 0,1$ ,  $c_S = 0,01$ ,  $K = 10^{-5}$  mol/l. Dann erhalten wir für die nichtgepufferte Lösung  $\text{pH} = 5$  und für die gepufferte Lösung  $\text{pH} = 4,9$ .

Der Fall  $c_S > c$  interessiert nicht weiter, da hier die Pufferwirkung aufhört, denn die Acetat-Ionen des Natriumacetats werden durch die Wasserstoff-Ionen der Störsäure völlig aufgebraucht. Man definiert in diesem Zusammenhang eine *Pufferkapazität*  $P$  durch

$$P = - \frac{d c_S}{d \text{pH}}. \quad (207)$$

In unserem Falle ist sie

$$P = 2,3 \frac{(c - c_S)(c_0 + c_S)}{(c_0 + c)}. \quad (208)$$

Diese Formel wurde nicht aus der Näherungsformel (206) hergeleitet, sondern aus der genauen Formel. Die Pufferkapazität gibt an, wieviel Säure man zugeben muß, damit sich der  $\text{pH}$ -Wert um 1 ändert. Die Pufferwirkung ist um so besser, je größer  $P$  ist. Man erkennt aus (208), daß bei gegebenem  $c_S$  die Größe ein Maximum hat, wenn  $c = c_0$  ist. Die Pufferwirkung des Acetatpuffers ist also am besten, wenn Essigsäure und Natriumacetat zu gleichen molaren Mengen gemischt sind.  $P$  nimmt mit wachsendem  $c_S$  ab.

Nun soll die Pufferwirkung bei Basenzusatz besprochen werden. Anstelle von (200) erhält man, wenn  $c_B$  die Konzentration der Störbase bezeichnet:

$$K = \frac{x(x + c + c_B)}{c_0 - c_B - x}. \quad (209)$$

Das  $c_S$  der damaligen Gleichung ist durch  $c_B$  ersetzt worden. An (209) kann man dieselbe Diskussion anschließen wie an (200).  $c_0$  ist wieder die Konzentration des schwachen Elektrolyten, hier im Beispiel der Essigsäure,  $x$  ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen und  $c_B$  die Konzentration der Störbase, im Beispiel etwa Natronlauge. Wenn man zu Essigsäure Natronlauge gibt, so bildet sich sofort Natriumacetat. Die Zugabe von Natriumacetat ist also genau genommen in diesem Fall überflüssig. Die Mischung ist schon gegen Basenzusatz

gepuffert, wenn nur Essigsäure und Natronlauge vorliegen. Das gilt nicht für die ersten Tropfen Natronlauge, die der Essigsäure zugegeben werden, da ändert sich der pH-Wert stark, aber dann immer weniger. Ist  $c_B < c_0$ , so ergibt sich mit den üblichen Vernachlässigungen näherungsweise

$$x = K \frac{c_0 - c_B}{c + c_0}. \quad (210)$$

$c$  ist von jetzt an Null gesetzt worden. Für  $c_B = 0$  berechne man wie früher die Wasserstoffionenkonzentration nach

$$x = \sqrt{K c_0}. \quad (211)$$

Es sollen jetzt einige spezielle Zahlenangaben, die einer Mischung von Essigsäure der Konzentration  $c_0 = 0,1$  entsprechen (für  $K$  ist der etwas genauere Wert  $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/l verwendet worden), gemacht werden. Die pH-Werte sind nach (209) bzw. vereinfachten Formen von (209) berechnet worden. Als Base ist Natronlauge der jeweils angegebenen Konzentration gewählt worden. Man erhält:

$c_B = 0$ mol/l	pH = 2,87
$c_B = 0,01$ mol/l	pH = 3,79
$c_B = 0,05$ mol/l	pH = 4,74
$c_B = 0,09$ mol/l	pH = 5,70
$c_B = 0,10$ mol/l	pH = 8,87
$c_B = 0,11$ mol/l	pH = 12,0
$c_B = 0,20$ mol/l	pH = 13,0.

In Bild C.29. sind diese Werte graphisch dargestellt. Man sieht, wie sich zunächst der pH-Wert stark, dann im Bereich von  $c_B = 0,01$  bis  $0,09$  relativ schwach ändert,

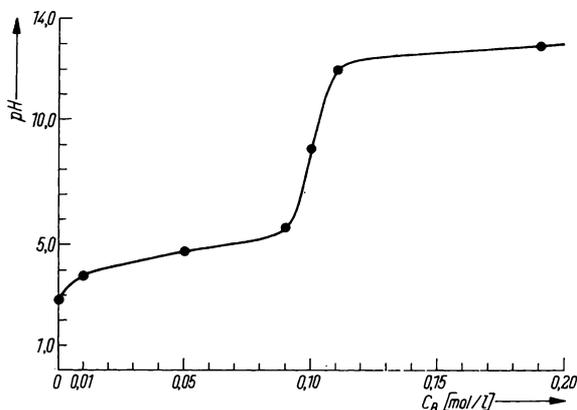


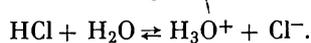
Bild C.29.  
Änderung des pH-Wertes  
einer essigsauren Lösung mit  
der Zugabe einer starken Base  
(NaOH), ausgehend von  
einer 0,1 M Essigsäure  
(pH = 2,87)

dann steigt die Kurve bis  $c_B = 0,11$  relativ stark an. Der Punkt  $c_B = 0,10$  mol/l ist der Wendepunkt der Kurve (das bedeutet  $c_B = c_0$ ). Diese Kurve ist ein einfaches Beispiel für eine Titrationskurve. Der Äquivalenzpunkt ist dadurch ausgezeichnet, daß die Kurve ihre größte Steigung hat. Es handelt sich hier um die Titration von Essigsäure, also einer schwachen Säure, mit Natronlauge (vgl. dazu Analytische Chemie, G.I.4.1.). Man möge versuchen, selbst die Titrationskurve für die Titration einer starken Säure mit einer starken Base zu berechnen und zu zeichnen.

## C.III. ELEKTROCHEMIE

### C.1. Ionentheorie

Es soll nun die Frage des Auftretens von Ionen in Lösungen näher diskutiert werden. Bis zur Aufstellung der Ionentheorie durch **ARRHENIUS** (1883) glaubte man, daß in Lösungen eine Aufspaltung in Ionen erst nach Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt. Heute wissen wir, daß der natürliche Prozeß der Ionenbildung bis zum Gleichgewicht freiwillig verläuft, weil die betreffende Reaktion einen negativen  $\Delta G$ -Wert besitzt. Dies gilt z. B. für



Die Ionentheorie von **ARRHENIUS** wird gestützt

1. durch die früher besprochenen kolligativen Eigenschaften (s. C.II.9.1.2.), die von der Zahl der gelösten Teilchen abhängig sind. Für binäre (d. h. in zwei Teilchen dissoziierende) sehr verdünnte Elektrolyte erhält man pro Mol gelöster Substanz etwa den doppelten Wert, verglichen mit dem Wert für ein Mol einer Substanz, die nicht in Ionen zerfällt,
2. durch Widerstandsmessungen. Man kann z. B. für eine Kupfersulfatlösung zwischen zwei Kupferelektroden die Gültigkeit des **OHMSCHEN** Gesetzes beobachten, wie das nach der Ionentheorie zu erwarten ist. Nach den älteren Anschauungen dürfte der Stromfluß erst nach einer gewissen für die Aufspaltung in Ionen erforderlichen Mindestspannung einsetzen,
3. durch die hohen Geschwindigkeiten der Ionenreaktionen. Sie laufen häufig sehr schnell ab und sind deshalb der Messung erst in neuester Zeit zugänglich geworden. Die großen Geschwindigkeiten (z. B. Neutralisation und viele Fällungsreaktionen) sind auf der Grundlage der Ionentheorie verständlich, d. h. mit der Vorstellung, daß die Ionen von vornherein vorhanden sind.

### C.2. Die Faradayschen Gesetze

Da der Strom in Elektrolytlösungen von Ionen, in metallischen Leitern aber von Elektronen transportiert wird, muß an den Elektroden wenigstens eines der stromleitenden Ionen ein Elektron aufnehmen bzw. abgeben, d. h. eine Reduktion bzw. Oxydation erfahren. Diese durch den Stromfluß bewirkte chemische Umwandlung der gelösten Ionen ist dem geflossenen Strom proportional (*erstes FARADAYSCHES Gesetz*). Die Stoffmenge, die durch eine bestimmte Strommenge auf diese Weise eine elektrochemische Oxydation bzw. Reduktion erleidet, ist

dem Äquivalentgewicht des betreffenden Stoffes proportional (*zweites FARADAYSches Gesetz*). Da an den Elektroden meist mehr als ein elektrochemischer Vorgang abläuft, eignen sich nur wenige elektrochemische Systeme auf der Grundlage der FARADAYSchen Gesetze zur Messung von Strommengen (*Coulometer*). Die Atomtheorie und die FARADAYSchen Gesetze lassen, worauf schon HELMHOLTZ hingewiesen hatte, nur den Schluß zu, daß auch die Elektrizität im Wesen atomar sein muß.

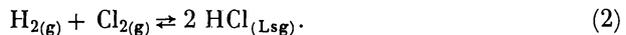
### C.3. Auf der Thermodynamik beruhende Grundlagen

#### 3.1. NERNSTsche Gleichung

Eine Anordnung, bestehend aus zwei Elektroden und einer Elektrolytlösung, wird als eine galvanische Zelle bezeichnet. In diesen Darstellungen bedeuten die Striche die Phasengrenze Metall—Elektrolyt. In der galvanischen Zelle,



die aus zwei mit Wasserstoff bzw. Chlor umspülten Platinblechen und einer salzsäuren Lösung besteht, kann folgende chemische Umwandlung erfolgen



An der Katode findet die Reduktion statt:



an der Anode die Oxydation



Die Reaktion (1) verläuft freiwillig, d. h. unter Abnahme der freien Enthalpie des Systems. Im galvanischen Element weisen die beiden Elektroden, an denen die Teilvorgänge (3) und (4) ablaufen, einen Potentialunterschied  $\varepsilon$  auf. Das Potential der Wasserstoffelektrode ist negativer als das der Chlorelektrode. Die dadurch fließende Strommenge pro Mol gebildeter Salzsäure kann die Arbeit  $F \cdot \varepsilon$  Joule leisten, wobei  $F$  die FARADAYSche Zahl ist, d. h. die zur Abscheidung eines Äquivalents notwendige Strommenge (96490 Cb). Werden pro Reaktion  $n$  Elektronen umgesetzt, so ist die geleistete Arbeit pro Mol  $nF \varepsilon$  Joule, z. B. ist nach (2) diese Arbeit  $2F \varepsilon$  Joule. Wird der Prozeß reversibel bei unendlich kleiner Stromentnahme durchgeführt, so entspricht die vom System geleistete Arbeit der freien Enthalpieabnahme, die der chemischen Umwandlung zuzuschreiben ist. Nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$\Delta G = -nF \varepsilon. \quad (5)$$

Man erhält mit  $\sum v_i \mu_i = \Delta G$  (5a) und (C.II.6.2., Gl. (92)), wenn man die chemischen Standardpotentiale in einem Glied  $\varepsilon^0$  zusammenfaßt unter Zugrundelegung von (3) und (4)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}, \quad (6)$$

wobei

$$e^0 = - \frac{\sum v_i \mu_i^0}{n \cdot F}, \quad n = 1.$$

Die Gleichung (6) ist die NERNSTSCHE Gleichung] für] die Chlorwasserstoffreaktion. Potentialbestimmend sind die Reaktionen (3) und (4). Anhand von Gleichung (6) lassen sich folgende Überlegungen anstellen:

1. Die Zellspannung nimmt ab bei
  - a. Vergrößerung der Salzsäurekonzentration (Endprodukt),
  - b. Verringerung der Partialdrücke des  $H_2$  bzw.  $Cl_2$  (Ausgangsstoffe).
 Die Zellspannung wird im Grenzfall Null, wenn die Partialdrücke von Wasserstoff und Chlor über der Salzsäure den Gleichgewichtsdissoziationsdrücken der beiden gasförmigen Elemente entsprechen.
2. Verdoppeln wir die Umsätze gemäß (3) und (4), wird zwar  $n = 2$ , jedoch verdoppeln sich auch die Exponenten der Konzentrationen und Drücke in (6).

### 3.2. Kompensationsschaltung zur Messung von Zellspannungen

Sollen unsere gemessenen Zellspannungen mit den thermodynamisch z. B. nach Gleichung (5) sowie nach der GIBBS-HELMHOLTZSCHEM Gleichung berechenbaren Spannungen übereinstimmen, so müssen wir den Vorgang reversibel, d. h. bei unendlich kleiner Stromentnahme, durchführen. Das Gleichgewicht bleibt dann erhalten.

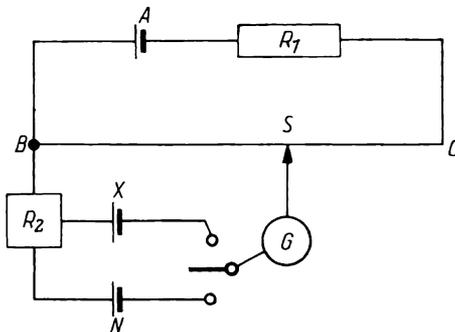


Bild C.30. POGGENDORFFSCHE Kompensationsschaltung

Die Konzentration der Ausgangsstoffe ist an den Elektroden nicht kleiner, die der Endstoffe nicht größer als im Innern der Lösung. In die NERNSTSCHE Gleichung gehen die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche ein. Unterscheiden sie sich von der im Lösungsinnen, dann liegt Konzentrationsüberspannung vor, die zur thermodynamischen Irreversibilität der Prozeßführung beiträgt. Auf andere Überspannungsarten wird später eingegangen.

Die POGGENDORFFSCHE Kompensationsmethode ist zur Messung von Zellspannungen deshalb besonders geeignet, weil sie ohne nennenswerte Stromentnahme erfolgt. Die Anordnung ist in Bild C.30. dargestellt.

Mit einem Widerstand  $R_1$  ist der vom Akkumulator erzeugte Spannungsabfall entlang dem einheitlichen hochohmigen Schleifdraht  $BC$  regelbar, er übersteigt die unbekannte Spannung  $X$  sowie die genau bekannte Spannung  $N$  des Normalelements.  $X$  und  $N$  sind jeweils der Spannung von  $A$  entgegengeschaltet, dann ist es möglich, den Abgriff auf dem Schleifdraht so zu verschieben, daß das Galvanometer  $G$  Stromlosigkeit anzeigt. Es fließt dann kein Strom zwischen den entsprechenden Elektroden von  $X$  (oder  $N$ ) und  $B$  bzw.  $S$ , d. h., zwischen  $B$  und der linken Klemme von  $X$  bzw.  $S$  und der rechten Klemme von  $X$  herrscht kein elektrischer Potentialunterschied. Zwischen  $B$  und  $S$  besteht jedoch eine Spannungsdifferenz durch den von  $A$  erzeugten Stromfluß. Wird eine elektrische Einheitsladung von  $B$  nach  $S$  bewegt, so ist der Arbeitsbetrag der gleiche, ob der Weg entlang dem Schleifdraht oder über  $X$  geht. Mit anderen Worten: Zwischen  $B$  und  $S$  besteht die gleiche Potentialdifferenz wie zwischen den Klemmen von  $X$ . Wir können zur Bestimmung der unbekanntes Spannung  $X$  entweder mit Hilfe von  $N$  eine Art Eichung des Schleifdrahtes vornehmen (Prinzip der Messung mit der KOHLRAUSCH-Walze) oder den Draht durch genau bekannte Widerstände ersetzen (Prinzip des Kompensators). In beiden Fällen wird bei Potentialgleichheit aus  $X$  bzw.  $N$  kein Strom entnommen. Vor dem Abgleich muß durch Einschalten des Widerstandes  $R_2$  die Stromentnahme möglichst klein gehalten werden, um  $X$  bzw.  $N$  möglichst wenig zu belasten.

*Fragen:*

Warum ist die Kompensationsmethode ungeeignet, wenn sich hohe Widerstände im Stromkreis befinden?

Vergleichen Sie die FARADAYSchen Gesetze mit dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Welche Schlüsse sind daraus zu ziehen?

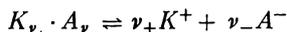
### 3.3. Die Aktivität

Die NERNSTsche Gleichung (6) stellt insofern eine Idealisierung dar, als in ihr Konzentrationen und Partialdrücke verwendet werden, also Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen unberücksichtigt bleiben. Bei allgemeiner Anwendung sind anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten einzusetzen (s. C.II.6.2.). Aktivitäten lassen sich z. Z. nur für sehr verdünnte Elektrolytlösungen nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL berechnen, wobei lediglich die elektrostatische Wechselwirkung und nur teilweise das Eigenvolumen der Ionen berücksichtigt wird. Aktivitäten können experimentell mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung bestimmt werden. Sie berücksichtigen die Wechselwirkungskräfte in der gesamten Lösung, d. h., die Aktivität ist nicht nur eine Eigenschaft des betreffenden Ions, sondern der Lösung überhaupt. Diesem Umstand trägt der Begriff mittlere Aktivität Rechnung. Die mittlere Aktivität ( $a_{\pm}$ ) ist bei einem binären Elektrolyten mit den individuellen Aktivitäten ( $a_+$ ,  $a_-$ ) der einzelnen Ionen definitionsgemäß durch die Gleichung

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \quad (7)$$

verknüpft. Messungen von Zellspannungen ermöglichen nur die Bestimmung mittlerer Aktivitäten.

Für Elektrolyte, bestehend aus mehrwertigen Ionen



mit der Aktivität  $a$  des undissoziierten Elektrolyten (zugänglich z. B. bei Schwefelsäure über Dampfdruckmessungen oder die Messung anderer kolligativer Größen) gilt einerseits auf Grund des Massenwirkungsgesetzes

$$a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-},$$

und es wird hier die mittlere Aktivität definiert:  $a_{\pm} \equiv a^{\frac{1}{\nu}}$  mit  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Analoge Gleichungen gelten für die Aktivitätskoeffizienten ( $f$ ). Auch für die Konzentration ( $c$ ) kann man eine mittlere Größe definieren:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm}, \quad c_{\pm}^{\nu} = c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-}, \quad \text{da } c_+ = \nu_+ \cdot c, \quad c_- = \nu_- \cdot c$$

ist  $c_{\pm}^{\nu} = (\nu_+ \cdot c)^{\nu_+} \cdot (\nu_- \cdot c)^{\nu_-} = c^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})$ ; für einen 1,1-wertigen Elektrolyten gilt:  $c_{\pm} = c$ .

Der zahlenmäßige Wert des Aktivitätskoeffizienten hängt natürlich vom gewählten Konzentrationsmaß ab.

### 3.4. Die Spannungsreihe. Standardpotentiale

Für das DANIELL-Element:



mit der Reaktion



gilt, wenn man vom *Diffusionspotential* (vgl. weiter unten) absieht:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{\text{CuZn}} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \quad (10)$$

bzw., da man die Molenbrüche der reinen kondensierten Phasen gleich eins zu setzen hat:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right). \quad (11)$$

Haben beide Ionen in der Lösung bei 25 °C die Aktivität eins, dann befinden sie sich im Standardzustand, und Gleichung (11) vereinfacht sich zu  $\varepsilon = \varepsilon^0$ .

Die  $\varepsilon^0$ -Werte entsprechen den  $\Delta G_0$ -Werten für chemische Reaktionen. Es gilt:

$$\varepsilon^0 = - \frac{\Delta G_0}{nF}. \quad (12)$$

Die  $\varepsilon^0$ -Werte stellen Arbeitsbeträge dar und verhalten sich auf Grund des ersten Hauptsatzes additiv. Man kann die Gleichung für die Zellspannung des DANIELL-Elements umformen

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Kat}} - \varepsilon_{\text{An}} = \left\{ \varepsilon^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Cu}^{2+}}) \right\} - \left\{ \varepsilon^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{2+}}) \right\}. \quad (13)$$

Die  $\varepsilon^0$ -Werte lassen sich tabellieren, wenn man sich auf eine universelle Bezugselektrode einigt. Auf Vorschlag von NERNST wurde dafür die *Standardwasserstoffelektrode* gewählt. Sie besitzt bei 25 °C einen Wasserstoffdruck von 1 atm und die Hydroxoniumionenaktivität von 1 mol/l. Experimentell wird sie durch ein Platinblech verwirklicht, das in eine Lösung dieser  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität eintaucht und von Wasserstoff umspült wird (1 atm). Ihr Standardpotential ist definitionsgemäß gleich Null. Die Spannung einer Zelle, bestehend aus einer Standardwasserstoffelektrode und einer zweiten Elektrode, für die die Aktivitäten des Partners in der reduzierten und in der oxydierten Form ebenfalls jeweils eins sind, ist gleich dem *Standardpotential* ( $\varepsilon^0$ ) der betreffenden Redoxelektrode.

Auch die beiden Metall-Metallionenelektroden im DANIELL-Element lassen sich als Redoxelektroden auffassen. Es handelt sich dabei um ein heterogenes System. Ist auch die reduzierte Form des Redoxsystems Bestandteil der Lösung, so gilt für die entsprechende Halbzelle

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right), \quad (14)$$

wobei  $n$  die Zahl der ausgetauschten Elektronen bei der Umwandlung vom reduzierten in den oxydierten Zustand ist,  $a_{\text{Ox}}$  und  $a_{\text{Red}}$  sind die Aktivitäten in der oxydierten bzw. reduzierten Form. (14) ist der Ausdruck für die Zellspannung einer Zelle, bestehend aus dem jeweiligen Redoxsystem und der Standardwasserstoffelektrode; nur in diesem Sinne ist die Gleichung (14) zu verstehen. Einzelpotentiale sind nicht meßbar.

Mit Hilfe der Tabelle der Standardpotentiale (Tabelle D.15.) und der NERNSTschen Gleichung lassen sich auf Grund der Additivität der entsprechenden Arbeitsbeträge die Zellspannungen aller möglichen Zellkombinationen berechnen.

Der Einfluß der Konzentration auf die Zellspannung läßt sich abschätzen, wenn man berücksichtigt, daß bei 25 °C der Faktor  $\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 59 \text{ mV}$  beträgt. Das

heißt, wenn  $n = 1$  ist, ändert sich die Zellspannung um 59 mV bei Änderung der Konzentration einer Komponente in der Zelle um den Faktor 10. Für  $n = 2$  wäre der entsprechende Betrag 24,6 mV. Alle Systeme, die im Standardzustand stärker reduzierend wirken, bzw., wenn es sich um Metalle handelt, unedler sind als das System  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  im Standardzustand, haben negativere Standardpotentiale als die Standardwasserstoffelektrode, und stärker oxydierende bzw. edlere Metalle haben positivere Standardpotentiale. Die geordneten Standardpotentiale der Metall-Metallionenelektroden werden als Spannungsreihe bezeichnet.

Verläuft die Reaktion (9) bis zum Gleichgewicht, dann verschwindet die Zellspannung des DANIELL-Elements, und es gilt

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right), \quad (15)$$

wobei  $a$  die Gleichgewichtsaktivitäten bezeichnet; sie lassen sich also aus den Standardpotentialen,  $\varepsilon^0$ , berechnen. Für chemische Gleichgewichte gilt die analoge Gleichung  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ . Aus den tabellierten  $\varepsilon^0$ -Werten ergibt sich:

$$\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 1,7 \cdot 10^{37}, \quad (16)$$

d. h., die Kupfer-Ionen werden durch das Zink aus der Lösung verdrängt und abgeschieden. Auch wenn die Zinkelektrode durch eine Wasserstoffelektrode ersetzt wird, scheidet sich Kupfer ab, und die Lösung wird sauer. Durch Zusatz von Sulfid oder Selenid kann man eine so geringfügige  $\text{Cu}^{2+}$ -aq-Ionenkonzentration im Gleichgewicht mit dem Niederschlag einstellen, daß sich, um der Gleichgewichtsbedingung (16) zu genügen,  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$  abscheiden müssen.

### 3.5. Elektroden zweiter Art. Löslichkeitsprodukt

Bilden die potentialbestimmenden Kationen mit in der Lösung vorhandenen Anionen ein schwerlösliches Produkt, so kann man die sog. Elektroden zweiter Art erhalten, bei denen die Anionen effektiv das Potential bestimmen.

Nach Gl. (114) C.II.6.3.6. gilt unter Beachtung der Aktivitäten

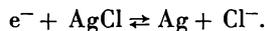
$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_L^1).$$

Für die Zellspannung gegen die Standardwasserstoffelektrode ist zu setzen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{K_L}{a_{\text{Cl}^-}} \right) = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

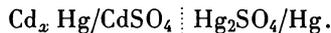
Die Silber-Silberchloridelektrode ist eine Chloridionenelektrode mit einem Standardpotential bei einer KCl-Aktivität = 1 von +0,2225 V. ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ;  $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = +0,799$  V).

Die entsprechende Elektrodenreaktion ist:



Elektroden zweiter Art werden wegen ihrer Potentialkonstanz als Bezugs Elektroden verwendet.

In G.II.6.6.3. sind die Standardpotentiale einiger Bezugs Elektroden aufgeführt. Das in der POGENDORFFSchen Kompensationsmethode verwendete WESTON-Normalelement besteht aus zwei Elektroden zweiter Art. Neben einer Quecksilber-Quecksilbersulfatelektrode wird eine Elektrode aus an Cadmium gesättigtem Amalgam und einer an Cadmiumsulfat gesättigten Lösung verwendet:



Bei 20 °C besitzt dieses Element eine Spannung von 1,01830 Volt.

*Aufgabe:*

Man berechne aus obigen Daten das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids.

### 3.6. Konzentrationskette

Wir betrachten zwei Silberelektroden, die in zwei Silbernitratlösungen unterschiedlicher  $\text{AgNO}_3$ -Konzentration bei Überschuß an Kaliumnitrat eintauchen. In der konzentrierteren Silbernitratlösung werden die Silber-Ionen die größere Tendenz haben, sich abzuscheiden (das chemische Potential der Silber-Ionen ist

<sup>1)</sup> Häufig wird auch  $C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = K_L$  als Löslichkeitsprodukt bezeichnet, vgl. C.II.6.3.6.

in der konzentrierteren Lösung größer), und die entsprechende Elektrode wird sich, verglichen mit der anderen Elektrode, positiv aufladen. Die Zellspannung entspricht dem Aktivitätsverhältnis der Silber-Ionen:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (17)$$

Aus Elektroneutralitätsgründen sind beim betrachteten Gesamtvorgang mit den Silber-Ionen Nitrat-Ionen von der an Silbernitrat konzentrierteren in die an Silbernitrat ärmere Lösung zu überführen. Dadurch ändert sich die Nitrationsaktivität jedoch nicht merklich, da Nitrat-Ionen auf beiden Seiten in großem Überschuß vorhanden sind.

*Frage:*

Welcher Zusammenhang besteht zwischen Feldstärke und Potentialdifferenz?

### 3.7. Beweglichkeit, Überföhrungszahl und Ketten mit Überföhrung

Enthält die  $\text{AgNO}_3$ -Konzentrationskette keinen Überschuß an Kaliumnitrat, so muß die Überföhrung von Nitrat-Ionen von der an Silbernitrat reicheren Seite (1) auf die an Silbernitrat ärmere Seite (2) berücksichtigt werden. Wird an den Elektroden der Zelle ein bestimmter Strom entnommen, so muß der gleiche Strom in der Zelle durch den Elektrolyten fließen. Er wird hier durch die Ionen transportiert. Da die hydratisierten Ionen verschieden groß sind, werden sie in einem bestimmten elektrischen Feld verschieden schnell wandern, d. h., ihre *Beweglichkeiten* sind verschieden. Sie tragen im Elektrolyten in der Zelle auch unterschiedlich zum Stromtransport bei. Der Bruchteil des Stromes, den eine Ionensorte transportiert, wird als *Überföhrungszahl* ( $n$ ) bezeichnet. Die Summe der Überföhrungszahlen der Kationen  $n_+$  und Anionen  $n_-$  ergänzt sich zu eins:  $n_+ + n_- = 1$ .

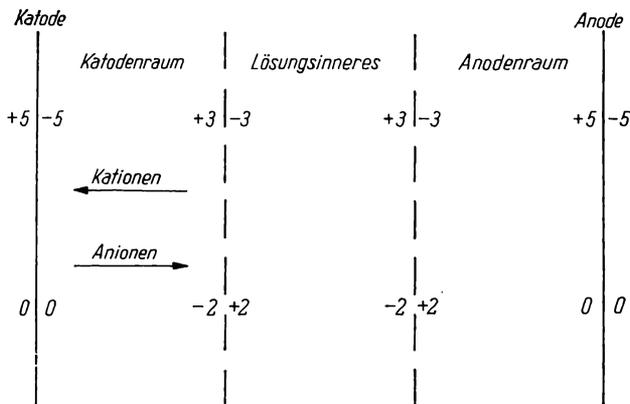


Bild C.31. Schematische Darstellung zu den Konzentrationsänderungen in den Elektrodenräumen in einer Zelle, bestehend aus zwei Silberelektroden und Silbernitratlösung. Abscheidung von fünf Einheiten Kationen an der Kathode und Auflösung der gleichen Menge an der Anode,  $n_+/n_- = 3/2$ . Der Gewinn bzw. Verlust an Kationen bzw. Anionen der drei Räume ist an den die Grenzfläche darstellenden Linien angegeben.

Wir nehmen an, daß 1 Faraday im Stromkreis geflossen ist. An der Katode (Seite 1) hat sich dann ein Äquivalent Silber abgeschieden, dieselbe Menge ist an der Anode in Lösung gegangen.

Bild C.31. zeigt die schematische Darstellung zu den Konzentrationsänderungen in den Elektrodenräumen in einer Zelle, bestehend aus zwei Silberelektroden und Silbernitratlösung. Die Lage der Grenzfläche Elektrodenraum—Lösungsinhere ist insofern willkürlich, als nur die Bedingung erfüllt sein muß, daß sich die Konzentration im Lösungsinheren nicht ändert. Der Stromfluß führt zur Abscheidung von 5 Einheiten Kationen an der Katode und Auflösung der gleichen Menge an der Anode. Es soll weiterhin gelten  $n_+/n_- = 3/2$ .

Aus dem Innern der Lösung wandern  $n_+$  ( $n_+ =$  Überföhrungszahl der Kationen) äquivalente Silber-Ionen in den Katodenraum nach. Der Katodenraum verliert damit  $1 - n_+ = n_-$  Äquivalente an Kationen, die gleiche Menge an Anionen verlassen den Katodenraum und wandern in das Lösungsinhere. Das folgt sowohl aus der Definition der Überföhrungszahl wie aus Elektroneutralitätsgründen. Die gleichen Überlegungen zeigen, daß im Anodenraum eine Zunahme der Silbernitratkonzentration um  $n_-$  Äquivalente stattfindet<sup>1)</sup> (vgl. Bild C.31.). Daraus folgt für die freie Reaktionsenthalpie und damit die Zellspannung:

$$\begin{aligned} \Delta G &= n_- [(\mu''_{Ag^+} + \mu''_{NO_3^-}) - (\mu'_{Ag^+} + \mu'_{NO_3^-})] \\ &= n_- RT \ln \frac{a''_{Ag^+} \cdot a''_{NO_3^-}}{a'_{Ag^+} \cdot a'_{NO_3^-}} \\ &= 2n_- RT \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} = F \cdot \varepsilon. \end{aligned} \quad (18)$$

Für zwei Salzsäurelösungen unterschiedlicher Aktivität ergibt sich für die Zellspannung, wenn zwei Wasserstoffelektroden verwendet werden:

$$\varepsilon_H = \frac{2n_- RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}, \quad (19)$$

bei Verwendung von zwei Chlorelektroden:

$$\varepsilon_{Cl} = 2n_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}. \quad (20)$$

Anhand dieser Beziehungen lassen sich mit Hilfe der gemessenen Zellspannungen die Überföhrungszahlen ermitteln, die HITTORFsche Methode liefert jedoch genauere Werte.

*Frage:*

Besitzen die Elektroden, die jeweils in die konzentrierteren Salzsäurelösungen tauchen, in beiden Fällen das gleiche Vorzeichen?

<sup>1)</sup> Die Konzentrationsänderungen in den Elektrodenräumen können nach HITTORF zur genauen Bestimmung der Überföhrungszahl genutzt werden.

### 3.8. Das Diffusionspotential

Da im Falle der Salzsäure die Überführungszahl für die Wasserstoff-Ionen größer ist als die der Chlorid-Ionen, ist auch die Zellspannung im Falle des Einsatzes von zwei Chlorelektroden (vgl. Gl. 19 u. 20) größer als für zwei Wasserstoffelektroden.

Das läßt sich sehr anschaulich mit Hilfe des *Diffusionspotentials* verstehen. Zwischen den beiden Halbzellen grenzen die zwei verschieden konzentrierten Salzsäurelösungen aneinander, das chemische Potential nimmt zur verdünnten Lösung hin ab. Es wird dadurch ein Diffusionsvorgang der Hydroxonium- und Chlorid-Ionen von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung hin ausgelöst. Als Triebkraft für diesen Vorgang kann man das chemische Potentialgefälle zwischen den verschieden konzentrierten Lösungen betrachten, es ist für beide Ionenarten etwa gleich groß; die Beweglichkeit der Hydroxonium-Ionen übersteigt diejenigen der Chlorid-Ionen jedoch beträchtlich. Die Hydroxonium-Ionen werden versuchen, voranzueilen und bauen dabei ein Feld mit positivem Vorzeichen in Richtung der verdünnteren Lösung auf. Dieses Feld bewirkt, daß beide Ionenarten gleich schnell diffundieren. Die Hydroxonium-Ionen werden „gebremst“, die Chlorid-Ionen „beschleunigt“.

*Frage:*

Wie würde sich der Überschuß eines zweiten Elektrolyten auf die Bewegung der Ionen auswirken?

Mit dieser geringfügigen Ladungstrennung ist ein elektrischer Potentialabfall oder Potentialsprung in der Schicht zwischen beiden Lösungen verknüpft: dem Diffusionspotential. Es hat bei Verwendung von zwei Chlorelektroden das gleiche Vorzeichen wie die Zellspannung, die man ohne Diffusionspotential messen würde. Bei Verwendung von zwei Wasserstoffelektroden haben die beiden Potentiale umgekehrtes Vorzeichen und sind voneinander abzuziehen. Deshalb ist im zweiten Fall die Spannung der Zelle mit Überführung kleiner als für zwei Chlorelektroden. Eine weitgehende Unterdrückung des Diffusionspotentials läßt sich bewirken, indem ein zweiter Elektrolyt, wie KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, hinzugefügt wird, dessen beide Ionensorten etwa gleich große Beweglichkeiten besitzen. In der experimentellen Praxis wird das sehr häufig angewendet, da Diffusionspotentiale bei elektrochemischen Messungen meist auftreten und vermieden werden sollen.

In Abwesenheit eines Diffusionspotentials ist die Zellspannung durch Gleichung (17) gegeben. Die Chlorelektrode, die in die konzentriertere Salzsäurelösung taucht, läßt sich negativ zur zweiten Chlorelektrode auf.

Man kann sich die Spannung der Kette mit Überführung ( $\varepsilon_U$ ) zusammengesetzt denken aus der Spannung der Konzentrationskette ( $\varepsilon_K$ ) und dem Diffusionspotential:

$$\varepsilon_U = \varepsilon_K + \varepsilon_D. \quad (21)$$

Die Überführungszahl ist mit der Beweglichkeit<sup>1)</sup>  $u$  verknüpft durch

$$n_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}, \quad n_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}. \quad (22)$$

<sup>1)</sup> Die Beweglichkeit ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions im Einheitsfeld, vgl. S. 305.

Berücksichtigen wir diese Beziehung, so erhalten wir mit (17), (20) und (21) die NERNSTSche Gleichung für das Diffusionspotential 1,1-wertiger Elektrolyte:

$$E_D = \left( \frac{2u_+}{u_+ + u_-} - \frac{u_+ + u_-}{u_+ + u_-} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}. \quad (23)$$

Für mehrwertige Ionen (Ladung  $z_i$ ) gilt

$$E_D = \frac{\frac{u_1}{z_1} - \frac{u_2}{z_2}}{u_1 + u_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}}.$$

### 3.9. Ionenaustauscher, Donnan-Gleichgewicht. Elektrochemisches Potential

Zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration werden durch eine Scheidewand getrennt. Das Diffusionspotential ist durch Gleichung (23) gegeben, wobei die für die Scheidewand geltenden Werte der Beweglichkeiten einzusetzen sind. Wir können nun eine solche Wand wählen, die für eine Ionensorte undurchlässig ist (semipermeable Membran), dann gilt für den Potentialunterschied:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}},$$

wenn die Wertigkeit des durchtrittsfähigen Ions  $n$  ist. Dieser Potentialunterschied entspricht dem elektrischen Feld, das sich beim Hindurchtreten einer sehr kleinen Ionenmenge aufbaut und ein weiteres Hindurchtreten dieser Ionen verhindert; mit anderen Worten: die verdünntere Lösung lädt sich so auf, daß sie das gleiche Vorzeichen relativ zur konzentrierteren Lösung besitzt wie die durchtrittsfähigen Ionen.

Die semipermeable Membran unterbindet auch den Diffusionsprozeß des binären Elektrolyten und damit den Konzentrationsausgleich zwischen beiden Lösungen. Kationen- oder Anionenaustauschermembranen können als derartige Wände dienen, in ihnen sind anionische bzw. kationische Gruppen fest verankert (Festionen), während die Kationen bzw. Anionen (Gegenionen) mit der umgebenden Lösung austauschbar sind. Diese Eigenschaft wird zur Entfernung störender Ionen aus Elektrolytlösungen genutzt. In gewissem Grade können auch kleine Ionen gleicher Ladung wie die Festionen aus der Lösung in die Membran eindringen (vgl. weiter unten).

Die gleiche Situation, wie wir sie für die beiden Lösungen abgeleitet haben, tritt an den Phasengrenzen auf, wo Membran und Lösung aneinanderstoßen: Die Membran lädt sich relativ zur Lösung auf, das Vorzeichen dieser Ladung entspricht dem Vorzeichen der Ladung der Festionen. Der Potentialunterschied beträgt

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a''}{a'},$$

wobei  $a$  die Aktivität der Ionen bedeutet, für die die Membran durchlässig ist. Dieser Potentialunterschied stellt den elektrischen Teil der Arbeit dar, der bei der Überführung von einer Einheitsladung durch die Phasengrenze zu leisten wäre. Im Falle von halbdurchlässigen Membranen wird er üblicherweise als *DONNAN*-Potential bezeichnet.

Als Triebkraft für freiwillig ablaufende Vorgänge muß also neben dem chemischen Potentialunterschied der elektrische Potentialunterschied berücksichtigt werden. Für Ionen wird deshalb häufig der Begriff elektrochemisches Potential verwendet, der beiden Anteilen Rechnung trägt. Im Falle der Membran zwischen zwei Elektrolytlösungen, die sich nur durch ihre Konzentrationen unterscheiden, lassen sich beide Anteile voneinander trennen, sie sind von gleicher Größe, aber entgegengesetzten Vorzeichens:

$$nF\varepsilon = RT \ln \left( \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \right). \quad (24)$$

Im Falle von zwei verschiedenen Phasen ist eine Trennung beider Anteile nur mit Willkür möglich, denn alle Ladungsträger unterliegen sowohl elektrischen als auch chemischen Potentialunterschieden. Für unsere Membran stellt (24) eine Gleichgewichtsbedingung dar, analoge Gleichungen gelten für alle durchtrittsfähigen Ionen. Die Ionen gleichen Vorzeichens wie die Gegenionen werden sich in der Membran anreichern. Wenn es sich um Kationen handelt, gilt

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{K}}''}{a_{\text{K}}'} \right)^{1/n} \quad \text{z. B.} \quad \frac{a_{\text{Na}^+}''}{a_{\text{Na}^+}'} = \frac{a_{\text{K}^+}''}{a_{\text{K}^+}'} = \left( \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}''}{a_{\text{Ca}^{2+}}'} \right)^{1/2} = \lambda.$$

Man kann daraus ableiten, daß die höherwertigen Kationen in der Membran stärker angereichert werden.  $\lambda$  ist der *DONNAN-Verteilungskoeffizient*.

Für Anionen gilt

$$\lambda = \frac{a_{\text{Cl}^-}'}{a_{\text{Cl}^-}''} = \left( \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}'}{a_{\text{SO}_4^{2-}}''} \right)^{1/2} \quad \text{usw.,}$$

ihr Konzentrationsgradient hat umgekehrtes Vorzeichen. Daraus folgt schließlich die *DONNAN-Gleichgewichtsbedingung*

$$a_{\text{Na}^+}'' \cdot a_{\text{Cl}^-}' = a_{\text{Na}^+}' \cdot a_{\text{Cl}^-}'', \quad a_{\text{Na}^+}''^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}' = a_{\text{Na}^+}'^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}''.$$

### 3.10. Zellspannung als Summe von Potentialsprüngen. Doppelschicht

In einer Zelle sind alle Phasengrenzen für gewisse Ladungsträger durchlässig (z. B. Elektronen an metallischen Phasengrenzen) und für andere undurchlässig. Bezüglich der ersteren stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das elektrochemische Potential der durchtrittsfähigen Ladungsträger ist zu beiden Seiten der Phasengrenze gleich groß. Zur Einstellung des Gleichgewichtes ist im allgemeinen der Übertritt einer geringen Menge von Ladungsträgern von der einen Phase zur

anderen notwendig. Es baut sich eine Doppelschicht auf, die einen Potentialsprung an der Phasengrenze verursacht. Ein weiterer Ladungsdurchtritt wird so verhindert.

Eine Belegung dieser Doppelschicht befindet sich in der Oberfläche der einen, die andere in der Oberfläche der anderen Phase. Die Summe aller Potentialsprünge in der Kette (einschließlich derjenigen zwischen zwei verschiedenen Metallen) ergibt die *Zellspannung*, die im Gegensatz zu den einzelnen Potentialsprüngen der Messung zugänglich ist.

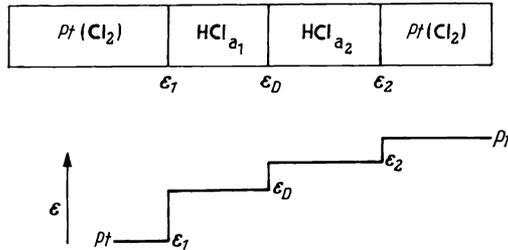


Bild C.32. Schematischer Potentialverlauf in der Zelle  $a_1 > a_2$ . Die Einzelsprünge an der Phasengrenze  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind nicht meßbar, jedoch ist bekannt  $\epsilon_1 + \epsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'}$

Die *starre Doppelschicht* oder *HELMHOLTZsche Doppelschicht* erstreckt sich etwa einen Ionendurchmesser weit in die Lösung. Hier können sehr hohe Feldstärken von etwa  $10^7$  V/cm herrschen. Die starre Doppelschicht hat einen maßgeblichen Einfluß auf den eigentlichen Elektrodenvorgang. Anschließend folgt die diffuse Doppelschicht, in der das elektrische Feld (ungleichmäßige Verteilung) und die Wärmebewegung (gleichmäßige Verteilung der Ladungen) einander entgegenwirken, was wieder zu einem entsprechenden Gleichgewicht führt. Je konzentrierter die Lösung, desto geringer ist die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht (vgl. auch die „Ionenatmosphäre“ in der Theorie von DEBYE/HÜCKEL in beiderlei Hinsicht) (Bild C.33).

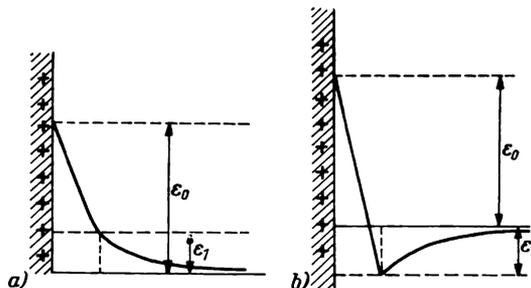


Bild C.33. Schematischer Potentialverlauf in der Doppelschicht  
a) ohne und b) mit Adsorption  
ε<sub>0</sub> Gesamtpotentialsprung, ε<sub>1</sub> Potentialsprung in der diffusen Doppelschicht

### 3.11. Grundlagen der potentiometrischen Titration

Der durch die NERNSTSche Gleichung gegebene logarithmische Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Konzentration bzw. Aktivität des potentialbestimmenden Stoffes (meist Ionen) in der Lösung macht das Potential zur Endpunktsanzeige bei analytischen Titrationsverfahren vorzüglich geeignet. Man bezeichnet solche Verfahren als *potentiometrische Titration* (s. G.II.6.).

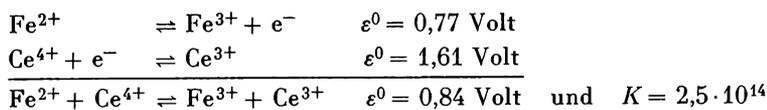
Wir nehmen an, der potentialbestimmende Stoff in der zu titrierenden Lösung wird durch den hinzugefügten Titrator aus der Lösung entfernt; das kann geschehen durch Reduktion oder Oxydation (Redoxtitration), durch Fällung (Fällungstitration), durch Neutralisation (Säure-Basen-Titration), durch Komplexbildung. Zunächst ändert sich das Elektrodenpotential langsam, da die Konzentration logarithmisch in der NERNSTSchen Gleichung enthalten ist. Das Potential ändert sich bei Absinken der Konzentration der potentialbestimmenden Substanz auf ein Zehntel des Ausgangswertes nur um etwa 59 mV bei einem Einelektronenübergang in der potentialbestimmenden Reaktion. Am Endpunkt ist der potentialbestimmende Ausgangsstoff nicht vollständig verschwunden, seine Konzentration hängt von der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion ab, nach der der Ausgangsstoff mit dem Titrator zum Produkt reagiert. Je größer die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist, desto geringer wird die Konzentration des Ausgangsstoffes am Äquivalenzpunkt und danach sein; um so mehr Zehnerpotenzen ändert sich die Konzentration der potentialbestimmenden Substanz am Äquivalenzpunkt, und um so ausgeprägter ist an diesem Punkt auch die Endpunktsanzeige durch die dort meist maximale Potentialänderung. Als Titrator sind daher besonders geeignet: Fällungsmittel, die zu Niederschlägen mit einem besonders niedrigen Löslichkeitsprodukt führen, Komplexbildner, die Komplexe mit besonders hohen Stabilitätskonstanten bilden, und Redoxsysteme, deren Standardpotentiale sich möglichst stark von dem des Ausgangssystems unterscheiden. Die mögliche Genauigkeit der Messung steigt mit Zunahme der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten.

*Frage:*

Wie beeinflusst die Konzentration des Titrators die Endpunktsanzeige? Diskutiere den Einfluß auf die Genauigkeit.

Werden bei einer Titration zwei Redoxsysteme gegeneinander titriert, so sind die Konzentrationen der vier Reaktionspartner durch das gemessene gemeinsame Elektrodenpotential verknüpft, sowie sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat, was meist sehr schnell erfolgt.

Für die Titration von Eisen(II) gegen Cer(IV) gilt (vgl. die Titrationskurve Bild G.14., G.I.4.2.):



$$\varepsilon = 1,61 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Ce}^{4+}}}{c_{\text{Ce}^{3+}}} = 0,77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Da man in starker Säure konstanter Konzentration arbeitet, werden sich die Aktivitätskoeffizienten teilweise aufheben, bzw. man kann sie in die konstanten Glieder  $\varepsilon^0$  einbeziehen und mit Konzentrationen rechnen. Bei Erreichen des Standardpotentials  $\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  im Verlaufe der Titration ist entsprechend der Definition von  $\varepsilon^0$  die Hälfte des ursprünglichen Eisen(II) oxydiert. Hier hat die Potentialänderung pro Titeränderung ( $\Delta\varepsilon/\Delta v$ ) einen minimalen Wert. Das läßt sich durch Betrachtung der analogen Säure-Basen-Titration einsehen. Der funktionelle Zusammenhang zwischen pH-Wert und dem Verhältnis von Salz- zu Säurekonzentration ist genau der gleiche wie zwischen Potential und Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten eines Redoxsystems. Ist die Hälfte der schwachen Säure neutralisiert, so liegt die schwache Säure und ihr Salz in gleicher Konzentration vor. Das bedeutet, daß der pH-Wert etwa gleich dem pK-Wert der schwachen Säure und die Pufferkapazität maximal ist.

Am Äquivalenzpunkt gilt nun

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{3+}} \quad \text{und} \quad c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Ce}^{4+}}.$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung

$$K = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{Ce}^{4+}}}$$

ergibt

$$\left( \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right)_{\varepsilon_{\bar{\lambda}}} = \left( \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} \right)_{\varepsilon_{\bar{\lambda}}} = \sqrt{K}$$

und

$$\varepsilon_{\bar{\lambda}} = \varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln K = \varepsilon^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{RT}{2F} \ln K$$

bzw.

$$\varepsilon_{\bar{\lambda}} = \frac{\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \varepsilon^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2} = 1,19 \text{ V.}$$

$\Delta\varepsilon/\Delta V$  der symmetrischen Titrationskurve hat seinen maximalen Wert am Äquivalenzpunkt.

*Fragen:*

1. Wie verändern sich die Titrationskurve und der Äquivalenzpunkt, wenn in der ursprünglichen Lösung Eisen(III) oder Ce(II) von vornherein zugegen sind?
2. Wie könnte man mit Hilfe der Titrationskurve das Standardpotential der Redoxsysteme sowie die Zahl der ausgetauschten Elektronen ( $n$ ) bestimmen?

Ist die Zahl der ausgetauschten Elektronen für die gegeneinander titrierten Redoxsysteme nicht gleich groß, so liegt der Äquivalenzpunkt näher dem Standardpotential des Systems, das mehr Elektronen austauscht. Die Titrationskurve ist nicht mehr symmetrisch und  $\Delta\varepsilon/\Delta V$  bei  $\varepsilon_{\bar{\lambda}}$  nicht mehr maximal. Sollten Hydronium-Ionen an der Reaktion beteiligt sein, so tritt auch noch eine pH-Abhängigkeit des Äquivalenzpunktes auf.

Als Beispiel einer Fällungstitration dient uns die Ausfällung von Silberhalogenid. Sie wird mit Hilfe einer Silberindikatorelektrode durchgeführt. Vor dem

Äquivalenzpunkt sind freie Silber-Ionen im Überschuß vorhanden, am Äquivalenzpunkt sind Silber- und Halogenid-Ionen in gleicher Konzentration zugegen, und danach herrscht ein Überschuß an Halogenid-Ionen. Die maßgebliche Silberionenkonzentration ist daher durch das Löslichkeitsprodukt gegeben:

$$c_{\text{Ag}^+}^{\ddot{A}} = c_{\text{Cl}^-}^{\ddot{A}} = \sqrt{K_L}$$

und

$$\varepsilon_{\ddot{A}} = \varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Ag}^+}^{\ddot{A}} = \varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{2F} \ln K_L.$$

Beide Ionen des Silberhalogenids sind einwertig, daher ist die Titrationskurve symmetrisch und  $\Delta\varepsilon/\Delta V$  am Äquivalenzpunkt maximal; die Voraussetzungen für beide Bedingungen sind nicht beim  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erfüllt, das Kation ist hier  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Am Äquivalenzpunkt liegen beide Ionen wieder in äquivalenten Konzentrationen vor.

*Fragen:*

1. Man stelle die Gleichung für das Potential des Äquivalenzpunktes bei der Bildung von Kalomel auf.
2. Welche Form nimmt die Gleichung für das Potential des Äquivalenzpunktes an, wenn gegen einen Komplexbildner titriert wird?
3. Warum benimmt sich ein Redoxsystem beim Potential  $\varepsilon^0$  analog zu einem Puffersystem, für das  $pH = pK$  gilt?

## C.4. Kinetische Erscheinungen

Bei Stromfluß durch ein galvanisches Element oder eine Elektrolysezelle wird der Gleichgewichtszustand gestört, und die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen sind nicht anwendbar. Es treten zweierlei kinetische Erscheinungen auf: Der Stromtransport im Elektrolyten und der Elektrodenvorgang.

### 4.1. Elektrolytische Leitfähigkeit

Die elektrolytische Leitfähigkeit gehorcht dem OHMSchen Gesetz, d. h., der fließende Strom ( $I$ ) ist der angelegten Spannung ( $U$ ) proportional, allerdings muß man bei elektrolytischen Leitern Vorsorge treffen, daß die Elektrodenvorgänge zu keinen Konzentrationsänderungen an den Elektroden führen. Man verwendet zu diesem Zwecke meist Wechselspannungen von 1 KHz in Verbindung mit einer Brückenschaltung nach WHEATSTONE, deren Arbeitsweise man sich noch einmal vergegenwärtige.

Das OHMSche Gesetz bedeutet: Die Zahl der Ladungsträger bleibt konstant, und man kann bei konstanter Feldstärke mit einer konstanten Geschwindigkeit und darüber hinaus mit einer der Feldstärke ( $\mathcal{E}$ ) proportionalen Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger rechnen. Von einer sehr kurzen Anfangszeit, in der die Ladungsträger eine Beschleunigung erfahren, kann abgesehen werden.

Die Geschwindigkeit des Ions ( $w$ ) in einem Einheitsfeld bezeichnen wir als die Beweglichkeit ( $u$ ) des Ions:

$$w_+ = u_+ \mathfrak{E} = -u_+ \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (25)$$

Der durch einen Querschnitt  $q$  fließende Strom  $i$  ist dann:

$$i = qN_+z_+ew_+ + qN_-z_-ew_- = N_+z_+e(w_+ + w_-)q. \quad (26)$$

Es bedeuten  $z_+e$  Ladung des Kations,  $z_-e$  Ladung des Anions,  $e$  Ladung des Elektrons. Aus Elektroneutralitätsgründen ist  $N_+z_+ = N_-z_-$ , wobei  $N_+$ ,  $N_-$  die Zahl der positiven bzw. negativen Ladungsträger in der Volumeneinheit bedeuten.

Bezeichnen wir mit  $\varrho$  den spezifischen Widerstand und mit  $l$  die Länge des Leiters, dann gilt  $R = \varrho l/q$ . Mit dem OHMSchen Gesetz, geschrieben in der Form  $i = \mathfrak{E}l/R$ , und mit (25) und (26) erhalten wir:

$$i = N_+z_+e_0(u_+ + u_-) \mathfrak{E}q = \frac{\mathfrak{E}l}{R}$$

oder

$$\frac{l}{q \cdot R} = \frac{1}{e} = \kappa = N_+z_+e(u_+ + u_-). \quad (27)$$

Wir sehen, daß die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytkonzentration proportional sein sollte. Experimentell treten Abweichungen von der Proportionalität zwischen  $\kappa$  und der Elektrolytkonzentration auf, die auf die Wechselwirkungskräfte in der Lösung zurückzuführen sind. Es sind dies die chemischen Wechselwirkungen, die zum unvollständigen Zerfall in Ionen bei schwachen Elektrolyten führen, und die elektrostatischen Kräfte, die vor allem in den starken, d. h. praktisch stets vollständig dissoziierten Elektrolyten wirksam sind. Um bei der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen die Wechselwirkungskräfte sauber abtrennen und analysieren zu können, brauchen wir einen konzentrationsunabhängigen Ausdruck für die Leitfähigkeit, eine Größe, die sich immer auf die gleiche Zahl von Ladungsträgern bezieht. Das ist die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$ , definiert durch die Größengleichung

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}.$$

Ist  $c$  die Konzentration in Äquivalenten pro ml, so ist  $\lambda$  die Äquivalentleitfähigkeit; wird  $c$  in Molen pro ml angegeben, so handelt es sich bei  $\lambda$  um die molare Leitfähigkeit.

Die Konzentration in Äquivalenten in der Volumeneinheit ist durch das Verhältnis der Gesamtladung (eines Vorzeichens) in der Volumeneinheit zur FARADAYschen Zahl  $F$  gegeben:  $c = \frac{N_+z_+e_0}{F}$ . Damit wird

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = F(u_+ + u_-).$$

$\lambda_+ = Fu_+$  wird als Ionenleitvermögen bezeichnet; es folgt für die Überföhrungszahl (vgl. S. 298).

$$n_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}.$$

Beweglichkeiten lassen sich aus Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung der Überföhrungszahl, z. B. nach der HITTORF'schen Methode, ermitteln.

*Fragen:*

1. Die Beweglichkeit läßt sich aus der der Messung zugänglichen Größe  $\kappa$  sowie der Überföhrungszahl ermitteln. Wenn  $\kappa$  in den üblichen Einheiten angegeben wird, welche Einheiten errechnen sich für

- a. die Ionenleitfähigkeit,
- b. die Ionenbeweglichkeit,
- c. die Äquivalentleitfähigkeit?

Man überprüfe, welche Einheiten sich für die Beweglichkeit aus der Definition ergeben. In den Tabellen sind meist Ionenleitfähigkeiten vermerkt.

2. Man beweise die für die Widerstandsmessungen mit der WHEATSTONE-Brücke gültige Gleichung, ähnlich wie das hier für die Kompensationsschaltung geschehen ist.

## 4.2. Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit

Ionen bewegen sich sowohl unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bzw. Gradienten des elektrischen Potentials als auch unter dem Einfluß des Gradienten des chemischen Potentials. Es soll der Zusammenhang zwischen beiden gefunden werden. Der erste Vorgang wird als *Migration*, der letztere als *Diffusion* bezeichnet. Die dem chemischen Potentialgradienten entsprechende Triebkraft pro Mol ist

$$\mathfrak{R} = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

Auch hier kann man einen Proportionalitätsfaktor  $v_i$  definieren — die Geschwindigkeit ( $w$ ), bezogen auf die wirksame Kraft:

$$w = -v_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

Der Fluß durch einen Einheitsquerschnitt pro Zeiteinheit beträgt

$$s_i = -v_i \cdot c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

wobei  $c_i$  die Konzentration in der Volumeneinheit ist.

Mit  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$  (verd. Lösung!) erhalten wir für den Gradienten des chemischen Potentials

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = - \frac{RT}{c_i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right).$$

Man erhält so für den Fluß durch einen Einheitsquerschnitt pro Zeiteinheit

$$s_i = -RT v_i \frac{\partial c_i}{\partial x}.$$

Das 1. Diffusionsgesetz von FICK (1855) besagt, daß die pro Zeiteinheit durch einen Einheitsquerschnitt diffundierende Stoffmenge dem an dieser Stelle herrschenden Konzentrationsgradienten proportional ist:

$$s_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}.$$

$D_i$  ist der Diffusionskoeffizient der Ionensorte  $i$ .

Ein Vergleich der letzten Gleichungen zeigt  $D_i = RT \cdot v_i$ . Für die Bewegung  $w_i$  der Ionen im elektrischen Feld  $\mathfrak{E}$  wurde die Beweglichkeit  $u_i$  definiert:  $u_i = w_i/\mathfrak{E}$ . Die Kraft  $\mathfrak{K}$  pro Mol Ionen der Ladung  $z_i$  im Feld  $\mathfrak{E}$  beträgt  $\mathfrak{K} = z_i F \cdot \mathfrak{E}$ . Daher ist die Geschwindigkeit, bezogen auf die wirksame Kraft:

$$\frac{w_i}{z_i F \mathfrak{E}} = \frac{u_i}{z_i F}.$$

Ein Vergleich zeigt, daß  $v_i = u_i/z_i F$  gelten muß; daraus folgt schließlich nach NERNST (1888):

$$D_i = \frac{RT u_i}{z_i F}.$$

*Frage:*

Warum tritt in der letzten Gleichung die Temperatur auf? Unter welchen experimentellen Bedingungen ist der Diffusionskoeffizient, unter welchen Bedingungen die Beweglichkeit meßbar?

### 4.3. Schwache Elektrolyte

In schwachen Elektrolyten ist vor allem die unvollständige Dissoziation für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit verantwortlich. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierte Leitfähigkeit  $\lambda_0$  entspricht der vollständigen Dissoziation. Kann man in den Lösungen von anderen (elektrostatischen) Wechselwirkungen absehen, so läßt sich nach ARRHENIUS für den Dissoziationsgrad  $\alpha$  schreiben  $\alpha = \lambda/\lambda_0$ .

Nach Einsetzen in die Gleichung C.II.(171) ergibt sich die übliche Form des OSTWALDSchen Verdünnungsgesetzes:

$$K_c = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}, \quad (28)$$

das man zur graphischen Auswertung von Messungen umformen kann:

$$\lambda^2 c + K_c \lambda \lambda_0 - K_c \lambda_0^2 = 0.$$

*Frage:*

Was wird aufgetragen? Wie kann man graphisch aus den gemessenen Größen  $\lambda$  und  $c$  die Unbekannten  $K_c$  und  $\lambda_0$  ermitteln?

#### 4.4. Starke Elektrolyte

In starken Elektrolyten nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Elektrolytkonzentration nicht so stark ab wie in schwachen Elektrolyten. Je höherwertig die Ionen des starken Elektrolyten sind, desto größer ist die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit. Bezeichnet man das Verhältnis der Leitfähigkeit ( $\lambda_c$ ) bei der Konzentration  $c$  zu der bei unendlicher Verdünnung ( $\lambda_0$ ) als *Leitfähigkeitskoeffizient* ( $f_\lambda$ ):

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = f_\lambda,$$

so beobachtet man, daß der Leitfähigkeitskoeffizient im wesentlichen von Konzentration und Wertigkeit der Ionen abhängt.

Leitfähigkeitskoeffizient in Abhängigkeit von Konzentration und Wertigkeitstyp des Elektrolyten:

Typ	Konzentration		
	$10^{-3} n$	$10^{-2} n$	$0,1 n$
Ein-einwertig	0,98	0,93	0,83
Ein-zweiwertig } Zwei-einwertig }	0,95	0,87	0,75
Zwei-zweiwertig	0,85	0,65	0,40

Die Ionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung sind additiv sowohl für starke als auch für schwache Elektrolyte (vgl. Gl. (28)). Bei starken Elektrolyten gilt das auch in verdünnten Lösungen, wenn man die Ionenstärke der Lösung berücksichtigt.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration läßt sich durch das von KOHLRAUSCH (1900) gefundene Gesetz wiedergeben:

$$\lambda_c = \lambda_0 - A \sqrt{c}.$$

Die Konstante  $A$  hängt in ein und demselben Lösungsmittel im wesentlichen von der Ladung der Ionen ab, was auch obenstehende Tabelle belegt. In starken Elektrolyten sind offensichtlich die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte für die mit zunehmender Konzentration abnehmende Äquivalentleitfähigkeit verantwortlich. Das wurde frühzeitig erkannt. Die elektrostatische Wechselwirkung bildet die Grundlage der Theorie von DEBYE und HÜCKEL (1923).

Im Mittel werden sich in der Nähe eines gedachten Zentralions mehr Ionen entgegengesetzter als gleichsinniger Ladung aufhalten. Der Ausbildung dieser Ionenatmosphäre wirkt die Temperatur (Wärmebewegung) entgegen, ihre Bildung wird begünstigt durch ein höheres Potential  $\psi$  an der betreffenden Stelle in der Lösung und durch höhere Ladung der Ionen.

Quantitativ findet das seinen Ausdruck in dem **BOLTZMANN**SCHEN Verteilungssatz

$$N_+ dV = N_i \exp\left(\frac{-z_+ e \psi}{kT}\right) \cdot dV \quad (29)$$

$$N_- dV = N_i \exp\left(\frac{|z_-| e \psi}{kT}\right) \cdot dV \quad (30)$$

$N_+$  ( $N_-$ ) Zahl der positiven (negativen) Ladungsträger im Volumenelement  $dV$ ,  
 $z_+$  ( $z_-$ ) Zahl der Elementarladungen eines Kations (Anions),  
 $e$  Elementarladung,  
 $N_i$  mittlere Kationenkonzentration in der Volumeneinheit.

Ladungsdichten ( $\rho$ ) sind mit dem elektrischen Potential  $\psi$  durch die **POISSON**SCHEN Differentialgleichung verknüpft, die für den kugelsymmetrischen Fall lautet:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left( r^2 \cdot \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{4 \pi \rho}{\epsilon}$$

$r$  Entfernung vom Zentralion,  
 $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante.

Im allgemeinen ist die mit dem elektrischen Potential  $\psi$  zusammenhängende elektrische Energie klein, verglichen mit der Energie der Wärmebewegung  $z \cdot e_0 \psi \ll kT$ , und man kann den Exponenten durch eine Reihenentwicklung ersetzen

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Aus der Summe der beiden Gleichungen (29), (30), multipliziert mit den jeweiligen Ladungen, erhält man für die Ladungsdichte, wenn man die Elektroneutralitätsbedingung beachtet und die Reihen nach dem ersten Glied abbricht:

$$\begin{aligned} \rho &= N_i \left[ (z_+ e - |z_-| e) + z_+ e \cdot \frac{-z_+ e \psi}{kT} - |z_-| e \cdot \frac{|z_-| e \psi}{kT} \right] \\ &= -\frac{\psi}{kT} [N_i (z_+^2 e^2 + |z_-|^2 e^2)]. \end{aligned}$$

Der Ausdruck  $\rho = \frac{e^2 \cdot \psi}{kT} \cdot \sum_i N_i z_i^2$  wird in die **POISSON**SCHEN Differentialgleichung eingeführt.

Die Lösung der Differentialgleichung lautet

$$\psi = \frac{z_i e}{\epsilon r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \cdot e^{-\kappa r}, \quad (31)$$

wobei  $a$  der Minimalabstand ist, auf den sich ein Ion dem Zentralion nähern kann: „Mittlerer Ionendurchmesser“. Außerdem gilt

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi \cdot e^2}{\epsilon \cdot kT} \cdot \sum_i N_i z_i^2 = \frac{4 \pi e^2 \cdot N_L^2}{\epsilon \cdot RT} \cdot \sum_i c_i z_i^2.$$

$1/\kappa$  hat die Dimension einer Länge und wird vielfach als *DEBYESche Länge* bezeichnet. Sie gibt den „Radius der Ionenwolke“ an, d. h. jener Kugel, in der die Ladung des Zentralions gerade durch die entgegengesetzte Ladung der Ionenwolke aufgehoben wird. Die abnehmende Leitfähigkeit von Elektrolyten mit zunehmender Konzentration läßt sich nun anschaulich so verstehen: Durch die Bewegung des Zentralions im elektrischen Feld muß die Ionenwolke vor dem Ion aufgebaut und hinter ihm abgebaut werden, das erfolgt mit einer geringen Verzögerung (*Relaxationszeit*)<sup>1)</sup>, so daß der Ladungsschwerpunkt der Ionenwolke etwas hinter dem Mittelpunkt des Zentralions liegt. Die Ionenwolke ist etwas deformiert, asymmetrisch, und übt eine bremsende elektrostatische Kraft auf die Bewegung des Zentralions aus (Relaxationskraft, Relaxationseffekt). Als zweite Kraft ist die „elektrophoretische Kraft“ wirksam. Sie beruht darauf, daß die Ionenwolke überwiegend aus Gegenionen besteht, die durch ihre Bewegung in entgegengesetzter Richtung den Lösungsmittelmolekeln einen Impuls in gleicher Richtung erteilen; das wirkt sich wie eine zusätzliche Reibungskraft aus. Beide Kräfte sind dem Radius der Ionenwolke umgekehrt proportional und führen zu der von KOHLRAUSCH beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit (Quadratwurzelgesetz S. 308).

Die DEBYE-HÜCKELSCHE Theorie gestattet auch, den Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. Er entspricht der Arbeit, die zu leisten wäre, wenn ein Mol von einer gedachten Lösung ohne elektrostatische Wechselwirkung in eine Lösung mit elektrostatischer Wechselwirkung überführt wird.

Das elektrische Potential, das die Ionenwolke am Ort des Zentralions hervorruft, läßt sich mühelos aus Gleichung (31) berechnen<sup>2)</sup>. Es stellt die Arbeit dar, die pro Einheitsladung bei der oben gedachten Überführung zu leisten wäre. Dieser Betrag, mit der Ladung des Zentralions  $z_i e$  multipliziert, ergibt den individuellen Aktivitätskoeffizienten, der nur zugänglich ist, sofern wir uns im Bereich der Gültigkeit des DEBYE-HÜCKELSCHEN Grenzzesetzes befinden<sup>3)</sup>, in dem für einen binären Elektrolyten  $f_+ = f_- = f_{\pm}$  gilt. Für den mittleren Aktivitätskoeffizienten ergibt die Rechnung:

$$\lg f_{\pm} = - \frac{Az_+ \cdot |z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}},$$

wobei  $A$  und  $B$  von Temperatur und Lösungsmittel abhängige Konstanten sind und anstelle der Konzentration die Größe Ionenstärke eingeführt wurde. Sie ist definiert durch  $I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$ . Der Faktor  $1/2$  bewirkt, daß für ein-einwertige Elektrolyte Konzentration und Ionenstärke den gleichen Wert besitzen. Die Ionenstärke ist ein sehr häufig anstelle der Konzentration verwendeter Parameter, weil die elektrostatische Wechselwirkung bei fast allen elektrochemischen Erscheinungen eine Rolle spielt.

1) Die Relaxationszeit ist umgekehrt proportional der Konzentration und Ladung der Ionen und der Leitfähigkeit.

2) S. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966, S. 171.

3) Der Gültigkeitsbereich erstreckt sich für ein-einwertige Elektrolyte in wässriger Lösung bis maximal  $10^{-3}$  molar. Er nimmt ab mit zunehmender Wertigkeit der Ionen und abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Tatsächlich stellt man fest, daß der Aktivitätskoeffizient nicht, wie es die Theorie der interionischen Wechselwirkung verlangt, monoton abfällt, sondern er durchläuft ein Minimum und kann in konzentrierten Lösungen größer als eins werden. Folgende empirische Gleichung mit einem Zusatzglied gibt die Versuche in konzentrierteren Lösungen meist gut wieder ( $C$  ist eine Konstante):

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A|z_{-}| \cdot z_{+} \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + C \cdot I.$$

Unter anderem ist das letzte Glied auf das unberücksichtigte Eigenvolumen der Ionen in der Ionenwolke zurückzuführen (vgl. bei realen Gasen das Verhalten von  $pv$  als Funktion von  $v$ ).

*Fragen:*

1. Wird sich die Ionenleitfähigkeit von  $K^{+}$  in  $KCl$  von derjenigen in einem Überschub von  $HCl$  unterscheiden?
2. Welche Größen muß man messen, um Auskunft über die Wechselwirkungskräfte zu erhalten? Schlagen Sie Meßmethoden vor. Welche von den Größen ist von größter Allgemeinbedeutung?
3. Wie würden sich extrem hohe Feldstärken und extrem hohe Frequenzen des angewandten Wechselstromes auf die meßbaren Leitfähigkeiten auswirken?

#### 4.5. Elektrodenkinetik

In der elektrochemischen Kinetik kann im Unterschied zur chemischen Kinetik die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges vom Elektrodenpotential abhängen. Der leicht meßbare Stromfluß und die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion sind einander äquivalent. Der Stoffumsatz pro Zeitflächeneinheit an der Elektrodenoberfläche  $(\partial N / \partial t)_{x \rightarrow 0}$  und die Stromdichte sind verknüpft durch

$$\left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_{x \rightarrow 0} = \frac{i}{nF}. \quad (32)$$

$N$  ist die Zahl der an der Elektrode ausgetauschten Ladungen.

$x$  ist der Abstand von der Elektrodenoberfläche.

Der Gesamtvorgang läßt sich in folgende Schritte aufteilen:

1. Antransport der Ausgangsstoffe. Es überlagern sich hierbei meist Konvektion und Diffusion.
2. Durchtrittsreaktion. Durchtritt der Ladungsträger durch die Phasengrenze.
3. Abtransport der Produkte (in der Regel Überlagerung von Diffusion und Konvektion).

Im stationären Zustand (d. h. abgesehen von einer kurzen Zeit nach Einschalten der Spannung) laufen alle Vorgänge mit gleicher Geschwindigkeit ab, sonst würden Stauungen auftreten und der Zustand nicht stationär werden.

Solange kein Sättigungsgleichgewicht unter Beteiligung des Reaktionsproduktes an der Phasengrenze erreicht ist (in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche dominieren die Diffusionsvorgänge gegenüber der Konvektion), wird

der Abtransport sich immer auf den Antransport einstellen können und ihm entsprechen, d. h. nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Von den Schritten 1 und 2 weist das geschwindigkeitsbestimmende Stadium die größte Abweichung vom Gleichgewicht auf. Es können auch beide Stadien teilweise geschwindigkeitsbestimmend sein. Ist nur ein Stadium geschwindigkeitsbestimmend, so prägt es dem Gesamtvorgang, der sich in den Meßwerten ausdrückt, seine Merkmale auf.

Es besteht die Möglichkeit, daß der Durchtrittsreaktion noch eine chemische Reaktion vor- oder nachgelagert ist; bei nicht zu schnellen homogenen Reaktionen kommt es zu einer Überlagerung mit den Transportvorgängen. Rechnerisch wird das Problem dann sehr schwierig, und wir wollen von dieser Möglichkeit absehen.

Befindet sich ein System beim Gleichgewichtspotential, so fließt kein Strom durch den äußeren Stromkreis. Bei Stromfluß durch die Elektrode weicht das Potential  $\varepsilon$  von seinem Gleichgewichtswert  $\varepsilon_g$  ab. Die Differenz (zum Gleichgewichtspotential) bezeichnen wir als Überspannung ( $\eta$ )  $\eta = \varepsilon - \varepsilon_g$ . Elektroden, die bei kleinem Strom bereits große Überspannungen aufweisen, werden vielfach als polarisierbar, solche, die umgekehrt schon bei kleinen Überspannungen große Ströme durchlassen, als schwer polarisierbar bezeichnet. Die Substanz, die an der Elektrode überwiegend oxydiert oder reduziert wird und ohne die ein anderer Elektrodenvorgang mit höherer Überspannung an der Elektrode ablaufen müßte, wird meist Depolarisator genannt.

Bei einer Diffusionsüberspannung ist der Transport der Ausgangsstoffe zur Elektrode geschwindigkeitsbestimmend (Schritt 1), die Konzentration an der Elektrodenoberfläche unterscheidet sich wesentlich von derjenigen im Lösungsinnen. In die NERNSTsche Gleichung für das Elektrodenpotential ist jedoch die Konzentration des potentialbestimmenden Stoffes an der Elektrodenoberfläche einzusetzen, deshalb wird das Potential sich von demjenigen ohne Stromfluß unterscheiden. Die Erscheinung der Diffusionsüberspannung ist für die Polarographie von besonderer Bedeutung.

Ist Schritt 2 geschwindigkeitsbestimmend, so liegt Durchtrittsüberspannung vor. Bei reiner Durchtrittsüberspannung herrschen keine merklichen Konzentrationsunterschiede zwischen Lösungsinne und der Elektrodenoberfläche. Es treten aber merkliche Abweichungen hinsichtlich des Gleichgewichtes auf, das durch die NERNSTsche Gleichung gekennzeichnet ist: Das Gleichgewicht zwischen Elektrodenpotential und Konzentration der potentialbestimmenden Substanz an ihrer Oberfläche ist gestört.

Es sollen im folgenden beide Arten der Überspannung nacheinander ausführlicher erörtert werden.

#### 4.5.1. Diffusionsüberspannung

Die Diffusionsüberspannung ist mit Konzentrationsunterschieden verknüpft. Das führt zu Dichteunterschieden an der Elektrodenoberfläche, die wiederum Konvektionsströmungen verursachen; diese werden als *natürliche Konvektion* bezeichnet. Wird die Konvektion verhindert, so dehnt sich der Konzentrationsgradient langsam immer weiter in das Lösungsinne aus, und es kann sich kein stationärer Zustand ausbilden. Den stationären Zustand kann man durch gleichmäßiges Rühren (*erzwungene Konvektion*) erreichen, bei nicht zu niedriger Rührgeschwindigkeit läßt sich die natürliche Konvektion vernachlässigen.

Es ist bekannt, daß die Viskosität der Flüssigkeit einen Strömungsgradienten an einer Festkörperoberfläche hervorruft, d. h., daß die Strömung an der Festkörperoberfläche gegen Null geht und dort etwa linear mit der Entfernung von der Oberfläche zunimmt.

Um die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion unter stationären Bedingungen zu erfassen, ging NERNST (1904) von der vereinfachenden Vorstellung aus, daß es an der Oberfläche eine adhärierende Grenzschicht (der Dicke  $\delta$ ) gibt, in der keine Konvektion herrscht und nur die Gesetze der Diffusion gelten. In der Entfernung  $\delta$  von der Elektrodenoberfläche soll der abrupte Übergang zum Lösungsinneren stattfinden, wo der Stoff allein durch Konvektion transportiert wird.

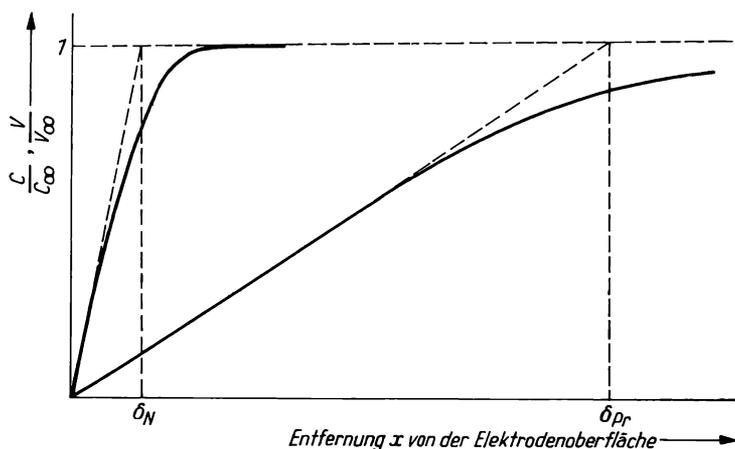


Bild C.34. Konzentration ( $c$ ) und Strömungsgeschwindigkeit ( $v$ ) in Abhängigkeit von der Entfernung von der Elektrodenoberfläche bei laminarer Strömung.  $\delta_{pr}$ -Strömungsgrenzschicht,  $\delta_N$  die der wirklichen Diffusionsgrenzschicht äquivalente NERNSTsche Schicht

Die Hydrodynamik hat gezeigt, daß sich in wäßrigen Lösungen die Strömungsgrenzschicht, bei der die Strömungsgeschwindigkeit vom Wert im Inneren der Lösung auf Null abfällt, etwa zehn mal so weit in das Innere erstreckt wie die Diffusionsgrenzschicht, in der die Konzentration vom Wert im Inneren der Lösung auf Null abfällt. In Wirklichkeit weisen die Grenzschichten auch keine so schroffen Übergänge auf, wie NERNST annahm. Es läßt sich aber immer eine äquivalente NERNSTsche Schicht der Dicke  $\delta_N$  angeben, für die man die folgenden sehr einfachen Annahmen zugrunde legen kann und durch die die gleiche Stoffmenge zur Elektrodenoberfläche gelangt wie durch die wirkliche Diffusionsgrenzschicht (vgl. Bild C.34.).

In der NERNSTschen Schicht sind die FICKSchen Diffusionsgesetze anwendbar. An der Elektrodenoberfläche muß der Diffusionsstrom der elektrischen Stromdichte  $i$  äquivalent sein (Kontinuitätsbedingung):

$$\frac{i}{nF} = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (33)$$

Das ist das erste FICKSche Gesetz der Diffusion.

Unter stationären Bedingungen stellt sich ein konstanter Konzentrationsgradient in der Grenzschicht ein, an jeder Stelle bleibt die Konzentration zeitlich konstant, das zweite Ficksche Gesetz<sup>1)</sup> nimmt die Form an:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0,$$

daraus folgt durch Integration

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \text{const},$$

d. h., es stellt sich ein lineares Konzentrationsgefälle ein, und wir können für Gleichung (33) schreiben:

$$i = nFD \frac{\bar{c} - c_0}{\delta}. \quad (34)$$

$\bar{c}$  = Konzentration im Lösungsinernen,  
 $c_0$  = Konzentration an der Elektrodenoberfläche.

Wird  $c_0 = 0$ , so ist der Grenzstrom ( $i_g$ ) erreicht. Das heißt, in diesem Gebiet stellt sich ein charakteristischer potentialunabhängiger Strom ein:

$$i_d = \frac{nFD}{\delta} \bar{c}. \quad (35)$$

Bei Ionen käme im allgemeinen noch ein Glied hinzu (Migrationsstrom), das der Überführung im elektrischen Feld Rechnung trägt; es kann je nach den Umständen den Strom  $i_d$  bzw.  $i$  vergrößern oder verringern. Man arbeitet jedoch fast immer in einem beträchtlichen Überschuß an Fremd- oder Leitelektrolyt. Die Überführung im elektrischen Feld durch das potentialbestimmende Ion ist dann vernachlässigbar, und es gelten die angegebenen Gleichungen.

Mit (35) erhält man aus Gleichung (34)

$$i = i_d - \frac{nFD}{\delta} c_0 \quad \text{bzw.} \quad c_0 = (i_d - i) \frac{\delta}{nFD}. \quad (35 \text{ a})$$

Da  $\bar{c} = i_d \cdot \frac{\delta}{nFD}$ , erhält man für die Diffusionsüberspannung:

$$\eta_D = \varepsilon_g - \varepsilon_i = \left( \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \bar{c} \right) - \left( \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_0 \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_d}{i_d - i} \right). \quad (36)$$

Gleichung (35) zeigt, daß der Diffusionsgrenzstrom der Konzentration des potentialbestimmenden Ions im Lösungsinernen proportional ist, der Diffusionsstrom bestimmt den elektrischen Stromfluß; für die entstehende Komponente ist es umgekehrt: Der Stromfluß bestimmt den Konzentrationsgradienten, sie sind gleichfalls einander proportional. Falls die Konzentration des Produktes im Inneren vernachlässigbar ist, ist die Konzentration des Produktes an der Elektrode dem Stromfluß proportional (vgl. die folgende Gleichung (35 b)).

<sup>1)</sup> Der Zusammenhang zwischen dem ersten und dem zweiten Fickschen Gesetz der Diffusion möge einem Lehrbuch der physikalischen Chemie entnommen werden.

### 4.5.2. Grundlagen der Polarographie<sup>1)</sup>

Die Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration des Depolarisators wird zur quantitativen Bestimmung von Metallkationen und anderen, insbesondere elektrochemisch reduzierbaren Substanzen in der Polarographie benutzt.

Es wird in einem Überschuß an Leitelektrolyt gemessen. Als Katode dient die tropfende Quecksilberelektrode (Tropfzeit etwa drei Sekunden), deren Oberfläche sich ständig erneuert, so daß Vergiftungserscheinungen eine wesentlich geringere Rolle spielen als bei Festelektroden. Das Potential der Quecksilbertropfelektrode wird durch zwei Konzentrationen bestimmt:

1. der Konzentration der abscheidbaren Kationen an der Elektrodenoberfläche ( $c_0$ ),
2. der Konzentration des im Quecksilber gelösten, abgeschiedenen Metalls ( $c_{\text{Hg}}^0$ ). Letztere Konzentration ist der fließenden Stromdichte proportional. Auch im Quecksilber ist durch das ständige Tropfen eine Konvektion vorhanden, man kann mit einer NERNSTschen Grenzschicht der Dicke  $\delta'$  rechnen, der Diffusionskoeffizient sei  $D'$ . Es gilt

$$c_{\text{Hg}}^0 = \frac{i \delta'}{nF \cdot D'} \quad (35 \text{ b})$$

und mit (35 a)

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{c_{\text{Hg}}^0} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \left( \frac{i_d - i}{i} \right) \cdot \frac{\delta}{D} \cdot \frac{D'}{\delta'} \right], \\ \varepsilon &= \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_d - i}{i} \right), \end{aligned} \quad (37)$$

die Gleichung für polarographische Stromspannungskurve, vgl. Bilder G.43., G.44.

$\varepsilon_{1/2}$  wird als Halbstufenpotential bezeichnet, weil bei  $i = i_d/2$   $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$  ist. Von der Einführung von Aktivitätskoeffizienten wurde abgesehen. Das Halbstufenpotential hängt eng mit dem Standardpotential des Redoxsystems zusammen, ist also für die betreffende Komponente der Lösung kennzeichnend.

Treffen obige Voraussetzungen zu, d. h., liegt praktisch nur Diffusionsüberspannung vor, so wird das System als „reversibel“ (im polarographischen Sinn) bezeichnet. Wegen diesbezüglicher Kriterien sei auf die Spezialliteratur verwiesen.

Eine genaue Berechnung der Diffusionsgrenzstromdichte ist deshalb sehr erschwert, weil u. a. der sich ausdehnende Tropfen nicht genau kugelsymmetrisch ist, die Kapillare abschirmend wirkt, der zweite Tropfen relativ zum ersten in eine verarmte Lösung einfließt. Eine Näherungsgleichung für den Grenzstrom nach ILKOVIC ist in G.II.3.1. zu finden.

Die Quecksilbertropfelektrode ist für Elektrodenvorgänge anwendbar, die etwa zwischen +0,3 Volt bis -1,8 Volt gegen die Normalkalomelektrode ablaufen. Die Grenzen sind gegeben durch die anodische Auflösung des Queck-

<sup>1)</sup> Siehe auch Abschn. G.3.

silbers einerseits, durch die Abscheidung der Alkalikationen des Leitsalzes bzw. von Wasserstoff andererseits.

1942 wurde von LEWITSCH gezeigt, daß an der sich um ihre Achse drehenden Scheibenelektrode nicht nur eine Strömungsgrenzschicht, sondern auch eine Diffusionsgrenzschicht von einheitlicher Dicke ( $\delta$ ) entsteht. Es gilt näherungsweise:

$$\delta = 1,62 \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \left( \frac{\nu}{2\pi u} \right)^{1/2}$$

$\nu$  = kinematische Zähigkeit, d. h. dynamische Zähigkeit dividiert durch die Dichte,

$u$  = Zahl der Umdrehungen pro Sekunde.

Die Scheibenelektrode ist für Oxydationsvorgänge und Polarographie in oxydierenden Medien besonders geeignet. Sie läßt sich bis zu positiveren Potentialen im Vergleich zur Quecksilberelektrode einsetzen.

Das Gefäß muß genügend groß sein, um die Strömung nicht zu stören. Auch die Scheibe muß groß genug sein, damit sich der Scheibenrand nicht bemerkbar macht. Beide Bedingungen sind leicht realisierbar. Bei hohen Umdrehungszahlen ist eine größere Genauigkeit als mit dem Quecksilbertropfen erreichbar. Ist der Grenzstrom der Wurzel aus der Umdrehungszahl proportional, so liegt allein Diffusionshemmung im Grenzstromgebiet vor. Die Scheibenelektrode dient besonders zur Aufklärung von Elektrodenvorgängen an Festkörperoberflächen, weil selbst bei Überlagerung von Diffusions-, Durchtritts- und anderen Hemmungen eine quantitative Trennung der einzelnen Überspannungsanteile möglich ist, worauf hier aber nicht eingegangen werden kann.

*Frage:*

Man stelle die Gleichung für die polarographische Stromspannungskurve an einer rotierenden Scheibe auf unter der Annahme, es handle sich um ein Redoxsystem, und die Konzentration der einen Komponente, die als Produkt entsteht, sei so klein im Lösungsinnen, daß sie im Ausdruck für den Konzentrationsgradienten nicht berücksichtigt werden muß. Mit welcher Potenz erscheint der Diffusionskoeffizient im Ausdruck für das Halbwellenpotential?

#### 4.5.3. Durchtrittsüberspannung

Solange das Gleichgewicht



eingestellt ist, gilt die NERNSTSCHE Gleichung. Hierbei wird die Substanz in der oxydierten Form durch  $O$ , in der reduzierten Form durch  $R$  symbolisiert.  $i_-$  und  $i_+$  sind die jeweiligen katodischen und anodischen Teilstromdichten. Die Durchtrittsreaktion ist der für die Elektrochemie charakteristische Teilschritt. Ihre Geschwindigkeit ist abhängig vom Elektrodenpotential, d. h. sie wird durch das elektrische Feld in der starren Doppelschicht stark beeinflußt. In der starren Doppelschicht können so hohe Feldstärken herrschen, daß auch die Geschwindigkeiten rein chemischer Reaktionen merklich verändert werden.

Den Zusammenhang zwischen Durchtrittsreaktionsgeschwindigkeit und Elektrodenpotential stellt die bereits seit 1905 bekannte TAFELSche Gleichung dar:

$$\eta = a + b \ln i,$$

wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind.

Daß bei gehemmter Durchtrittsreaktion theoretisch ein exponentieller Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Stromdichte bestehen muß, wurde aber erst viel später von BUTLER (1924), VOLMER und ERDEY-GRUZ (1930)

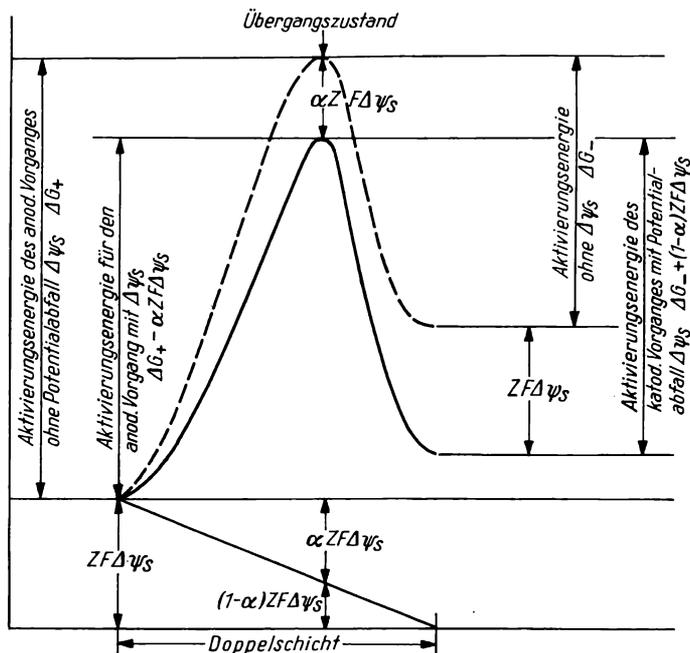


Bild C.35. Darstellung des Einflusses des Potentialabfalls in der Doppelschicht auf den anodischen und den katodischen Vorgang. Der Potentialabfall in der starren Doppelschicht  $\Delta\psi_s$  sowie die Aktivierungsenergien in Abwesenheit eines elektrischen Feldes sind nicht meßbar

erkannt. Der exponentielle Zusammenhang ist deshalb verständlich, weil im Verlauf der Durchtrittsreaktion eine Ladung den Potentialunterschied zwischen Lösung und Elektrode durchlaufen muß. Das entspricht einer Arbeit, einem Energiebetrag. In der chemischen Kinetik muß ein Energiebetrag (Aktivierungsenergie) aufgebracht werden, um in den Übergangszustand zu gelangen. Im elektrochemischen Fall muß der Übergangszustand innerhalb der starren Doppelschicht lokalisiert sein, deren Begrenzungen sich nahe der Oberfläche in der Lösung einerseits, im Metall andererseits befinden. Deshalb wirkt sich ein Teil des Potentialabfalls fördernd auf den einen Schritt, der andere Teil hemmend auf den gegenläufigen Schritt aus (Bild C.35.).

Nun ist die Potentialdifferenz in der starren Doppelschicht nicht der Messung zugänglich. Wird die Ionenstärke und damit der Potentialabfall in der diffusen Doppelschicht konstant gehalten, so ist die Änderung des Elektrodenpotentials ein Maß für die Änderung der Potentialdifferenz in der starren Doppelschicht. Der Einfluß dieser Änderung auf die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion ist dann meßbar. Was für den nicht zugänglichen Potentialsprung selbst gilt, trifft auch für die der Messung zugängliche Änderung der Potentialdifferenz zu: Nur ein Teil wirkt sich fördernd auf den einen Schritt, der andere Teil wirkt sich hemmend auf den gegenläufigen Vorgang aus, weil die Spannungsänderung die gesamte Doppelschicht betrifft, während der Übergangszustand zwischen den Begrenzungen der HELMHOLTZschen Doppelschicht lokalisierbar ist; in den ersten Arbeiten wurde angenommen, daß der Zwischenzustand symmetrisch bezogen auf Ausgangs- und Endzustand ist. Es wurde für den anodischen Durchtrittsstrom  $i_+$  gesetzt

$$i_+ = z \cdot F \cdot k_+ \cdot C_{0R}^z \exp\left(\frac{\alpha z \cdot F \Delta\psi_s}{RT}\right).$$

Dabei ist  $z$  die in der Durchtrittsreaktion ausgetauschte Zahl von Ladungen, in Gleichung (38) ist  $z = 1$ . Für die Mehrzahl der Fälle trifft dies zu.

$C_{0R}$  = Konzentration der reduzierten Form an der Elektrodenoberfläche,

$\Delta\psi_s$  = Potentialabfall in der starren Doppelschicht,

$\alpha$  = Durchtrittsfaktor, der zunächst  $\alpha = 1/2$  gesetzt wurde, d. h., es wurde angenommen, daß die beiden gegenläufigen Vorgänge in gleichem Maße nur mit entgegengesetzten Vorzeichen in ihrer Geschwindigkeit von  $\Delta\psi_s$  beeinflußt werden. Es gilt aber allgemein  $0 < \alpha < 1$ .

$k_+$  = eine Konstante, die mit der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Kinetik vergleichbar ist.

Analog gilt für den katodischen Durchtrittsstrom:

$$i_- = z \cdot F \cdot k_- \cdot C_{0O}^z \exp\left(\frac{-(1 + \alpha) z F \Delta\psi_s}{RT}\right). \quad (39)$$

Die Bedeutung der Symbole ist sinngemäß zu übertragen. Das ist die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik. Der Exponent  $z_0$  bzw.  $z_r$  wird als elektrochemische Reaktionsordnung bezeichnet und besitzt eine analoge Bedeutung für die Aufstellung des Mechanismus der Durchtrittsreaktion wie die Reaktionsordnung in der chemischen Kinetik. Er ist meist gleich eins, wie im folgenden vorausgesetzt wird.

Es sind nur Änderungen im Potentialabfall in der starren Doppelschicht über die Änderungen des Elektrodenpotentials bei konstanter Ionenstärke zugänglich. Es ist deshalb zweckmäßig, ein bestimmtes Elektrodenpotential als Bezugspunkt zu wählen. Das Gleichgewichtspotential ( $\epsilon_g$ ) ist dazu besonders geeignet, hier laufen die beiden gegensinnigen Prozesse mit gleicher Geschwindigkeit ab. Es gilt für die Austauschstromdichte  $i_0$ :

$$i_0 = z \cdot F \cdot k'_+ \cdot C_{0R} \exp\left(\frac{\alpha z F \epsilon_g}{RT}\right) = z F k'_- C_{0O} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) z F \epsilon_g}{RT}\right). \quad (40)$$

Mit  $\eta = \varepsilon - \varepsilon_g$  und unter Berücksichtigung, daß in Gleichgewichtsnähe die meßbare Stromdichte der Differenz der beiden gegenläufigen Teilstromdichten gleich ist, ergibt sich die der Messung zugängliche Stromdichte zu:

$$i = i_+ - |i_-| = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha \cdot z \cdot F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right) \right]. \quad (41)$$

In genügender Gleichgewichtsnähe können wir den Exponentialausdruck in eine Reihe entwickeln und nach dem ersten Glied abbrechen. Für  $\eta \ll RT/zF$  erhalten wir dann:

$$i = i_0 \left[ \frac{\alpha \cdot z \cdot F \eta}{RT} + \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] = \frac{i_0 z F \eta}{RT}. \quad (42)$$

$$\left( \frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{z \cdot F}{RT} \cdot i_0. \quad (43)$$

Aus der Neigung der Strom-Spannungs-Kurve beim Gleichgewichtspotential läßt sich die Austauschstromdichte ermitteln. Die Neigung ist unabhängig vom Durchtrittsfaktor und wird in Form der Gleichung (43) als Polarisationsleitwert bezeichnet, der reziproke Ausdruck ist der Durchtrittswiderstand.

In großer Entfernung vom Gleichgewicht  $\eta \gg (RT/zF)$  ist es möglich, den gegenseitigen Vorgang unberücksichtigt zu lassen, und wir erhalten:

$$\ln i_+ = \ln i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{RT} = \ln i.$$

Das ist die umgeformte Gleichung von TAFEL, die von ihrem Entdecker ganz anders erklärt wurde. Die Neigung dieser Geraden ergibt den Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , und aus der Extrapolation von  $\ln i_+$  auf  $\eta = 0$  folgt  $\ln i_0$ , das ist also eine zweite Möglichkeit,  $i_0$  zu bestimmen.

Vorgänge mit hoher Austauschstromdichte eignen sich besonders gut zur Indikation in potentiometrischen Titrationen. Die NERNSTSCHE Gleichung gilt bis zu um so geringeren Konzentrationen, je größer die Austauschstromdichte des betreffenden Vorganges, bezogen auf eine bestimmte Konzentration der Partner, z. B. 1 molar (Standardaustauschstromdichte), ist, d. h., es gibt keine allgemeine Konzentrationsgrenze für die Anwendbarkeit der NERNSTSCHE Gleichung. Gleichung (40) zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte, wobei berücksichtigt werden muß, daß auch  $\varepsilon_g$  von der Konzentration der potentialbestimmenden Stoffe abhängt. Je größer die Austauschstromdichte, desto polarographisch reversibler kann sich das System verhalten.

*Fragen:*

1. Man versuche aus der Grundgleichung der elektro-chemischen Kinetik die NERNSTSCHE Gleichung für den Gleichgewichtsfall abzuleiten.
2. Wie hängt die Austauschstromdichte von der Konzentration des potentialbestimmenden Stoffes ab? Hinweis: Man logarithmiere Gleichung (40) und leite nach dem Logarithmus der Konzentration ab, von der auch das Gleichgewichtspotential abhängt, und berücksichtige, daß  $\partial y / \partial x = (\partial y / \partial z) \cdot (\partial z / \partial x)$  ist.

3. Unter Berücksichtigung von der Antwort zu 2. diskutiere man, wie die elektrochemische Reaktionsordnung bezüglich der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Partner ermittelt werden kann. Welche Reaktionsordnung ergibt sich bezüglich der unbeteiligten Lösungskomponenten?
4. Wie könnte man die Reaktionsordnung aus der Durchtrittsströmdichte ermitteln, und welche experimentelle Schwierigkeit wird sich dabei meist ergeben?
5. Es wurde gesagt, daß das geschwindigkeitsbestimmende Stadium die größten Abweichungen vom Gleichgewicht aufweist. Durch welche Größen würden Sie diese Abweichungen messen, und wie würden Sie die Abweichungen vergleichen bei Vorliegen von Diffusionsüberspannung und Durchtrittsüberspannung?

## **D. VERBINDUNGEN UND REAKTIONEN IN DER ANORGANISCHEN CHEMIE**

Die Natur bietet eine Vielzahl stofflicher Erscheinungsformen. Aber nicht nur die natürlich vorkommenden Stoffe sind Gegenstand der chemischen Forschung. Täglich werden durch die präparative Kunst des Chemikers neue Verbindungen geschaffen. Schon heute sind viele hunderttausend Verbindungen bekannt, deren physikalisches und chemisches Verhalten nach den verschiedensten Methoden studiert worden ist. Das vorliegende Material wäre unübersehbar und für eine gezielte Anwendung unbrauchbar, wenn es der Theorie nicht gelingt, die Fülle der Einzeltatsachen auf wenige grundlegende Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen. Obwohl wir heute noch weit entfernt von der quantitativen Erfassung aller Zusammenhänge sind, ist es durch die Kenntnisse des Feinbaus der Materie möglich geworden, die wichtigen Eigenschaften und Gesetze der verschiedenen Stoffarten und Reaktionstypen von einer einheitlichen Betrachtungsweise her zu verstehen. Das experimentelle und theoretische Studium dieser Zusammenhänge soll das Ziel dieses Kapitels sein.

### **D.I. ALLGEMEINER TEIL**

#### **D.1. Isolierung und Einteilung der reinen Stoffe**

##### **1.1. Heterogene und homogene Systeme**

Meist liegen die Stoffe in der Natur nicht rein, sondern als mehr oder weniger komplizierte Gemische vor. Hierzu gehören die wichtigsten Rohstoffe der chemischen Industrie, wie Kohle, Erdöl, Erze, Mineralsalze, natürliches Wasser und Luft. Die Auftrennung dieser Gemische in reine Produkte mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden ist eine der Hauptaufgaben des Chemikers und Verfahrenstechnikers in der Industrie. Aber auch beim analytischen und präparativen Arbeiten im Laboratorium werden die hierbei notwendigen Methoden ständig angewendet. Jeder, der die Chemie als experimentelle Wissenschaft betreiben möchte, muß deshalb die Arbeitstechnik dieser Grundoperationen sicher und exakt beherrschen lernen und an der ständigen Weiterentwicklung dieser Fertig-

keiten arbeiten. Die hierzu notwendigen Grundlagen sind im Kapitel A. dieses Buches beschrieben.

Der erste Schritt ist die Untersuchung, ob das vorliegende Material ein homogenes oder heterogenes System bildet. Ein homogenes System ist äußerlich völlig einheitlich. Es kann sich in diesem Fall entweder um eine reine Substanz handeln oder um ein Gemisch verschiedener Stoffe, deren Unterscheidung selbst bei Anwendung eines Mikroskops nicht mehr möglich ist. Luft und Meerwasser sind Beispiele für natürlich vorkommende homogene Systeme, die aus verschiedenen reinen Stoffen bestehen.

Ein heterogenes System liegt vor, wenn Phasen zu erkennen sind. Eine Phase umfaßt dabei alle Anteile des Systems der gleichen Art, die von anderen Teilen des Systems durch Grenzflächen getrennt sind, also z. B. alle Öltröpfchen, die sich in einer bestimmten Menge Milch befinden. Es ist zu beachten, daß eine Phase nicht notwendigerweise aus einem reinen Stoff zu bestehen braucht und umgekehrt ein reiner Stoff nicht nur in einer Phase vorliegen muß. Betrachten wir zur Veranschaulichung eine gesättigte, wäßrige Salzlösung über dem ungelösten Salz als Bodenkörper. Das System setzt sich dann aus zwei Phasen zusammen. Die feste Phase, die Gesamtheit der ungelösten Salzkristalle, besteht aus einem reinen Stoff. Die flüssige Phase ist dagegen eine homogene Mischung der beiden Substanzen Salz und Wasser. Wird die Salzlösung so stark abgekühlt, daß ein Teil des Wassers in Form von Eiskristallen erstarrt, so besteht das System aus zwei festen Phasen (Salz und Eis) und einer flüssigen Phase (verbleibende Salzlösung). Der reine Stoff Wasser ist in diesem Falle auf zwei Phasen verteilt.

*Fragen:*

Wieviel Phasen und Bestandteile enthalten folgende chemische Systeme?

- a. Flüssige Luft im Gleichgewicht mit ihrem Dampf;
- b. 10 ml einer 0,1 M Natriumchloridlösung werden mit 5 bzw. 10 ml einer 0,1 M Silbernitratlösung gefällt;
- c. 10 g Blei werden in einem evakuierten Quarzrohr zur Hälfte geschmolzen;
- d. Eine eutektische Mischung von Blei und Silber ist etwa zur Hälfte erstarrt.

Ferner ist für jede Phase zu entscheiden, ob es sich um einen reinen Stoff oder ein Gemisch handelt.

## 1.2. Die Trennung heterogener Systeme in homogene Bestandteile

Die Trennung eines heterogenen Materials kann mit Hilfe von physikalischen Methoden erreicht werden, wobei unterschiedliche Eigenschaften der einzelnen Phasen, besonders Teilchengröße und Dichte, ausgenutzt werden. Wir können hier nur einen kurzen Überblick über einige häufig angewendete Methoden geben.

*System: fest – fest*

1. *Sieben:* Trennen eines Gemisches verschiedener Korngröße mit Hilfe von Siebplatten verschiedener Porendurchmesser.
2. *Schlämmen oder Sichten:* Trennen eines Gemisches von Teilchen verschiedener Dichte durch einen bewegten Flüssigkeits- oder Gasstrom (Beispiel: Goldwäscherei).

3. *Flotation oder Schwimmaufbereitung*: Es handelt sich um ein bei der Erzaufbereitung häufig benutztes Verfahren. Das feste Gemenge wird in fein verteilter Form in einer Flüssigkeit aufgeschlämmt und durch Einblasen von Luft ein dicker Schaum erzeugt. Nur die nichtbenetzbaren Teilchen sind zur Anlage von Gasblasen befähigt. Sie werden emporgetragen, sammeln sich im Schaum und können abgetrennt werden. Durch Zusatz geeigneter Stoffe, den sog. Sammlern und Schäumern, kann der Trenneffekt vergrößert und für verschiedene Systeme spezifisch gemacht werden.
4. Eine vom Chemiker häufig angewendete Trennungsmethode für feste Gemische nützt die Löslichkeitsunterschiede in Wasser oder anderen Lösungsmitteln aus. So kann man beispielsweise ein Gemisch von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  durch Lösen des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Wasser, Filtrieren und Einengen des Filtrats in beide Bestandteile trennen. Häufig wird auch die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zur Trennung verwendet. Im analytischen Trennungsgang werden z. B.  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen in der Kälte als Chloride gefällt und das  $\text{PbCl}_2$  durch Extraktion mit heißem Wasser vom  $\text{AgCl}$  getrennt.

#### *Versuch 1:*

Ein vom Assistenten ausgegebenes Substanzgemisch von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wird in einem Becherglas in Wasser gelöst und nach Ansäuern mit wenigen Tropfen 2,5 M  $\text{HNO}_3$  mit 1 M  $\text{HCl}$  (aus 12,5 M  $\text{HCl}$  herstellen!) quantitativ gefällt. Ein Überschuß von  $\text{HCl}$  ist möglichst zu vermeiden (Komplexbildung). Die Fällung und Lösung wird nun unter ständigem Rühren zum schwachen Sieden erhitzt und so lange siedendes Wasser hinzugefügt, bis sich die Menge des Rückstandes nicht mehr merklich verringert. Die heiße Suspension saugt man sofort durch einen gewogenen, vorgewärmten Glasfildertiegel G 3 ab. Der unlösliche  $\text{AgCl}$ -Rückstand wird von der Fritte in das Becherglas gespült, nochmals mit Wasser ausgekocht, erneut filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf die Hälfte eingeeengt und nach dem Abkühlen die ausgeschiedenen  $\text{PbCl}_2$ -Kristalle durch Absaugen auf einer zweiten gewogenen Fritte gesammelt. Nach Trocknen der Fritten bei  $120^\circ\text{C}$  im Trockenschrank und Abkühlen im Exsikkator werden durch Differenzwägung die Mengen der reinen Chloride bestimmt und hieraus die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemenges berechnet.

#### *System: fest – flüssig*

1. *Sedimentieren und Dekantieren*: Auf Grund der Gravitationskraft setzen sich feste Teilchen mit größerer Dichte als die Flüssigkeit am Boden ab. Die Sedimentationsgeschwindigkeit hängt vom Durchmesser der Teilchen, vom Unterschied der Dichten der beiden Phasen und von der Viskosität der Flüssigkeit ab (Stokes'sches Fallgesetz). Nach der Sedimentation kann vom Bodensatz abgegossen (= dekantiert) oder abgehebert werden. Sind die suspendierten Teilchen leichter als die Flüssigkeit, so steigen sie nach oben und können ebenfalls abgetrennt werden.
2. *Zentrifugieren*: Bei der Trennung werden die gegenüber der Schwerkraft um Größenordnungen höheren Zentrifugalkräfte ausgenutzt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit hängt neben den oben erwähnten Faktoren in erster Linie von der Zahl  $N$  der Umdrehungen in der Minute und vom Abstand  $r$  [cm] von der

Drehachse ab. Bei sonst gleichen Bedingungen ist das Verhältnis von Zentrifugalkraft  $K_Z$  zur Schwerkraft  $K_G$  durch die Beziehung

$$\frac{K_Z}{K_G} = 1,118 \cdot 10^{-5} \cdot r \cdot N^2 \quad (1)$$

gegeben.

Durch die hohe Umdrehungszahl der Ultrazentrifugen ist man in der Lage, sogar kolloide Lösungen zu trennen.

*Fragen:*

- a. Die angegebene Formel ist aus den aus der Physik bekannten Beziehungen für die Schwer- und Zentrifugalkraft abzuleiten.
  - b. Um welchen Faktor vergrößert sich die Sedimentationsgeschwindigkeit, wenn man eine Zentrifuge mit 2000 Umdrehungen in der Minute einsetzt. Der Abstand der Teilchen von der Rotationsachse soll 10 cm betragen.
  - c. Bei einer Ultrazentrifuge ist die Zentrifugalkraft auf das 600000fache der Schwerkraft gesteigert. Wieviel Umdrehungen führt die Zentrifuge in einer Minute aus? ( $r = 6,5$  cm)
3. *Filtrieren:* Trennen einer Suspension durch verschiedene Teilchengröße. Es handelt sich um eine im Laboratorium häufig angewendete Operation, bei der je nach dem Zweck verschiedene Geräte (Trichter mit Papierfiltern verschiedener Porenweite, Fritten, Filterpressen) und verschiedene Bedingungen (Überdruck und Unterdruck) angewendet werden.

*Fragen:*

- a. Wie kann man die Filtrationsgeschwindigkeit erhöhen?
- b. Wie können kolloide Lösungen filtriert werden?

*System: flüssig — flüssig*

Nichtmischbare Flüssigkeiten können auf Grund ihrer Dichteunterschiede mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt werden.

*Frage:*

Entscheide durch das Experiment, welche der folgenden Flüssigkeitspaare nicht mischbar, begrenzt mischbar oder völlig mischbar sind:

- a)  $\text{CCl}_4\text{—H}_2\text{O}$ ,    b)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{—H}_2\text{O}$ ,    c)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$ .

Wodurch werden diese Unterschiede verursacht? Was versteht man unter einer Mischungslücke?

*System: fest — gasförmig*

Auch hier kann die Trennung auf Grund der Unterschiede der Dichte und Teilchengröße erfolgen. Bei der Flugstaubreinigung in der Schwefelsäureproduktion werden die Staubteilchen an einer Sprühelektrode negativ aufgeladen und an einer positiven Elektrode niedergeschlagen. Hierdurch wird die Absetzgeschwindigkeit stark erhöht.

Die in diesem Abschnitt angeführten Arbeitsoperationen können am besten bei einer einfachen gravimetrischen Bestimmung geübt werden. Als Beispiel sei die Fällung des Eisens als Oxidaquat angeführt, wobei das Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags besonders sorgfältig erfolgen muß.

### Versuch 2: Gravimetrische Eisenbestimmung

Jeder Student erhält in einem 100-ml-Meßkolben eine bestimmte Menge einer Fe(III)-chlorid-Lösung, die mit destilliertem Wasser genau bis zum Eichstrich aufzufüllen ist. Davon werden mit einer Vollpipette je 20 ml in ein 400-ml-Becherglas überführt. Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, werden zwei oder drei Bestimmungen nebeneinander ausgeführt. Nach Verdünnen auf 200 ml wird die Lösung zum Sieden erhitzt und unter ständigem Rühren mit einem Glasstab tropfenweise mit 5 M  $\text{NH}_3$  versetzt (Tropfpipette), wobei ein rotbrauner voluminöser Niederschlag von Fe(III)-oxidaquat<sup>1)</sup> ausfällt. Nach vollständiger Ausfällung des Eisens läßt man absitzen und gießt die überstehende warme Flüssigkeit mit Hilfe eines Glasstabes vorsichtig auf das vorbereitete Filter. Zur Filtration der schleimigen Oxidaquatfällungen eignen sich besonders die weichen großporigen „Schwarzband“-Filter. Der Niederschlag wird nun aus einer kleinen Spritzflasche mit einer heißen 1%igen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung aufgewirbelt und nach dem Absetzen des Niederschlages die Lösung erneut dekantiert. Der Elektrolytzusatz verhindert, daß das Oxidaquat kolloidal in Lösung geht. Der Waschen und Dekantationsprozeß wird solange wiederholt, bis sich im Filtrat durch Zusatz von einem Tropfen 0,5 M  $\text{AgNO}_3$  Chlorid nur noch in Spuren nachweisen läßt. Danach spült man den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn hier chloridfrei. Dabei richtet man den Strahl der Waschflüssigkeit fast parallel zur Trichterwandung, da hierdurch eine viel wirksamere Durchwirbelung des Niederschlages möglich ist als durch einfaches Aufgießen. Das Waschen wird erst dann fortgesetzt, wenn die Flüssigkeit vollständig abgetropft ist, darf aber nicht längere Zeit unterbrochen werden. Es ist günstiger, mit wenig Waschflüssigkeit häufiger zu waschen als umgekehrt.

Zur Auswägung wird das Oxidaquat durch Verglühen in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  überführt. Zunächst wird das zusammengefaltete Filter im Trockenschrank vorgetrocknet und danach in einem schräggestellten, vorher konstant gewogenen Porzellantiegel langsam erwärmt, so daß das Filter allmählich verglimmt, ohne Feuer zu fangen. Die Verbrennung der Filterkohle und die Umwandlung zum Fe(III)-oxid erfolgt bei 600 bis 650 °C. Der Tiegel wird nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen und das Erhitzen und Wägen solange wiederholt, bis er auf 0,0002 g gewichtskonstant ist. Wenn man alle Arbeitsoperationen richtig ausgeführt hat, dürfen sich die Auswaagen der einzelnen Bestimmungen bei Anfängern höchstens um 2 bis 3 mg unterscheiden. Aus dem Mittelwert berechnet man den Eisengehalt der ursprünglichen Lösung. Anzugeben sind die Milligramm Eisen, die sich im Meßkolben befanden.

### 1.3. Die Überführung homogener Mischungen in reine Stoffe

Die bei der Zerlegung heterogener Systeme erhaltenen homogenen Phasen können reine Stoffe oder homogene Mischungen verschiedener Stoffe sein. Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist manchmal nicht einfach und muß mit Hilfe der Reinheitskriterien getroffen werden (s. D.I.1.5.).

<sup>1)</sup> Unter Oxidaquaten versteht man im Gegensatz zu den definiert zusammengesetzten Oxidhydraten wasserhaltige Oxide variabler Zusammensetzung.

Liegt ein homogenes Gemisch vor, so besteht die neue Aufgabe in der Isolierung der reinen Substanzen. Je nach dem Aggregatzustand können feste, flüssige oder gasförmige Lösungen vorliegen. Alle die hier verwendeten Verfahren beruhen trotz aller Unterschiede auf dem gleichen Prinzip. Die homogene Ausgangsphase wird durch Temperaturänderung, Zusatz von Lösungsmitteln, chemische Reaktionen usw. in verschiedene Phasen überführt, die die Komponenten in neuen Mengenverhältnissen enthalten. Bei der Trennung des heterogenen Systems nach den beschriebenen Methoden erhält man dann die Komponenten in den einzelnen Phasen in angereicherter Form, in einigen Fällen sogar als reine Stoffe. Das allgemeine Verfahren sei an einigen Beispielen erläutert.

1. Die Abtrennung eines nichtflüchtigen Bestandteils, z. B. eines Salzes, aus einer Lösung erfolgt bereits durch einfaches Abdampfen des Lösungsmittels. Das Verfahren wird auch zur Reinigung von Lösungsmitteln angewendet.

*Beispiel:* Herstellung von bidestilliertem Wasser

Das gewöhnliche destillierte Wasser enthält noch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und organische Stoffe als Verunreinigung. Für die Herstellung besonders reiner Analysenlösungen z. B. in der Komplexometrie ist eine nochmalige, unter Umständen sogar mehrfache Destillation nötig. Als Zusatz verwendet man pro Liter Wasser 3 g NaOH und 0,5 g  $\text{KMnO}_4$ . Der  $\text{NH}_3$ -Gehalt läßt sich nur durch nochmalige Destillation unter Zusatz von 3 g  $\text{KHSO}_4$  entfernen. Die Destillation wird in einer Jenaer Schliffapparatur ausgeführt. Man verwendet nur die mittlere Fraktion. Bei hohen Ansprüchen muß die letzte Destillation in einer Quarzapparatur erfolgen. Bei Berührung mit der Luft nimmt das reine Wasser sehr bald von neuem Verunreinigungen wie  $\text{CO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  auf.

2. Flüssigkeiten, deren Siedepunkte sich genügend voneinander unterscheiden, können im allgemeinen durch eine einfache Gleichstromdestillation getrennt werden. Voraussetzung ist allerdings, daß keine starke Wechselwirkung zwischen den Komponenten vorliegt. Das ist aber nur in Ausnahmefällen verwirklicht worden. Bei einer nicht idealen Lösung kann selbst die Reihenfolge der Kondensate anders sein, als man von den Siedepunkten der reinen Stoffe erwarten sollte. So destilliert aus einem 10%igen Gemisch von HCl ( $K_{p760} = -85^\circ\text{C}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $K_{p760} = 100^\circ\text{C}$ ) zunächst reines Wasser ab. Die Ursache ist ein chemischer Vorgang, der zur Bildung einer stabilen Hydroniumchloridlösung führt (s. S. 410).

*Durchführung einer einfachen Destillation*

Die Apparatur wird wie in A.3.3.5. beschrieben zusammengestellt. Kolben und Kühler müssen völlig spannungsfrei eingebaut werden. Die Heizquelle richtet sich nach Siedetemperatur und Entflammbarkeit der Flüssigkeit<sup>1)</sup>. Das Einfüllen der Flüssigkeit erfolgt mit einem Trichter, der in die Öffnung des Destillieraufsatzes eingesetzt wird und dessen Rohr unterhalb des seitlichen Ansatzes endet. Der Destillierkolben darf nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  gefüllt werden. Nach Zugabe von drei bis vier Siedesteinen oder einer Siedeglocke wird das Thermometer aufgesetzt, das Kühlwasser angestellt und der Kolben allmählich erhitzt. Der Thermometerstand wird von nun an ständig beobachtet. Im allgemeinen steigt die Temperatur zunächst sehr langsam. Enthält die Flüssigkeit leichtsiedende

<sup>1)</sup> S. Arbeitsschutzanordnung 850: Über den Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten.

Verunreinigungen, so werden diese als Vorlauf abgetrennt. Dann steigt die Temperatur meist schnell bis zum Siedepunkt der reinen Flüssigkeit und bleibt konstant. Die Vorlage wird gewechselt und die Wärmezufuhr so geregelt, daß alle ein bis zwei Sekunden ein Tropfen in den Auffangkolben tropft. Bei schnellerem Destillieren besteht die Gefahr, daß Verunreinigungen mitgerissen werden. Die Destillation wird durch Abstellen oder Entfernen der Heizquelle beendet, wenn der Kolben noch etwas Flüssigkeit enthält. Restloses Ausdestillieren kann zur Beschädigung des Kolbens führen. Steigt die Temperatur während des Destillierens an, so wechselt man die Vorlage und fängt den Nachlauf getrennt auf. Da Vor- und Nachlauf immer noch einen Teil des Hauptproduktes enthalten, werden sie, wenn die Menge nicht zu gering ist, noch ein zweites Mal destilliert.

3. Bei Flüssigkeitsgemischen, bei denen sich die Komponenten nur wenig im Siedepunkt unterscheiden, liegen bei der Destillation in der Gasphase stets beide Komponenten gemeinsam vor, wobei die flüchtigere Komponente zunächst stärker vertreten ist. Eine geringe Trennung ist bei einmaliger Destillation möglich, wenn man die einzelnen Kondensate getrennt auffängt. Um eine vollständige Trennung zu erreichen, müssen die einzelnen Destillate wiederholt fraktioniert werden.

Mit Hilfe von Fraktionieraufsätzen und Füllkörperkolonnen läßt sich die Trennung auch in einem Arbeitsgang durchführen. Dieses Verfahren heißt Gegenstromdestillation oder Rektifikation. Die Wirkungsweise einer Kolonne wird am Bild A.23. erläutert.

Der aus dem Destillationskolben aufsteigende Dampf wird durch die Kühlwirkung der Luft in den einzelnen Abschnitten der Kolonne kondensiert, wobei der unterste Abschnitt bevorzugt die am schwersten flüchtige Komponente enthält und die folgenden Abschnitte die immer tiefer siedenden Kondensate aufnehmen. Die an dem Füllkörper befindlichen Flüssigkeitsschichten waschen aus dem nachfolgenden Dampf die tiefsiedenden Bestandteile heraus. Andererseits werden durch die ständige Wärmezufuhr während der Destillation in den einzelnen Abschnitten die leichter flüchtigen Komponenten zunächst verdampft. Auf diese Weise erfolgt eine mehrfache Destillation in den einzelnen Abschnitten der Kolonne. Am oberen Ende der Kolonne werden die flüchtigsten Bestandteile kondensiert und laufen zum Teil in die Vorlage oder in die Säule zurück. Das Rücklaufverhältnis wird dabei durch die Hahnstellung am Kolonnenkopf geregelt. Durch das rücklaufende Kondensat wird die Trennwirkung nochmals verstärkt. Ferner sind nach Möglichkeit alle Wärmeverluste durch gute Isolierung der Kolonne zu vermeiden. Auf diese Weise können bei langsamer Destillation und genügender Kolonnenhöhe selbst Komponenten ähnlicher Siedetemperatur direkt getrennt werden.

#### *Durchführung einer Rektifikation*

Der Aufbau der Apparatur erfolgt gemäß Bild A.23. Liegen die Siedepunkte des zu trennenden Gemisches über 120 °C, so wird häufig die WIDMER-Spirale (s. Bild A.22.) als Fraktionieraufsatz verwendet, die zur Wärmeisolierung mit Asbestschnur umwickelt wird. Bei schwierig zu trennenden Gemischen, wie sie besonders häufig in der organischen Chemie auftreten, muß die Wahl der Kolonne und die Festlegung des Rücklaufverhältnisses nach verschiedenen Gesichtspunkten

erfolgen.<sup>1)</sup> Wir betrachten als Beispiel die Trennung eines Zweistoffgemisches. Die erste Komponente läßt sich wieder an der konstant werdenden Siedetemperatur erkennen. Sobald die Temperatur zu steigen beginnt, wird die Vorlage gewechselt und die Zwischenfraktion aufgefangen, bis die Siedetemperatur der zweiten Komponente erreicht ist. In einem zweiten Destillationsgang werden Vorlauf, Zwischenfraktion und Nachlauf nochmals getrennt destilliert, wobei jeweils die Kondensate des gleichen Siedebereichs vereinigt werden. Die Reinheit der getrennten Flüssigkeiten muß in jedem Fall durch qualitative Testproben oder durch die Bestimmung charakteristischer physikalischer Eigenschaften, wie Dichte oder Brechungsindex, kontrolliert werden.

Beispiele für einfache fraktionierte Destillationen:  $\text{SOCl}_2$  —  $\text{POCl}_3$ , Methanol — Wasser.

Gemische von flüchtigen Stoffen, die trotz verschiedener Siedepunkte das gleiche Mengenverhältnis im Dampf wie in der Lösung zeigen, lassen sich durch Destillation nicht trennen. Beispiele für derartige azeotrope Gemische sind 6 m-Salzsäure, 18 m-Schwefelsäure und 15,5 m-Salpetersäure. Die Zusammensetzung ist vom Druck abhängig.

4. Das Prinzip der fraktionierten Verdampfung wendet man auch bei festen Stoffen an. Ein Beispiel ist die fraktionierte Sublimation von Jod.

5. Von großer Bedeutung in der anorganischen Chemie ist die fraktionierte Kristallisation, da sich viele anorganische Stoffe nicht ohne Zersetzung verdampfen lassen. Hierbei werden die Lösungen oder Schmelzen allmählich abgekühlt und die entstehenden Kristallfraktionen durch Filtration abgetrennt. Auf diesem Prinzip beruht die Reinigung von Essigsäure. Bei der Bildung von Mischkristallen muß die Operation analog wie bei der fraktionierten Destillation mehrfach wiederholt werden. Dem azeotropen Gemisch entspricht hier das eutektische Gemisch, bei dem Schmelze und Kristalle die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Hier ist durch fraktionierte Kristallisation ebenfalls keine Trennung möglich.

Ein sehr verwandtes Verfahren ist die Umkristallisation, wobei man Verunreinigungen von Kristallen durch wiederholtes Auflösen und Auskristallisieren mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel entfernt.

#### *Allgemeine Arbeitsmethodik bei der Umkristallisation*

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man eine heiß gesättigte Lösung der unreinen Substanz herstellt, von ungelösten Partikeln abfiltriert und langsam abkühlen läßt. Starkes Einengen oder schnelles Abkühlen fördert die Bildung vieler Kristallkeime und führt zu vielen Kriställchen, deren Gesamtoberfläche sehr groß ist und die deshalb viel stärker Verunreinigungen adsorbieren können. Andererseits ist auch die Bildung zu großer Kristalle ungünstig, weil dann die Gefahr besteht, daß in Hohlräumen Mutterlauge eingeschlossen wird. Eine Bedingung für eine gute Trennung ist, daß die Verunreinigungen im Lösungsmittel auch in der Kälte noch leicht löslich sind und in der Mutterlauge verbleiben. Gefärbte Verunreinigungen können durch Adsorption an Aktivkohle entfernt werden. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wird die Lösung unter Verwendung eines Rückflußkühlers hergestellt. Als Heizquelle dient hierbei ein Wasserbad. Die

<sup>1)</sup> Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 6. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966, S. 52.

ausgefallenen Kristalle werden mit der Mutterlauge in eine Nutsche oder einen Glasfildertiegel übergeführt und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe scharf abgesaugt. Zum Waschen verwendet man entweder kleine Mengen des ursprünglichen Lösungsmittels oder andere Lösungsmittel, wie Methanol oder Äthanol, die zwar die anhaftende Mutterlauge wegspülen, die Kristalle aber nur wenig lösen. Die bei einer fraktionierten Kristallisation anfallenden Fraktionen müssen mit chemischen und physikalischen Methoden auf Reinheit untersucht werden. Im Protokoll sind auch die verwendeten Mengen an Ausgangsstoff und Lösungsmittel zu notieren und die Ausbeute zu berechnen. Beispiele für Übungspräparate: Reinigung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  von Chloridspuren; Reinigung von  $\text{KJO}_3$  von Jodidspuren.

6. Eine weitere Möglichkeit zur Zerlegung eines homogenen Systems mit Hilfe eines Lösungsmittels ist die Extraktion. Durch Über- oder Unterschichten der Lösung mit einer nicht mit ihr mischbaren Flüssigkeit, die selektive Löslichkeit für bestimmte Bestandteile des Gemisches aufweist, und wiederholtes Ausschütteln oder Extrahieren kann man hier selbst bei komplizierten Stoffgemischen zur Trennung gelangen. Diese Methode wird zunehmend häufiger angewendet (siehe G.I.4.5.2).

7. Von größter Bedeutung in der modernen Chemie sind die Trennverfahren, die auf unterschiedlicher Löslichkeit und Adsorbierbarkeit der einzelnen Komponenten eines an einer stationären Phase entlang bewegten Flüssigkeits- und Gasgemisches beruhen. Diese chromatographischen Verfahren (Säulenchromatographie, Papierchromatographie, Gaschromatographie, Ionenaustausch usw.) werden im Abschnitt G.I.4.6. bzw. G.I.4.7. beschrieben.

## 1.4. Eigenschaften und Identifizierung reiner Stoffe

Reine Stoffe besitzen charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften. Als physikalische Eigenschaften sind zur Kennzeichnung geeignet: Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte, Löslichkeit, Brechungsindex, elektrische Leitfähigkeit usw. Entsprechende Werte vieler Substanzen sind in Nachschlagwerken tabelliert.

Zu den chemischen Eigenschaften gehören die analytische Zusammensetzung und das Reaktionsverhalten gegenüber anderen Stoffen oder bei Zufuhr von Energie.

Alle Eigenschaften hängen mehr oder weniger von den äußeren Zustandsbedingungen, von der Struktur des Stoffes und den Reaktionspartnern des chemischen Systems ab. Die Angabe von physikalischen Größen ist deshalb nur eindeutig, wenn man gleichzeitig Druck und Temperatur und die Art der Modifikation angibt. Die chemischen Reaktionen werden stark von den übrigen Bestandteilen des Systems beeinflusst. Der gleiche Stoff kann deshalb je nach der Art der Reaktionsbedingungen einmal als Säure und zum anderen als Base oder in einem anderen Fall als Oxydations- oder Reduktionsmittel wirken.

Eine Reihe moderner physikalischer Methoden gestattet die eindeutige Charakterisierung der Substanzen durch ein spezifisches Diagramm, das gleichsam als „Fingerabdruck“ der Stoffe bezeichnet werden kann.

Bei Molekülsubstanzen dient besonders das IR-Spektrum zur Identifizierung, wobei wegen der annähernden Lagekonstanz bestimmter Banden, die für charak-

teristische Atombindungen und Atomgruppierungen spezifisch sind, gleichzeitig Strukturaussagen gewonnen werden können. Das Gesamtspektrum weist darüber hinaus so viele feine Unterschiede auf, daß jede Verbindung ein eigenes Spektrum besitzt.

Die Charakterisierung reiner fester Phasen, wie sie besonders häufig in der anorganischen Chemie auftreten, gelingt mit Hilfe der DEBYE-SCHERRER-Methode (s. S. 126). Ihr wesentlicher Vorteil ist, daß nur wenig fein zerriebenes Pulver erforderlich ist. Die Lage und Intensität der Interferenzlinien ist charakteristisch für jede Kristallart, auch Modifikationsunterschiede der gleichen Substanz lassen sich auf diese Weise registrieren. Bild B.47. zeigt ein typisches Pulverdiagramm, das mit Cu-K<sub>α</sub>-Röntgenstrahlung erhalten wurde. Aus dem Abstand zwischen je zwei entsprechenden Interferenzlinien lassen sich die Streuwinkel  $\theta$  und damit die Netzebenenabstände  $d$  ermitteln. Zur systematischen Identifizierung der Stoffe existieren umfangreiche Tabellenwerke, von denen besonders die von der „American Society for Testing Materials“ geschaffene ASTM-Kartei erwähnt werden soll. Hier wurde für die bekannten kristallisierten Substanzen eine Kartei angelegt, in der neben anderen Daten die Reihe der aufeinanderfolgenden  $d$ -Werte mit ihrem relativen Intensitätsverhältnis angegeben ist. Gleichzeitig sind in einem Index die  $d$ -Werte der drei stärksten Linien jeder Substanz nach absteigender Größe des größten  $d$ -Wertes angeordnet. Aus dem Vergleich der gemessenen und tabellierten  $d$ -Werte kann man wertvolle Hinweise zur Identifizierung unbekannter Substanzen erhalten. In anderen Fällen, bei denen man zwischen verschiedenen bekannten Stoffen zu entscheiden hat, gelingt die Identifizierung am sichersten mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen.

## 1.5. Reinheitskriterien

In Zusammenhang mit der Beurteilung der Güte einer Stofftrennung und bei der Frage, ob ein reiner Stoff oder ein Gemisch vorliegt, sind bestimmte Reinheitskriterien von Bedeutung. Ganz allgemein kann man einen Stoff als rein betrachten, wenn sich die Eigenschaften eines Stoffes trotz wiederholter Reinigungsoperationen verschiedener Art, wie Destillieren, Umkristallisieren, Chromatographieren usw., nicht ändern.

Im einzelnen beruhen die hier angewendeten Methoden auf folgenden Tatsachen:

1. Reine Stoffe besitzen bei gegebenem Druck konstante Siedepunkte. Der Siedepunkt ist dadurch ausgezeichnet, daß der Dampfdruck der Flüssigkeit den Außendruck erreicht. Beim Sieden einer Lösung zeigt sich dagegen im allgemeinen ein allmähliches Ansteigen des Siedepunktes, weil die Partialdampfdrücke der Komponenten eine verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweisen (s. Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON, S. 256). Ausnahmen sind die azeotropen Gemische, die einen konstanten Siedepunkt aufweisen.

2. Reine Stoffe besitzen einen definierten Schmelzpunkt. Dieser Temperaturpunkt kennzeichnet das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase bei einer Atmosphäre Druck. Feste Lösungen schmelzen dagegen in einem Schmelzpunktsintervall. Ausnahmen bilden eutektische Gemische. Bei anorganischen Stoffen sind diese Kriterien im allgemeinen wegen der hohen Schmelz- und Siede-

punkte der meisten Substanzen nicht anwendbar. Bei diesen hohen Temperaturen sind auch Zersetzungen nicht ausgeschlossen. Deshalb haben hier andere Methoden größere Bedeutung.

3. Die häufigste Art der Überprüfung anorganischer Substanzen ist die chemische Analyse. Hierbei werden Testproben auf bestimmte störende Bestandteile durchgeführt. Für die Reinheitsbezeichnungen der im Handel erhältlichen Chemikalien „analysenrein“ (zur Analyse, pro analysi, p. a.), „reinst“ (purissimum bzw. DAB. 6, d. h. den Reinheitsforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechend), „rein“ und „technisch rein“ sind die zulässigen Maximalgehalte an Verunreinigungen genau festgelegt und können anhand festgelegter Prüfverfahren kontrolliert werden (s. Chemikalienkatalog, TGL-Vorschriften usw.). Besonders wichtig für die Laborpraxis ist die Überprüfung einiger häufig verwendeter Chemikalien, wenn sie für analytische Zwecke benutzt werden.

4. Eine Steigerung der Empfindlichkeit der Nachweise ist durch bestimmte physikalische Methoden möglich. Für den Spurennachweis sind besonders die Polarographie (s. G.II.3.) und die Emissionsspektralanalyse (s. G.III.1.) geeignet. Letztere Methode wird bei der Analyse von Metall- und Legierungsproben überwiegend verwendet. Ihre Vorzüge sind die Selektivität, Empfindlichkeit, die geringe benötigte Substanzmenge, Schnelligkeit und die Möglichkeit, die Probe ohne vorangehendes Lösen einzusetzen. Ihre Nachweisgenauigkeit liegt in der Größenordnung von ppm =  $10^{-4}$ ‰ (spektralrein).

Durch die Aktivierungsanalyse<sup>1)</sup> kann man im allgemeinen noch kleinere Mengen einiger anwesender Elemente erfassen. Die Methode beruht darauf, daß Nuklide bei Bestrahlung z. B. durch langsame Neutronen radioaktiv werden und mit Hilfe der sehr empfindlichen radiochemischen Meßtechnik nachgewiesen werden können. Voraussetzungen sind allerdings ein genügend großer Einfangsquerschnitt für die eingestrahelten Neutronen, nicht zu kurze Zerfallszeiten der entstehenden Isotope und eine ausreichende Intensität der emittierten Strahlung.

## 1.6. Problematik des Reinheitsbegriffes

Die Angabe einer absoluten Reinheit ist weder möglich noch zweckmäßig. Selbst bei der heute maximal erreichten Entfernung von Verunreinigungen auf  $10^{-6}$  Mol.-% befinden sich in einem Mol noch immer  $10^{15}$  Fremdatome. Eine weitere Abreicherung der Fremdstoffe scheitert an der Begrenztheit der Reinigungs- und Nachweismethoden. Meist wird ein Stoff auch nur soweit gereinigt, wie es der jeweilige Verwendungszweck erfordert. Die Reinigungsmethoden sind dann vor allem auf die Entfernung bestimmter störender Bestandteile gerichtet, die für die Eigenschaften des verwendeten Produktes entscheidend sind. Besonders in der Halbleiterindustrie und Kerntechnik ist die so definierte „Zweckreinheit“ von großer Bedeutung. Sie wird bei der Darstellung und Reinigung der Metalle an einigen Beispielen näher erläutert (s. D.III.2.1.). Für eine Reihe wichtiger Eigenschaften kristallisierter Stoffe sind auch die Abweichungen vom idealen Gitterbau

<sup>1)</sup> BRODA, E., und T. SCHÖNFELD, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Bd. 1, 3. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.

entscheidend. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „physikalischer Reinheit“. Die verschiedenen Kristallbaufehler und ihre Auswirkung auf wichtige Eigenschaften werden ausführlich in Lehrbüchern der Kristallographie behandelt<sup>1)</sup>. In der Praxis werden häufig nicht reine Stoffe, sondern bestimmte Stoffmischungen oder Verbindungen mit definierten Verunreinigungen verlangt. Bei den Halbleitern erzeugt erst der Zusatz geringer Fremdstoffen die typischen Halbleitereigenschaften. Allerdings müssen hier bei der Herstellung der Ausgangsstoffe ganz besonders hohe Ansprüche an die Reinheit gestellt werden.

## 1.7. Einteilung der reinen Stoffe in Elementverbindungen und Verbindungen

Bei der Klassifikation der Stoffe nach ihrer Zusammensetzung ist der Elementbegriff von entscheidender Bedeutung. Beginnen wir mit einem kurzen historischen Rückblick. Der erste wissenschaftlich fundierte Elementbegriff geht auf den englischen Forscher R. BOYLE zurück. In seiner 1661 herausgegebenen Schrift „The Sceptical Chemist“ („Der skeptische Chemiker“) bezeichnet er als Element jeden Stoff, der nicht weiter zerlegt werden kann. Er eilte mit diesen Gedanken seiner Zeit weit voraus. Erst etwa 100 Jahre später gelang es, mit Hilfe dieses experimentellen Kriteriums die Elementnatur einer Reihe von Stoffen nachzuweisen. So veröffentlicht LAVOISIER 1789 in seinem bedeutenden Werk „Traité élémentaire de chimie“ eine Tabelle von etwa 30 Elementen, die im wesentlichen bis auf den heutigen Tag Gültigkeit besitzt. Um die Wende des 20. Jahrhunderts machte die Entdeckung neuer grundlegender Naturgesetze eine Verfeinerung des Elementbegriffs erforderlich. Die Erscheinung der Radioaktivität zeigte die Möglichkeit der Elementumwandlung. Gleichzeitig wurde die Isotopie entdeckt, wodurch es notwendig wurde, zwischen Atomarten verschiedener Masse eines Elementes zu unterscheiden. Von großer Bedeutung war ferner die von MOSELEY (1913) gefundene Gesetzmäßigkeit, wonach zwischen der Quadratwurzel der Frequenz der charakteristischen Röntgenstrahlung einer bestimmten Serie und der Kernladungszahl eines Elements eine lineare Beziehung besteht (s. S. 67). Hiermit wurde eine neue und zuverlässige experimentelle Methode zur Bestimmung der Elemente bekannt. Bei der Klärung der Begriffe haben sich besonders PANETH<sup>2)</sup> und HÖNIGSCHMID<sup>3)</sup> verdient gemacht. Die hier geäußerten Gedanken können im wesentlichen folgendermaßen zusammengefaßt und entsprechend dem heutigen Stand der Erkenntnis weiterentwickelt werden:

Jedes Element wird durch seine Kernladungszahl charakterisiert, die mit der Zahl der Protonen im Atomkern übereinstimmt.

Dieser Elementbegriff abstrahiert von allen anderen Eigenschaften des Atoms und ist beispielsweise unabhängig davon, wie groß die Masse des Atoms ist oder in welchem Ladungs- oder Bindungszustand sich das Atom in einer betrachteten Substanz befindet.

1) KLEBER, W., Einführung in die Kristallographie, 6. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin 1966.

2) PANETH, F., Z. physik. Chem. 91, 171 (1916).

3) HÖNIGSCHMID, O., Ber. dtsh. chem. Gesell. 49, 1835 (1916).

Der Buchstabe C des Elements Kohlenstoff symbolisiert z. B. alle atomaren Individuen, deren Kernladungszahl 6 beträgt, unabhängig davon, wieviel Neutronen noch im Kern enthalten sind, und unabhängig davon, ob es als Ion oder neutrales Teilchen oder im Graphit- oder Diamantgitter vorliegt.

Im Bereich der Chemie gilt der Satz von der Erhaltung der Elemente. Bei allen chemischen Reaktionen bleiben die Art der Elemente und die Zahl der Atome jeder Elementart unverändert. Die Atome treten allein zu neuen Kombinationen zusammen. Deshalb müssen bei jeder chemischen Reaktionsgleichung auf beiden Seiten die Elementsymbole in gleicher Zahl und Art auftreten. Dieser Erhaltungssatz gilt allerdings nur, wenn Kernprozesse ausgeschlossen werden, bei denen sich die Zahl der Protonen im Kern ändert. Derartige Kernreaktionen, die durch die natürlichen und künstlichen radioaktiven Prozesse bekannt geworden sind, werden nicht zu den chemischen Vorgängen gerechnet.

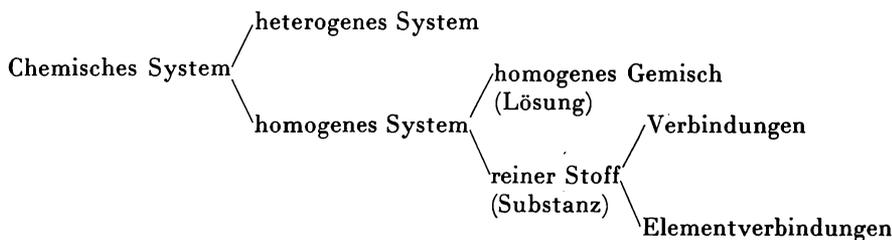
Das Gebiet der Kernchemie, das die Elementumwandlungen behandelt, ist deshalb im eigentlichen Sinne ein Zweig der Kernphysik. Die Bezeichnung Kernchemie ist nur durch bestimmte Analogien zu chemischen Vorgängen gerechtfertigt. So läßt sich jede kernchemische Reaktion ebenfalls durch eine Reaktionsgleichung symbolisieren, die auch durch Angaben über die auftretenden Energieeffekte ergänzt werden kann.

Die Elemente besitzen, wenn wir hierunter die durch bestimmte Kernladungszahlen charakterisierten Atomarten verstehen, keine Stoffeigenschaften. Erst eine größere Kollektion von Teilchen führt zu Materieaggregaten, an denen sich bestimmte makroskopische Eigenschaften, wie Dichte, Farbe, Enthalpie, elektrische Leitfähigkeit usw., nachweisen lassen. Deshalb sollte man die Ausdrucksweise, ein bestimmtes Element habe metallische bzw. nichtmetallische Eigenschaften, vermeiden, zumal einige Elemente, z. B. Arsen und Selen, metallische und nichtmetallische Modifikationen bilden können.

Nach der Zahl der enthaltenen Elemente können wir alle reinen Stoffe in zwei Klassen einteilen, und zwar in

1. Einelementverbindungen, welche allein Atome eines Elements enthalten, und
2. Mehrelementverbindungen, welche Atome oder Ionen verschiedener Elemente enthalten.

Wir wollen die Stoffe der ersten Art kurz „Elementverbindungen“, die der zweiten Art in Übereinstimmung mit dem üblichen Sprachgebrauch als „Verbindungen“ bezeichnen. Danach können die Stoffsysteme folgendermaßen unterteilt werden:



Von einem Element können sich verschiedene Elementverbindungen ableiten. So bildet das Element Sauerstoff bei Normalbedingungen zwei gasförmige Ver-

bindungen, Disauerstoff und Trisauerstoff (Ozon), die sich grundlegend in den physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden. Die Ursache ist die verschiedene Atomverknüpfung. Während im normalen Sauerstoff zweiatomige Molekeln vorliegen, besteht das Ozon aus gewinkelten dreiatomigen Molekeln. Die gleichen Baueinheiten sind auch im flüssigen und festen Zustand vorhanden. Sie sind also für die einzelnen Elementverbindungen charakteristisch. In anderen Fällen führt verschiedene Atomverknüpfung nicht zu derart deutlichen Unterschieden. Betrachten wir die verschiedenen Modifikationen des Schwefels. Im rhombischen  $\alpha$ -Schwefel und monoklinen  $\beta$ -Schwefel liegen als Baueinheiten achtgliedrige Ringe vor, die verschiedene Lagen im Raumgitter einnehmen. In einer weiteren kristallinen Form des Schwefels, dem sog.  $\rho$ -Schwefel, sind  $S_6$ -Ringe nachgewiesen worden. Durch Kondensationsreaktionen zwischen sehr reinen Sulfanen  $H_2S_x$  und Chlorosulfanen ist es gelungen, auch andere definierte Schwefelringe wie  $S_7$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$  und  $S_{12}$  darzustellen. Im plastischen Schwefel sind die Atome in spiralförmigen Ketten angeordnet. Die chemischen Eigenschaften dieser verschiedenen Schwefelmodifikationen zeigen keine großen Unterschiede.

Die Elementverbindungen können nach der vorherrschenden Bindungsart metallische oder nichtmetallische Eigenschaften aufweisen. Metallische Substanzen leiten sich vorwiegend von den elektropositiven, die nichtmetallischen Stoffe dagegen von den elektronegativen Elementen ab.

Bei den Mehrelementverbindungen sind die stofflichen Erscheinungsformen noch viel mannigfaltiger. Die Kombination der verschiedenen Elemente führt zu den verschiedensten Stoffzusammensetzungen der Verbindungen. Dazu kommt, daß die Bindung zwischen verschiedenen Atomen einen polaren Charakter aufweist. Diese Bindungspolarität kann alle möglichen Abstufungen besitzen und im Grenzfall zur Abgabe oder Aufnahme von Elektronen und zur Bildung von Ionen führen. Im Gegensatz zu Elementverbindungen können deshalb bei Verbindungen auch Ionen als Bausteine auftreten.

Bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung können sich die Verbindungen dadurch unterscheiden, daß sie verschiedene Baueinheiten besitzen. So sind Formaldehyd  $CH_2O$  und Essigsäure  $CH_3COOH$  ( $= C_2H_4O_2$ ) trotz gleichen Atomverhältnisses verschiedene Substanzen. Sie unterscheiden sich auch in der Molmasse. Aber selbst zur gleichen Molmasse können durch verschiedene Atomverknüpfung Stoffe mit völlig andersartigen Eigenschaften gehören. Diese Erscheinung bezeichnet man als Strukturisomerie (Beispiel: Äthanol und Dimethyläther, Harnstoff und Ammoniumcyanat). Bei Verbindungen können bei gleicher stofflicher Zusammensetzung ebenso wie bei Elementverbindungen durch verschiedene räumliche Anordnung der Bausteine und Veränderung der Koordinationsverhältnisse mehrere Formen existieren. So kommt  $CaCO_3$  in drei verschiedenen Modifikationen vor: als Calcit, in dem jedes Calcium-Ion oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Ionen umgeben ist, als Aragonit, bei dem das Calcium-Ion neun Sauerstoff-Ionen als Nachbarn besitzt, und als Vaterit mit wahrscheinlich Achterkoordination. Man bezeichnet dieses Auftreten der gleichen Verbindung in verschiedenen Formen als Polymorphie, bei Elementverbindungen dagegen oft als Allotropie. Da es sich um prinzipiell die gleichen Erscheinungen handelt, ist eine Doppelbezeichnung nicht erforderlich. Wir wollen deshalb für beide Fälle den Ausdruck *Polymorphie* gebrauchen.

## D.2. Charakteristische Eigenschaften der wichtigsten Bausteine chemischer Verbindungen

Die moderne Chemie versucht, die komplizierten Erscheinungen der Stoffe auf die Eigenschaften und die Wechselwirkung der kleinsten chemischen Baueinheiten zurückzuführen. Deshalb wollen wir uns im folgenden Abschnitt mit den wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome, Ionen und Molekeln beschäftigen und an einigen Beispielen eine Reihe von typischen Gesetzmäßigkeiten kennenlernen. Dabei ist folgendes zu beachten: Selbst wenn sich nur zwei Atome zu einer Molekel verbinden, entsteht ein neues stabiles Gebilde, das sich grundlegend von den ursprünglichen Atomen unterscheidet. Die Ursache ist ein völlig veränderter Elektronenzustand, der beispielsweise an der anderen Folge der Energiezustände im Spektrum zu erkennen ist und zu neuen chemischen und physikalischen Eigenschaften führt. Wenn sehr viele einzelne Teilchen zu einem stabilen Mehrteilchensystem makroskopischer Dimension zusammentreten, können weiter völlig neue Eigenschaften entstehen, die vom Gesamtsystem abhängen. So kann der metallische Zustand eines Stoffes nur durch die Wechselwirkung einer großen Zahl von positiv geladenen Atomrümpfen verstanden werden, die von einer das gesamte System umfassenden gemeinsamen Elektronenwolke umgeben werden. Wir müssen deshalb bei der Ableitung derart komplexer Eigenschaften aus den Eigenschaften der isolierten Teilchen sehr vorsichtig verfahren und stets die speziellen Bedingungen des Systems berücksichtigen. Trotzdem ist die Kenntnis der Eigenschaften der freien Teilchen von großer Bedeutung, weil die reagierenden Teilchen besonders im gasförmigen oder gelösten Zustand mehr oder weniger in dieser Form vorliegen.

### 2.1. Atome und Atomionen

#### 2.1.1. Einteilung der Elemente auf Grund der Elektronenkonfiguration der Atome

Die chemischen Eigenschaften der Elemente (Atome) hängen in erster Linie von dem Elektronenzustand der Atomhülle, also von der Folge der Energieniveaus, von der Elektronenkonfiguration und von der räumlichen Erstreckung der Elektronendichte (Orbitale) ab. Die Struktur dieser Elektronenhülle wird vor allem durch die quantenmechanischen Gesetze und durch die Kernladungszahl bestimmt. Wir beziehen uns im folgenden auf den Grundzustand der neutralen Atome. Wenn man nach dem Aufbauprinzip die Veränderung der Elektronenkonfiguration mit zunehmender Kernladungszahl von Element zu Element betrachtet, kann das neu hinzukommende Elektron ein *s*-, *p*-, *d*- oder *f*-Elektron sein. Der Hauptunterschied der verschiedenen Elektronen liegt in der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung und in der Symmetrie der einzelnen Orbitale.

Dabei ist folgendes zu beachten. Das neu hinzukommende Elektron braucht in dem Folgeelement nicht unbedingt das höchste Energieniveau zu besetzen und demgemäß bei der Ionisierung als erstes Elektron abgespalten zu werden, da sich

die Lage und Reihenfolge der Energieniveaus von Element zu Element ändern kann.

*Beispiel:* Beim Übergang vom Calcium:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  zum Scandium:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^1 4s^2$  ist das neu hinzukommende Elektron ein  $d$ -Elektron. Bei der Ionisierung des Scandiums wird aber zuerst ein  $4s$ -Elektron abgespalten. Die Reihenfolge der  $3d$ - und  $4s$ -Niveaus ist also bei beiden Elementen verschieden, beim Calcium gilt  $3d > 4s$ , beim Scandium dagegen  $4s > 3d$ .

Nach der Art des neu eingebauten Elektrons können wir die Elemente einteilen in

1. Hauptgruppenelemente ( $s$ - und  $p$ -Elektronenelemente),
2. Nebengruppenelemente ( $d$ -Elektronenelemente),
3. Lanthanide und Actinide ( $f$ -Elektronenelemente).

### 2.1.1.1. Hauptgruppenelemente

Hierzu gehören alle Elemente, deren  $s$ - und  $p$ -Niveaus der jeweils höchsten Hauptquantenzahlen mit Elektronen besetzt werden. Eine Sonderstellung nehmen hierbei die Edelgase ein. Sie besitzen aufgefüllte  $s$ - und  $p$ -Niveaus. Eine Ausnahme ist die Elektronenkonfiguration des Heliums  $1s^2$ , da hier wegen  $n = 1$  keine  $p$ -Niveaus existieren. Alle übrigen Edelgase besitzen die Elektronenkonfiguration  $ns^2 p^6$  ( $n = 2 \dots 6$ ). Die Kompensation der Bahndrehimpulsmomente und Spinmomente der einzelnen Elektronen ist die Ursache für die symmetrische Elektronenhülle und die besondere Stabilität dieser Konfiguration. Deshalb ist auch die Chemie der übrigen Hauptgruppenelemente durch das Bestreben gekennzeichnet, durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen bzw. durch Elektronenpaarung die Elektronenkonfiguration des nächst höheren oder nächst tieferen Edelgases zu erreichen.

Die Eigenschaften der Hauptgruppenelemente können untereinander erhebliche Unterschiede aufweisen. Auf Grund der analogen Elektronenkonfiguration können jedoch die Elemente zu bestimmten Familien zusammengefaßt werden. So besitzen z. B. die Atome der Alkalimetalle die Elektronenkonfiguration  $ns^1$ , die Atome des Berylliums und der Erdalkalimetalle die Elektronenkonfiguration  $ns^2$ , die Atome der Halogene die Elektronenkonfiguration  $ns^2 p^5$ . Das erklärt die gesetzmäßige Abstufung einiger wichtiger Eigenschaften innerhalb der Elementfamilien und innerhalb der einzelnen Perioden. Die ersten Elemente jeder Familie ( $n = 2$ ) besitzen einige Besonderheiten. Sie sind zum Teil dadurch bedingt, daß bei der Ausbildung kovalenter Bindungen keine  $d$ -Orbitale zur Verfügung stehen. Das erste Element, der Wasserstoff, besitzt auf Grund seiner Elektronenkonfiguration  $1s$  eine Reihe einzigartiger Eigenschaften und beansprucht deshalb eine Sonderstellung.

### 2.1.1.2. Nebengruppenelemente

Die Elemente dieser Klasse sind dadurch charakterisiert, daß die  $d$ -Zelle der vorletzten Elektronenschale ausgebaut wird. Als Valenzelektronen können neben  $d$ -Elektronen auch die  $s$ -Elektronen der letzten Elektronenschale fungieren. Die relativ leichte Abgabe mehrerer Elektronen führt zu zahlreichen Oxydationsstufen der Elemente. Auf Grund der besonderen Stabilität der halb- und vollbesetzten Niveaus treten einige Anomalien in der Elektronenkonfiguration auf.

Das wird am Beispiel des Chroms und Kupfers in der  $3d$ -Reihe verdeutlicht:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d$	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
$4s$	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

Es gibt vier Reihen der  $d$ -Elektronenelemente ( $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  und  $6d$ ), die mit den Elementen Sc, Y, La und Ac beginnen. Das bis jetzt letzte, künstlich hergestellte Element 104 gehört aller Wahrscheinlichkeit nach in die  $6d$ -Reihe.

Die Elementverbindungen, die sich von den Elementen dieser Klasse ableiten, sind sich besonders in den physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. Es handelt sich ausnahmslos um typische Metalle.

Für das chemische Verhalten, besonders für die Komplexbildung, sind die  $d$ -Orbitale von entscheidender Bedeutung. Sie erstrecken sich bis zur Peripherie der Atome und Ionen und beeinflussen stark die Bindungsverhältnisse.

### 2.1.1.3. Lanthanide und Actinide

Zu dieser Klasse zählen alle Elemente, deren  $f$ -Zelle in der zweitletzten Schale ausgebaut wird. Es existieren zwei Reihen der  $f$ -Elektronenelemente. Die  $4f$ -Reihe beginnt mit dem Element Cer und endet mit dem Element Lutetium. Da die 14 Elemente im Periodensystem dem Lanthan folgen und diesem Element in vieler Hinsicht sehr ähnlich sind, werden sie auch Lanthanide genannt. Der Beginn der  $5f$ -Reihe war bis vor kurzem noch nicht geklärt. Gewisse Ähnlichkeiten des Thoriums, Protactiniums und Urans mit den Elementen der 4., 5. und 6. Neben-Gruppe sprachen dafür, daß es sich hier um  $6d$ -Elektronenelemente handelt. Vom Neptunium an ist allerdings die  $5f$ -Zelle deutlich stabiler als die  $6d$ -Zelle, da die zunehmende Kernladung stärkere Anziehungskräfte auf die kernnäheren  $5f$ -Orbitale als auf die entfernteren  $6d$ -Orbitale ausüben kann. Neue spektroskopische Befunde stützen die Auffassung, daß die  $5f$ -Reihe sehr wahrscheinlich nach dem Actinium beginnt. Wir fassen deshalb die 14 Elemente vom Thorium bis zum Lawrencium als Actinide zusammen.

Die Lanthanide zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auffallende Ähnlichkeiten. Das liegt daran, daß die  $4f$ -Orbitale durch die folgenden, zum Teil besetzten Elektronenschalen stark abgeschirmt werden und dadurch die Bindungsverhältnisse nur wenig beeinflussen.

Die  $5f$ -Orbitale der Actinide weisen diese starke Abschirmung durch die Außen- $d$ -Elektronen nicht auf. Deshalb ähneln sie, was die Zahl und Art der Oxydationsstufen und die Komplexbildungstendenz anbetrifft, in gewisser Hinsicht den  $d$ -Elektronenelementen.

Neben der hier vorgenommenen Klassifikation ist es häufig üblich, die Elemente in Übergangs- und Nichtübergangselemente einzuteilen. Dabei zählen alle die Atomarten zu den Übergangselementen, deren  $d$ -Zelle in der vorletzten bzw. deren  $d$ - und  $f$ -Zelle in der vorletzten und drittletzten Elektronenschale nicht maximal besetzt sind. Nach dieser Einteilung zählen die Elemente der Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg) zu den Nichtübergangselementen. Die Sonderstellung dieser Elemente

ist dadurch begründet, daß nur die beiden *s*-Elektronen der letzten Schale als Valenzelektronen wirksam werden.

Streng genommen gehören wegen der Anomalie der Elektronenkonfiguration im Grundzustand auch die Elemente der Kupfergruppe (Cu, Ag, Au) zu dieser Klasse. Da aber bei der Bildung der relativ stabilen Ionen in höheren Oxydationsstufen, z. B.  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Au}^{3+}$ , neben *s*-Elektronen auch *d*-Elektronen abgegeben werden, rechnet man diese Elemente im allgemeinen zu den Übergangselementen.

Die Anordnung der Elemente im Periodensystem basiert auf der Elektronenkonfiguration. Besonders deutlich werden die inneren Beziehungen der Elemente in der langen Form des Periodensystems zum Ausdruck gebracht. Die einzelnen Elementklassen stehen in verschiedenen Blöcken nebeneinander.

Es hat in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, andere Darstellungen des Periodensystems zu finden, die bestimmte Zusammenhänge noch deutlicher zum Ausdruck bringen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Tabelle von LONGUET-HIGGINS<sup>1)</sup>, die den stufenweisen Ausbau der verschiedenen Energieniveaus mit zunehmender Kernladungszahl besonders anschaulich darstellt.

### 2.1.2. Gesetzmäßigkeiten der Ionisierungsenergie der Elemente

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Atome ist die Energie, die aufgewendet werden muß, um einem isolierten Atom (Gaszustand) stufenweise Elektronen zu entreißen. Je nachdem, ob die Abspaltung des 1., 2. usw. Elektrons vom neutralen Atom erfolgt, werden verschiedene Energiebeträge benötigt, die von Stufe zu Stufe stark anwachsen. Sie werden als 1., 2. usw. Ionisierungsenergie bezeichnet. Die experimentelle Bestimmung dieser Werte erfolgt vorwiegend nach spektroskopischen Methoden. In Tabelle D.1. ist eine Reihe von Ionisierungsenergien der Elemente und ihrer positiven Ionen zusammengestellt.

Tabelle D.1.  
Ionisierungsenergien der Elemente Wasserstoff bis Magnesium  
in Elektronenvolt

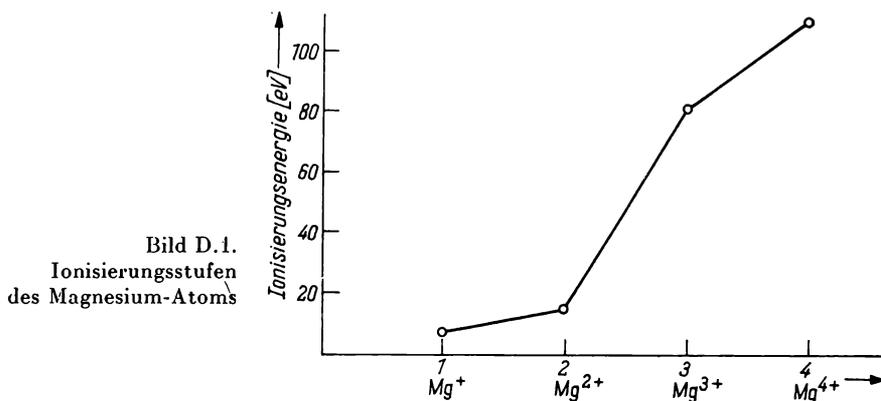
Z	Symbol	I	II	III	IV	V	VI
1	H	13,6					
2	He	24,6	54,4				
3	Li	5,4	75,6	122,4			
4	Be	9,3	18,2	153,9	217,7		
5	B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1	
6	C	11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,4
7	N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9
8	O	13,6	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1
9	F	17,4	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1
10	Ne	21,6	41,1	64,0	97,2	126,4	157,9
11	Na	5,1	47,3	71,7	98,9	138,6	172,4
12	Mg	7,6	15,0	80,1	109,3	141,2	186,9

Die Betrachtung der Tabelle läßt bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen.

<sup>1)</sup> LONGUET-HIGGINS, H. C., J. Chem. Educat. 34, 30 (1957).

### 2.1.2.1. Abstufung bei konstantem Element

Betrachten wir z. B. die einzelnen Stufen, die bei der Ionisierung des Mg-Atoms auftreten (Bild D.1.), so erkennt man zunächst eine Zunahme der Energie, wenn das zweite Elektron abgespalten wird. Das ist verständlich, weil im Gegensatz zur ersten Stufe die Ablösung des Elektrons von einem positiv geladenen Rumpf erfolgt. Der Sprung in den einzelnen Energiestufen ist besonders groß bei der Ablösung des dritten Elektrons. Der Grund liegt darin, daß dieses Elektron nicht aus einem  $3s$ -Niveau, sondern aus einem  $2p$ -Niveau stammt. Diese Feststellung gilt ganz allgemein. Sobald eine Edelgaskonfiguration erreicht wird und das nächstfolgende Elektron aus einer Schale mit niedriger Hauptquantenzahl stammt,



zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Ionisierungsenergie. Das erklärt auch die Stabilität der einfach geladenen Ionen der Alkali- und der zweifach geladenen Ionen der Erdalkalimetalle. Da zur Abspaltung von Elektronen mit zunehmender positiver Ladung des Rumpfes ein immer größerer Energiebetrag aufgewendet werden muß, wird die Bildung hochgeladener Kationen durch chemische Reaktionen sehr eingeschränkt. Im allgemeinen sind in chemischen Systemen freie Ionen mit mehr als drei oder vier Elementarladungen nicht existenzfähig. Doch können formale Ionenladungen mit höheren Werten dem Zentralatom von Komplexionen zugeordnet werden oder bei der Festlegung von Oxydationsstufen in polaren, neutralen Molekülen aus Zweckmäßigkeitsgründen einzelnen Atomen zugeschrieben werden.

### 2.1.2.2. Änderung der Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode und Familie

Die Ionisierungsenergie  $I$  hängt von folgenden Faktoren ab:

- von der Kernladungszahl,
- vom Abstand des betreffenden Elektronengebietes vom Kern (Atomradius),
- von der Abschirmung des Kerns durch die Elektronen der inneren Schalen,
- von der Durchdringung der Orbitale mit niedriger Hauptquantenzahl durch Orbitale höherer Hauptquantenzahlen. Diese verringert sich in der Reihenfolge  $s > p > d > f$ -Elektron. Das bedeutet, daß bei gleicher Hauptquantenzahl ein  $s$ -Elektron vom Kern stärker gebunden wird als ein  $p$ -Elektron usw.

Wenn man die erste Ionisierungsenergie der Elemente gegen die Ordnungszahl aufträgt (s. Bild D.2.), erkennt man deutlich das Gesetz der Perioden. Die Maxima dieser Kurve werden wegen der besonderen Stabilität der Edelgaskonfiguration von den Edelgasen eingenommen. Die Minima der Kurve sind dagegen von den Alkalielementen besetzt. Die relativ große Entfernung des  $s$ -Elektrons, welches das höchste Energieniveau besetzt, und die symmetrische, dichtgepackte Elektronenwolke des verbleibenden Atomrumpfes (Edelgaskonfiguration) führen zur besonders lockeren Bindung dieses Elektrons. Die periodische Änderung der Ionisierungsenergie bestätigt so in hervorragender Weise das von D. MENDELEJEV (1834—1907) und L. MEYER (1830—1895) unabhängig voneinander aufgestellte Periodensystem, das die Elemente auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften der sich von ihnen ableitenden Verbindungen ordnet.

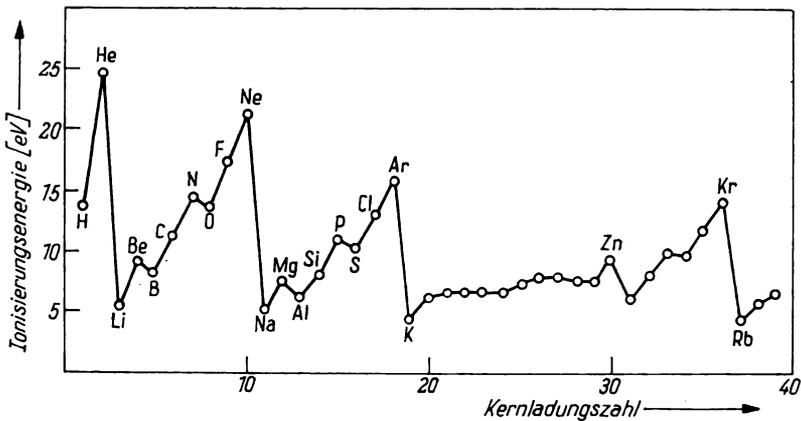


Bild D.2. Änderung der ersten Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Kernladungszahl

Betrachten wir am gleichen Bild die Änderung der ersten Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode am Beispiel der Elemente der Hauptquantenzahl 2.

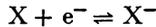
Die Zunahme vom Lithium zum Neon beruht auf der Vergrößerung der Kernladung. Die geringe Abnahme vom Beryllium zum Bor wird durch die kleinere Anziehung des  $2p$ -Elektrons im Bor ( $2s^2p$ ) im Vergleich zu den  $s$ -Elektronen des Berylliums verursacht. Die Unregelmäßigkeit beim Übergang von Stickstoff zu Sauerstoff steht mit der HUNDSchen Regel im Einklang, nach der zunächst die drei  $p$ -Niveaus mit Elektronen parallelen Spins besetzt werden, deren Orbitale in drei senkrecht zueinander stehende Richtungen weisen. Das vierte  $p$ -Elektron im Sauerstoff ( $2s^2p^4$ ) besetzt unter Spinpaarung ein  $2p$ -Niveau. Die damit verbundene Näherung der Elektronen führt zur Lockerung eines  $p$ -Elektrons auf Grund der interelektronischen Abstoßung.

Sehr gering sind die Änderungen der ersten Ionisierungsenergie innerhalb der  $d$ - und  $f$ -Elektronenelemente. Die Werte liegen durchweg im Bereich von 6 bis 9,5 eV. Die Ursache liegt darin, daß die zunehmende Kernladung durch den Abschirmungseffekt des in der  $d$ - bzw.  $f$ -Zelle hinzukommenden Elektrons nahezu ausgeglichen wird.

Innerhalb einer Familie von Elementen nimmt die Ionisierungsenergie im allgemeinen ab. Das zeigt, daß die durch wachsende Kernladung bedingte stärkere Anziehung des Außenelektrons durch die Vergrößerung des Atomradius und durch die Abschirmwirkung der erhöhten Zahl von inneren Elektronen überkompensiert wird. Eine Ausnahme bilden allerdings die Elemente, die den Lanthaniden folgen. Sie wird durch die Lanthanidenkontraktion verursacht (s. S. 347).

### 2.1.3. Elektronenaffinitäten

Die Elektronenaffinität eines Atoms ist die Energie, die gewonnen wird oder aufgewendet werden muß, wenn Elektronen ohne kinetische Energie an ein isoliertes Atom angelagert werden. Die Werte beziehen sich also wie bei den Ionisierungsenergien auf den Gaszustand und den Grundzustand des Atoms. Die experimentelle Bestimmung, die mit größerem experimentellem Aufwand verbunden ist, kann aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts der Reaktion



erfolgen, wobei die Konzentrationen der Teilchen massenspektroskopisch ermittelt werden können. Eine andere Möglichkeit ist die indirekte Bestimmung mit Hilfe des BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses. In Tabelle D.2. sind die Elektronenaffinitäten einiger Elemente aufgeführt, die in den letzten Jahren mit Hilfe direkter Messungen bestimmt worden sind.

Tabelle D.2.  
Elektronenaffinitäten einiger Elemente  
in Elektronenvolt

Reaktion	eV
$F + e^- \rightarrow F^-$	-3,45
$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$	-3,61
$Br + e^- \rightarrow Br^-$	-3,36
$J + e^- \rightarrow J^-$	-3,06
$H + e^- \rightarrow H^-$	-0,7
$O + e^- \rightarrow O^-$	-1,48
$O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	+7,3
$S + e^- \rightarrow S^-$	-2,11
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	+3,4

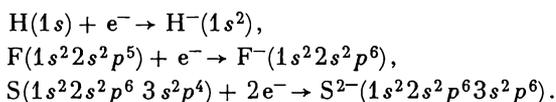
Unerwartet niedrig ist die Elektronenaffinität des Fluors in der Reihe der Halogene und des Sauerstoffs im Vergleich zum Schwefel. Sie kann zurückgeführt werden auf die relativ dichte Packung des  $2p$ -Niveaus, die zur gegenseitigen Abstoßung der Elektronen führt. Trotz des größeren Bestrebens des Chlor-Atoms zur Anlagerung eines Elektrons ist die Oxydationswirkung der Fluor-Molekel größer als die der Chlor-Molekel, da die Dissoziation von  $F_2$  leichter erfolgt als die Dissoziation von  $Cl_2$  (s. S. 453). Die Elektronenaffinität ist also nicht der alleinige Faktor, der den Ablauf von Redoxreaktionen bestimmt.

Bemerkenswert ist ferner, daß bei der Bildung von zweifach negativ geladenen Ionen wie  $O^{2-}$  und  $S^{2-}$ , die Edelgaskonfiguration aufweisen, Energie zugeführt werden muß. Hier muß bei der Anlagerung des zweiten Elektrons Arbeit gegen die Abstoßungskraft des negativen  $O^-$ -Ions geleistet werden. Trotzdem treten in vielen Ionengittern, wenn auch nicht in freier Form,  $O^{2-}$ -Ionen auf, da bei der Bildung des Gitters ein relativ hoher Betrag an Gitterenergie frei wird.

### 2.1.4. Elektronenkonfiguration der Atomionen

Einfache Anionen werden gebildet, wenn ein Nichtmetallelement Elektronen aufnimmt. Sie besitzen stets Edelgaskonfiguration ( $1s^2$  oder  $ns^2p^6$ ).

*Beispiele:*



Die Aufnahme von Elektronen führt zu einer merklichen Aufweitung der Elektronenwolke und Vergrößerung der Radien im Vergleich zum neutralen Atom (s. D.I.2.1.5.2.).

Einfache Kationen werden gebildet, wenn ein Metallelement ein, zwei, drei und in Ausnahmefällen auch vier Elektronen abgibt. Hier sind verschiedene Elektronenkonfigurationen möglich (s. Tabelle D.3.).

Tabelle D.3.  
Die häufigsten Elektronenkonfigurationen bei Atomionen

Typ	Elektronen- symbol	Beispiele
<i>Edelgaskonfiguration</i>		
He-Typ	$1s^2$	$Li^+$ , $Be^{2+}$ , $H^-$
Ne-Typ	$(He) 2s^2 2p^6$	$Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $F^-$ , $O^{2-}$
Ar-Typ	$(Ne) 3s^2 3p^6$	$K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Sc^{3+}$ , $Cl^-$
Kr-Typ	$(Ar) 4s^2 4p^6$	$Rb^+$ , $Sr^{2+}$ , $Y^{3+}$ , $Zr^{4+}$ , $Br^-$
Xe-Typ	$(Kr) 5s^2 5p^6$	$Cs^+$ , $Ba^{2+}$ , $La^{3+}$ , $Ce^{4+}$ , $J^-$
<i>18-Elektronen-Konfiguration</i>		
	$(Ar) 3d^{10}$	$Cu^+$ , $Zn^{2+}$ , $Ga^{3+}$
	$(Kr) 4d^{10}$	$Ag^+$ , $Cd^{2+}$ , $In^{3+}$
	$(Xe) 5d^{10}$	$Au^+$ , $Hg^{2+}$ , $Tl^{3+}$
<i><math>ns^2</math>-Konfiguration</i>		
	$(Ar) 3d^{10} 4s^2$	$Ga^+$ , $Ge^{2+}$ , $As^{3+}$
	$(Kr) 4d^{10} 5s^2$	$In^+$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$
	$(Xe) 5d^{10} 6s^2$	$Tl^+$ , $Pb^{2+}$ , $Bi^{3+}$

Mit der Abgabe der Elektronen ist eine Schrumpfung der Elektronenwolke verbunden, die zur Verkleinerung der Radien im Vergleich zum neutralen Atom führt.

Von allen Ionenarten sind diejenigen mit Edelgaskonfiguration am stabilsten. Sie zeigen wenig Tendenz zur Wechselwirkung ihrer Orbitale mit anderen Atomen und Ionen. Die Komplexbildung ist wenig ausgeprägt.

Auch die 18-Elektronenkonfiguration ist verhältnismäßig stabil. Unter dem Einfluß hoher Ladungen kann hier allerdings viel einfacher als bei der Oktettkonfiguration die Polarisierung der Elektronenwolke erfolgen. Deshalb können diese Ionen als Zentralatome von Komplexionen auftreten.

Von besonderem Interesse ist die unerwartete Stabilität der  $ns^2$ -Konfiguration bei einigen Hauptgruppenelementen in den höheren Perioden. Sie ist die Ursache für die an vielen Verbindungen dieser Elemente beobachteten Regel, daß innerhalb der Elementfamilien mit zunehmender Ordnungszahl die niederen Oxydationsstufen gegenüber den höheren bevorzugt sind.

Betrachten wir beispielsweise die Chloride der vierten Hauptgruppe:

$\text{GeCl}_4$  (farblose Flüssigkeit vom  $K_p$  83 °C),

$\text{GeCl}_2$  (Salz, Lösung wirkt sehr stark reduzierend),

$\text{SnCl}_4$  (farblose Flüssigkeit vom  $K_p$  114 °C),

$\text{SnCl}_2$  (Salz, in Lösung relativ starkes Reduktionsmittel),

$\text{PbCl}_4$  (unbeständige gelbe Flüssigkeit, zerfällt leicht in  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$ ),

$\text{PbCl}_2$  (Salz, die Lösung wirkt kaum reduzierend).

In den hohen Oxydationsstufen liegen vorwiegend kovalente Verbindungen vor, wobei die Valenzzustände der vierwertigen Atome sich von der Elektronenkonfiguration  $ns^2p^2$  ableiten. Da die Überlappung der Orbitale der Valenzelektronen mit zunehmender Atomgröße geringer wird, vermindert sich die kovalente Bindungsstärke. Damit steigt gleichzeitig die Tendenz zur Abgabe von Elektronen unter Bildung der  $ns^2$ -Konfiguration. Die entstehenden Verbindungen sind vorwiegend salzartig aufgebaut.

Die geringste Stabilität weisen die Ionen der Übergangselemente auf, die durch leichten Wertigkeitswechsel ausgezeichnet sind. Hier existieren meist alle möglichen Zwischenstufen zwischen der höchsten und niedrigsten Wertigkeitsstufe.

## 2.1.5. Atom- und Ionenradien

Im Gegensatz zur Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität bezieht sich die Angabe von Atom- und Ionenradien im allgemeinen nicht auf isolierte Atome und Ionen, sondern auf die Partikelabstände, die in Kristallgittern vorliegen. Dabei wird das nicht ganz der Wirklichkeit entsprechende Modell zugrunde gelegt, daß die Atome und Ionen in den Gittern als starre Kugeln vorliegen, die sich gegenseitig berühren. Der Abstand der Mittelpunkte der Kugeln entspricht danach der Summe der Radien. Obwohl sich diese Arbeitshypothese bei der Abschätzung der Ionen- und Atomgrößen als außerordentlich nützlich erwiesen hat, müssen einschränkend folgende Tatsachen beachtet werden:

Auf Grund des quantenmechanischen Atommodells zeigt der Verlauf der Elektronendichte längs eines vom Mittelpunkt weggerichteten Strahls keinen plötz-

lichen Abfall auf Null, sondern eine allmähliche Abnahme, was einer Überlappung der Orbitale entspricht. Die Annahme, daß die Elektronendichte im Gebiet zwischen zwei Ionen an einem Punkt völlig verschwindet und im Umkreis der einzelnen Ionen kugelsymmetrisch verläuft, ist nur für den theoretischen Fall idealer Ionenbindung anzunehmen, der aber praktisch in keinem Fall verwirklicht ist. Selbst beim NaCl haben neuerdings genaue Ausmessungen verschiedener Reflexe durch SCHOKNECHT<sup>1)</sup> ergeben, daß im Kristallgitter kleine Abweichungen von der streng kugelsymmetrischen Ladungsverteilung möglich sind, die auf eine schwache kovalente Bindung hindeuten. Erst genauere Elektronendichtebestimmungen können hier eine endgültige Klärung bringen. Im allgemeinen kann man den Kernabstand von zwei Ionen nicht eindeutig in zwei Abschnitte aufteilen.

Bei Atombindungen ist die Durchdringung der Orbitale noch stärker ausgeprägt. Dies ist auch der Grund, daß sich für Atome und Ionen keine absoluten Radien angeben lassen, sondern je nach Ionenladung, Koordinationszahl, Bindungsart und Bindungsgrad verschiedene Radien definiert und benutzt werden müssen.

### 2.1.5.1. Atomradien

Die univalenten kovalenten Radien nach PAULING (s. Tabelle D.4.) sind die halben Abstände zwischen den Kernen gleicher Atome unter der Voraussetzung, daß kovalente Einfachbindungen vorliegen. Als Beispiel betrachten wir den Bindungsabstand der Si—C-Bindung im Siliciumcarbid. Die gemessene Bindungslänge von 1,94 Å stimmt sehr gut mit den aus dem Diamantgitter des Kohlenstoffs und Siliciums ermittelten kovalenten Radien des Kohlenstoffs (0,77 Å) und Siliciums (1,17 Å) überein. In anderen Fällen ist die Übereinstimmung weniger befriedigend. Die durch Hybridisation stark beeinflusste Geometrie der kovalenten Bindung macht es erforderlich zu unterscheiden, ob die Bindungen tetraedrisch oder oktaedrisch gerichtet sind (tetraedrische und oktaedrische Atomradien).

Die Abhängigkeit von der Bindungsart zeigt der Vergleich der univalenten PAULINGSchen Radien mit den in verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Substanzen gefundenen Atomradien (s. Tabelle D.5.).

Bei polaren Bindungen zwischen verschiedenen Atomen sind die Abstände von der Differenz  $\Delta x$  der Elektronegativitäten abhängig. Die Kontraktion der kovalenten Radien kann nach der empirischen Formel von SCHOMAKER und STEVENSON<sup>2)</sup> abgeschätzt werden:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \Delta x. \quad (2)$$

Der Einfluß des Bindungsgrads soll in der Abnahme des N—N-Abstandes in folgender Reihe verdeutlicht werden:



<sup>1)</sup> SCHOKNECHT, G., Z. Naturforsch. 12a, 983 (1957); vgl. auch KOLDITZ, L., Kristall und Technik 1, 41 (1966).

<sup>2)</sup> SCHOMAKER, V., und D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941).

Tabelle D.4.  
Univalente Atomradien nach PAULING

Li	Be	B	C	N	O	F
4,33	0,89	0,80	0,77	0,74	0,74	0,72
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4,57	1,36	4,25	4,17	4,10	1,04	0,99
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
2,03	1,74	4,25	4,22	4,21	4,17	4,14
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
2,16	1,91	4,50	4,41	4,41	4,37	4,33
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
2,35	1,98	4,55	4,54	4,52	4,52	4,52
		Zn	Cu	Ni	Co	Fe
		4,25	4,17	4,15	4,16	4,16
		Rh	Pd	Ag	Cd	Hg
		4,41	4,34	4,28	4,41	4,44
		Mn	Cr	V	Ti	Zr
		4,17	4,17	4,22	4,32	4,45
		Tc	Mo	Nb	Y	Hf
		4,24	4,29	4,34	4,61	4,44
		Os	Re	Ta	W	La
		4,26	4,28	4,34	4,30	4,69
		Pt	Au	Hg	Tl	Pb
		4,29	4,34	4,44	4,55	4,54

Der genaue Bindungsgrad in diesen Molekeln steht allerdings nicht im Verhältnis 1:2:3, da er von der Art der Substituenten und der Mitwirkung der freien Elektronenpaare beeinflusst wird.

Tabelle D.5.  
Einfluß der Bindungsart auf die Atomradien

Element- symbol	univalente Radien nach PAULING [Å]	gemessene Radien [Å]
<i>Nichtmetalle</i>		
P	1,10	1,10
S	1,04	1,04
Br	1,14	1,14
<i>Metalle</i>		
K	2,03	2,31
Ba	1,98	2,17
Zr	1,45	1,57

### 2.1.5.2. Ionenradien

Die verschiedenen Systeme von Ionenradien, die von V. M. GOLDSCHMIDT (1926), L. PAULING (1927), W. H. ZACHARIASEN (1931) und L. H. AHRENS (1952) aufgestellt worden sind, basieren auf verschiedenen Grundannahmen. So benutzt GOLDSCHMIDT die Ionenradien  $F^- = 1,33 \text{ \AA}$  und  $O^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$ , die aus optischen Messungen ermittelt werden können, als Ausgangsbasen. Mit Hilfe dieser Längen lassen sich die röntgenographisch bestimmten Abstände eindeutig aufteilen. Durch verschiedene Ionenkombinationen gelangt man zu einem geschlossenen System von Ionenradien. L. PAULING berechnet die Ionenradien mit Hilfe quantenmechanischer Überlegungen auf der Grundlage eines halbempirischen Modells.

Das bisher umfangreichste System von Ionenradien, das besonders die Unterschiede der Radien in Abhängigkeit von der Ionenladung berücksichtigt, wurde von AHRENS<sup>1)</sup> aufgestellt. Eine Reihe häufig gebrauchter Ionenradien findet sich in Tabelle B.17.

Für viele physikalische und chemische Eigenschaften sind die Atom- und Ionenradien von grundlegender Bedeutung. Ähnliche Radien führen zu Isomorphieerscheinungen, die eine große Rolle bei der stofflichen Zusammensetzung der natürlichen Vorkommen spielen. Bei salzartigen Festsubstanzen bestimmt das Verhältnis der Ionenradien die auftretende Kristallstruktur, aus der sich sekundär weitere Eigenschaften ableiten lassen.

Bei chemischen Reaktionen sind die Ionenradien besonders bei der Komplexbildung von großem Einfluß; sie bestimmen in vielen Fällen die Koordinationszahl der Liganden. Unterschiedliche Ionengrößen werden häufig bei analytischen Trennungen nutzbar gemacht.

<sup>1)</sup> AHRENS, L. H., Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 (1962).

Wir wollen nun noch einige Gesetzmäßigkeiten der Atom- und Ionenradien betrachten.

1. Beim gleichen Element vergrößern sich die Radien mit zunehmender negativer Ladung und verkleinern sich mit steigender positiver Ladung.

*Beispiel:*

Mn <sup>0</sup>	1,17	Mn <sup>2+</sup>	0,80	Mn <sup>4+</sup>	0,60	Mn <sup>7+</sup>	0,46
S <sup>2-</sup>	1,84	S <sup>0</sup>	1,04	S <sup>4+</sup>	0,37	S <sup>6+</sup>	0,34 Å.

Ein Atom ist also immer größer als ein entsprechendes Kation, aber kleiner als ein entsprechendes Anion. Wir erinnern uns, daß Ionen mit hohen Ladungen allerdings nicht frei auftreten können.

2. Innerhalb der Perioden läßt die Änderung der Radien besonders deutlich einen Gang erkennen. Die allmähliche Abnahme der Radienwerte mit steigender Ordnungszahl beruht hier auf der Zunahme der Kernladung, die durch die abschirmende Wirkung der gleichzeitig hinzukommenden Elektronen nicht kompensiert wird, da diese Niveaus der gleichen Hauptquantenzahl besetzen. So nehmen beispielsweise in den beiden Achterperioden die Alkalimetalle die Maxima, die Halogene die Minima der Atomradienkurve ein. Bei den *4f*-Elementen ist diese Verringerung der Radienwerte besonders bemerkenswert. So verkleinern sich die Atomradien von Ce (1,65) auf Lu (1,56) und die Ionenradien Ce<sup>3+</sup> (1,07) auf Lu<sup>3+</sup> (0,85 Å). Diese sog. Lanthanidenkontraktion ist der Schlüssel zum Verständnis einer Reihe anomaler Eigenschaften.
3. Innerhalb der Elementfamilien nehmen die Radien (bezogen auf gleichen Ladungszustand) mit steigender Ordnungszahl im allgemeinen zu. Das wird durch die Ausweitung der Elektronenhülle verursacht, wenn Niveaus einer höheren Hauptquantenzahl durch Elektronen besetzt werden; die Schrumpfung der Elektronenhülle auf Grund wachsender Kernladung wird hierdurch überspielt.

*Beispiel:*

Li<sup>+</sup> 0,68; Na<sup>+</sup> 0,97; K<sup>+</sup> 1,33; Rb<sup>+</sup> 1,47; Cs<sup>+</sup> 1,67 Å.

In den Nebengruppenfamilien ändern sich allerdings die Radien beim Übergang vom Element der *4d*-Reihe zur *5d*-Reihe nur geringfügig oder gar nicht. Ursache ist die Lanthanidenkontraktion, z. B.:

Ti<sup>4+</sup> 0,68; Zr<sup>4+</sup> 0,77; Hf<sup>4+</sup> 0,77 Å.

## 2.2. Molekeln und Molekülionen

Im folgenden Abschnitt wollen wir untersuchen, welche Typen von Molekeln und Molekülionen in der anorganischen Chemie auftreten. Dabei beschränken wir uns auf Mehrteilchensysteme, in denen vorwiegend kovalente Bindungen auftreten. Dabei soll zunächst noch nicht die wichtige Frage berücksichtigt werden, ob die Molekeln oder Molekülionen als freibewegliche Teilchen (in Gasen oder Lösungen) oder als Gitterbausteine kristallisierter Substanzen auftreten.

Als Molekeln werden alle stabilen, neutralen Teilchen bezeichnet, die aus verhältnismäßig wenig Atomen aufgebaut sind. Sie treten in den Molekülsubstanzen als selbständige Einheiten auf, weil die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte viel größer sind als die Kräfte zwischen den Molekeln im Molekülgitter.

Molekülionen bilden sich durch Zusammenlagerung von Atomen und Atomionen, auch hier erfolgt die Bindung vorwiegend durch Atombindungen. Beispielsweise kann man sich das Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  aus zwei Wasserstoffatomen, einem Wasserstoffkation und einem Sauerstoff-Atom, aufgebaut denken. Weitere Beispiele sind das  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ -Ion. Molekülionen sind die einfachsten komplexen Ionen.

Um die inneren Beziehungen verschiedener Molekülarten zu erkennen und eine systematische Ordnung zu ermöglichen, verwenden wir als Hilfsmittel die chemischen Formeln. Die Formeln müssen möglichst eindeutig und übersichtlich die wesentlichsten Merkmale einer Molekel symbolisch zum Ausdruck bringen.

Je nachdem, auf welche Merkmale besonders Wert gelegt wird, können zur Kennzeichnung einer Molekülart verschiedene Formeln verwendet werden:

*Molekularformel*: Art und Zahl der verknüpften Atome,

*Strukturformel*: Art der Atomverknüpfung (Atomskelett). In den geometrischen Strukturformeln werden auch die räumlichen Beziehungen der Atome dargestellt.

*Elektronenformel*: Zahl und Anordnung der Valenzelektronen; Symbolisierung der Bindungsverhältnisse.

### 2.2.1. Atomzusammensetzung und Molekülgröße

Die qualitative und quantitative Analyse einer Verbindung gibt uns die Information, welche Atomzusammensetzung die Molekeln besitzen. Sie liefert zunächst nur das Zahlenverhältnis, in dem die einzelnen Atomsorten in der Molekel vorhanden sind. Da nach den Gesetzen von den konstanten und multiplen Proportionen die Atome in der Molekel im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen auftreten, wird diese Zahlenproportion in das kleinste ganzzahlige Verhältnis umgeformt. Das Ergebnis wird in der Bruttoformel festgehalten. Die Art der Atome wird dabei durch die Elementsymbole, das Zahlenverhältnis durch die unteren Indizes gekennzeichnet. Damit ist allerdings noch nicht die Molekülzusammensetzung absolut bestimmt, denn es besteht die Möglichkeit, daß bei gleichem Atomverhältnis auch ein Vielfaches dieser Bruttoformeleinheit in der Molekel enthalten ist. Die Entscheidung dieser Frage gelingt durch die Bestimmung der relativen Molmasse, die nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden kann. Bei Gasen oder verdampfbaren Substanzen kann die Bestimmung mit Hilfe der Gasgesetze z. B. nach der Methode von V. MEYER oder in zunehmendem Maße durch die Massenspektroskopie erfolgen. Bei flüssigen oder festen Substanzen müssen die als Bausteine auftretenden Molekeln zunächst durch Verdampfen oder Lösen in Freiheit gesetzt werden. Dabei darf die Atombindung in der Molekel nicht aufgespalten werden, allein die zwischenmolekularen Kräfte sind zu überwinden. Da die Atome innerhalb einer Molekel durch Kräfte zusammengehalten werden, welche die zwischenmolekularen Kräfte bei weitem übersteigen, ist diese Bedingung im allgemeinen gegeben. Allerdings dürfen hierbei hohe Temperaturen und Lösungs-

mittel, die zur Dissoziation der Molekel führen, nicht angewendet werden. Zur Bestimmung der Molmasse gelöster Molekeln können ganz allgemein die kolligativen Eigenschaften ideal verdünnter Lösungen benutzt werden. Diese Eigenschaften (Dampfdruck, osmotischer Druck, Siedepunkt und Gefrierpunkt) hängen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen nur von der Teilchenzahl, nicht aber von der Art der Teilchen ab. Bei Substanzen, die im festen Zustand ein durch starke Bindungen vernetztes dreidimensionales Gitter aufweisen, versagen diese Methoden, da beim Verdampfen oder Lösen dieser Stoffe (nur bei extremen Bedingungen möglich) eine Aufspaltung der hochpolymeren Substanzen erfolgt.

*Beispiel 1:* Im Jahr 1957 wurde bei der Umsetzung von  $\text{SeO}_3$  mit überschüssigem  $\text{AsF}_3$ <sup>1)</sup> und gleichzeitig bei der Umsetzung von  $\text{BaSeO}_4$  mit Fluoroschwefelsäure<sup>2)</sup> ein farbloses Gas isoliert, das auf Grund der qualitativen Analyse zwar Selen und Fluor, aber keinerlei Arsen bzw. Schwefel enthielt und dessen quantitative Bestimmung zu folgender prozentualer Zusammensetzung führte: 52,9% Se, 25,4% F. Der Rest von 21,7% entspricht dem Gehalt an Sauerstoff, der im allgemeinen chemisch nicht nachgewiesen wird. Das Atomverhältnis erhalten wir, wenn wir die Zahl der Mole der einzelnen Atomsorten berechnen, die in einer bestimmten Menge der Verbindung enthalten sind, und diese ins Verhältnis setzen. Zum Beispiel sind auf Grund der prozentualen Zusammensetzung in 100 g der Substanz 52,9 g Selen, 25,4 g Fluor und 21,7 g Sauerstoff enthalten. Die entsprechende Molzahl  $n$  erhalten wir, wenn wir gemäß  $n = g/A$  die Grammengen  $g$  durch die Atommasse dividieren:

$$n_{\text{Se}} = \frac{52,9}{78,96}, \quad n_{\text{F}} = \frac{25,4}{19,00}, \quad n_{\text{O}} = \frac{21,7}{16,00} \text{ [mol]}.$$

Das Verhältnis der Molzahlen ist gleichbedeutend mit dem Atomverhältnis in der Molekel

$$n_{\text{Se}}:n_{\text{F}}:n_{\text{O}} = 0,670:1,337:1,356.$$

Das kleinste annähernd ganzzahlige Verhältnis erhalten wir in diesem Fall, wenn wir jede Zahl durch die kleinste Zahl dividieren:  $n_{\text{Se}}:n_{\text{F}}:n_{\text{O}} = 1:1,995:2,024 \sim 1:2:2$ .

Geringe Abweichungen vom ganzzahligen Verhältnis können durch Fehler bei der quantitativen Bestimmung verursacht werden. Als Bruttoformel der Substanz erhalten wir somit  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ . (Der Index 1 wird laut Festsetzung nicht geschrieben.)

Die Molekel kann auch ein Vielfaches dieser Formeleinheit enthalten. Als allgemeine Molekularformel wäre also  $(\text{SeO}_2\text{F}_2)_x$  zu diskutieren, wobei die ganze Zahl  $x$  durch eine Molmassebestimmung zu ermitteln ist. Oft können hier auch Überlegungen der möglichen Strukturen auf Grund der Wertigkeiten und der Valenzabsättigung eine Entscheidung ermöglichen. In unserem Fall sind aber polymere Molekeln durchaus denkbar. Entsprechende Formelbilder können durch ringartige Verknüpfung von Selen- und Sauerstoff-Atomen konstruiert werden. Hier muß das Experiment entscheiden. So wurden beispielsweise 0,238 g des kondensierten Gases in einer eingeschmolzenen Ampulle in ein kalibriertes 1-l-Gefäß

<sup>1)</sup> JERSCHKEWITZ, H., *Angew. Chem.* 69, 562 (1957).

<sup>2)</sup> ENGELBRECHT, A., *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 20 (1957).

gebracht, die Wägeampulle zertrümmert und nach Temperatúrausgleich mit der Umgebung der sich einstellende Druck manometrisch gemessen. Bei einer Zimmertemperatur von 27,2 °C betrug der Druck 30,0 Torr. Daraus folgt für die Molmasse:

$$M = \frac{g RT}{pv} = \frac{0,238 [\text{g}] 62,36 [\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}] \cdot 300,3 [\text{grad}]}{30,0 [\text{Torr}] \cdot 1,000 [\text{l}]} \approx 150 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}].$$

Der Vergleich der gefundenen Molmasse mit den theoretisch möglichen Werten zeigt, daß die Molekel monomer ist und durch die Molekularformel  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  symbolisiert werden kann. Es handelt sich also um die Verbindung Selendioxydifluorid.

*Beispiel 2:* Weißer Phosphor ist im festen Zustand aus einem Molekülgitter aufgebaut, in dem als Baugruppen Phosphormolekeln vorliegen, in denen eine kleine Anzahl von Phosphoratomen durch Atombindungen relativ fest miteinander verbunden sind. Diese Baugruppen werden ihrerseits im Gitter durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Die Molmasse dieser Phosphormolekeln kann durch die kryoskopische Methode im Benzol bestimmt werden. Die Berechnung der Molmasse erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Ebullioskopie (s. S. 270):

$$M_2 = E_k \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta T}. \quad (3)$$

In unserem Fall wurde beispielsweise bei Einwaage von 1,20 g weißen Phosphors in 25 g Benzol mit Hilfe des BECKMANN-Thermometers eine Gefrierpunktniedrigung von 1,97 °C beobachtet. Die kryoskopische Konstante  $E_k$  von Benzol beträgt 5,10  $[\text{grad} \cdot \text{mol}^{-1}]$ . Für die Molmasse ergibt sich:

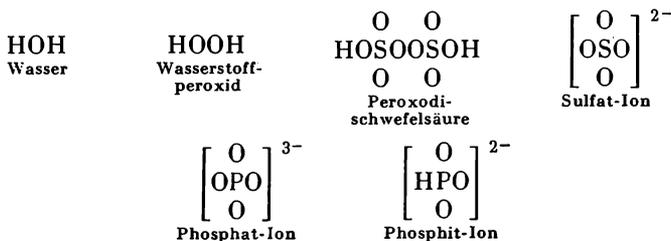
$$M = \frac{1,20 [\text{g}] \cdot 1000 [\text{g}] \cdot 5,10 [\text{grad} \cdot \text{mol}^{-1}]}{25,0 [\text{g}] \cdot 1,97 [\text{grad}]} \approx 124 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}].$$

Vergleich mit der Atommasse des Phosphors  $A = 30,974 [\text{g/mol}]$  zeigt, daß in diesen Phosphormolekeln vier Atome miteinander verbunden sind.

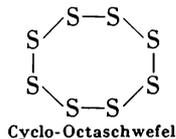
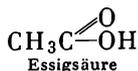
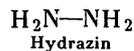
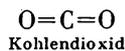
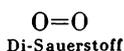
## 2.2.2. Atomverknüpfung und Molekülgestalt

### 2.2.2.1. Struktur- und Konstitutionsformel

Der nächste Schritt ist die Erforschung des Bauplans der Molekel oder eines sich davon ableitenden Molekülions, d. h. die Art und Weise, wie die einzelnen Atome miteinander verknüpft sind. Dabei werden die Beziehungen der Atome im einfachsten Fall auf folgende Weise zum Ausdruck gebracht:



Häufig werden auch Striche zwischen Atomen oder Atomgruppen verwendet, besonders wenn man die Zahl der Atombindungen zum Ausdruck bringen möchte.



### 2.2.2.2. Der Konstitutionsbeweis mit Hilfe chemischer Methoden

Das Prinzip der chemischen Strukturaufklärung ist, daß man mit Hilfe spezieller Reaktionen nach bestimmten Baueinheiten und funktionellen Gruppen sucht, durch Abbaureaktionen die aufzuklärende Verbindung auf Stoffe bekannter Konstitution zurückführt und schließlich das gewonnene Bild vom Aufbau der Molekel durch Synthese kontrolliert. Diese Methode hat sich besonders bei organischen Verbindungen bewährt und ist zu hoher Vollkommenheit entwickelt worden. Die Aufklärung sehr komplizierter Molekeln ist hiermit gelungen. Die Anwendbarkeit der Methode, die bei anorganischen Verbindungen begrenzt ist, liegt in den Besonderheiten der Kohlenstoffbindung begründet. Die erste charakteristische Eigenschaft des Kohlenstoff-Atoms ist seine Mittelstellung in der Elektronegativitätsskala, die dazu führt, daß alle Bindungen des Kohlenstoffs zu anderen Elementen, besonders aber zu den häufig auftretenden Atomen H, O und N, hohe Anteile an Atombindungscharakter aufweisen. Dazu kommt der einzigartige Fall, daß mit der Ausbildung von vier Atombindungen neben der valenzchemischen Sättigung gleichzeitig koordinative Sättigung erreicht wird (s. S. 367). So besitzt beispielsweise die Methan-Molekel  $\text{CH}_4$  im Gegensatz zu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BF}_3$  weder freie Elektronenpaare noch Elektronenlücken und kann deshalb keine koordinative Bindung ausbilden. Ferner besitzt das Kohlenstoff-Atom die Fähigkeit, sich in praktisch unbegrenzter Zahl unter Ausbildung mannigfaltiger Strukturen zu verketteten. Wir kennen daher in der organischen Chemie häufig zur gleichen Molekularformel eine Vielzahl strukturisomerer Molekeln. Die Fähigkeit zu kovalenter Verknüpfung ist aber nicht auf den Kohlenstoff beschränkt. Besonders die dem Kohlenstoff benachbarten Elemente Silicium, Bor, Phosphor und Schwefel bilden ketten- und ringartige Strukturen, wobei die Bindung zwischen den Atomen ebenfalls relativ stark ist. Der Unterschied liegt aber in der Fähigkeit, weitere Atome, Atomgruppen oder Molekeln koordinativ anzulagern, was zur Aufspaltung der Atombindungen führt. Der Konstitutionsbeweis mit chemischen Methoden ist deshalb in der anorganischen Chemie oft schwieriger und weniger eindeutig. Er erfordert in jedem speziellen Fall die genaue Kenntnis aller störenden Einflüsse und ein Vertrautsein mit den Besonderheiten des untersuchten Stoffsystems. Allerdings kann man oft wegen der größeren Mannigfaltigkeit der auftretenden Elemente und der größeren Anzahl von Oxydationsstufen aus der quantitativen Analyse in viel stärkerem Maße als aus der Elementaranalyse einer organischen Substanz Rückschlüsse auf die Struktur ziehen, zumal die Erscheinung der Strukturisomerie in der anorganischen Chemie relativ selten ist.

Wir wollen im folgenden an einigen Beispielen der Schwefelchemie den Gang einer chemischen Konstitutionsaufklärung kennenlernen.

Beim Umsatz von Chloroschwefelsäure (eine OH-Gruppe der Schwefelsäure durch Cl ersetzt) mit 100%igem Wasserstoffperoxid im Molverhältnis 1:1 erhält man unter starker HCl-Entwicklung beim Einengen und Kühlen des Reaktionsgemisches eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 45 °C. Die qualitative Untersuchung des Reaktionsprodukts hat folgende Ergebnisse:

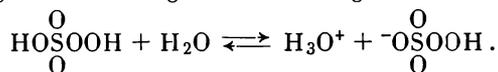
- die wäßrige Lösung reagiert stark sauer;
- beim Zusatz von KJ- bzw. KBr-Lösung entsteht sofort Jod bzw. Brom;
- bei Zugabe von BaCl<sub>2</sub> tritt erst nach längerem Stehen eine BaSO<sub>4</sub>-Fällung ein.

Nach diesen Eigenschaften muß man auf eine Säure schließen, welche die Oxydationskraft des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei weitem übertrifft und die bei der hydrolytischen Zersetzung Schwefelsäure liefert.

Weitere Aufschlüsse sind durch die quantitative Untersuchung zu erhalten. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes und der Vergleich mit den Zusammensetzungen der möglichen Substanzen liefert die Bruttoformel H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>. Ein weiterer Anhaltspunkt ist die Titration mit Natronlauge, die zu dem Ergebnis führt, daß pro Schwefelatom nur eine saure Hydroxidgruppe vorliegt. Die jodometrische Bestimmung führt zu einem Oxydationsäquivalent, welches einer Peroxogruppe pro Schwefel-Atom entspricht. Als Konstitutionsformel kommt deshalb HOSO<sup>0</sup>OH in Frage (Name: Peroxomonoschwefelsäure). Da sich die Säure gegenüber Natronlauge einbasisig verhält, ist nachstehende Konstitution auszuschließen:

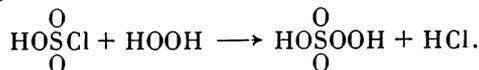


Die starke Bindung des H-Atoms an der Peroxogruppe kann in Analogie zur geringen Säurestärke des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verstanden werden. Die Protolyse in wäßriger Lösung sollte demgemäß nach folgender Gleichung ablaufen:



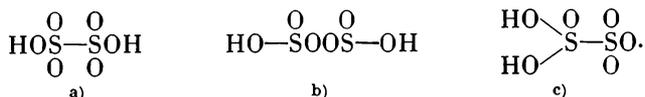
Die Bildung von zwei Teilchen wird durch die kryoskopische Bestimmung bestätigt (scheinbare Molmasse 55 g/mol). Entsprechend lassen sich nach der Neutralisation mit Alkalilauge auch saure Salze vom Typ Me<sup>I</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> isolieren. (Ein neutrales Salz wurde vermutlich nur im Fall des NH<sub>4</sub>HgSO<sub>5</sub> aufgefunden.)

Auch die Bildungsreaktion ist auf Grund der Konstitution zu verstehen:



Ein anderes Beispiel einer Schwefelsauerstoffsäure ist die Dithionsäure, die sich allerdings nicht als kristallisierte Verbindung isolieren läßt. Sie kann nur in wäßriger Lösung bei der doppelten Umsetzung ihres Bariumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen werden. Die quantitative Analyse (über das Bariumsalz) führt zum Atomverhältnis H:S:O = 1:1:3. Da von der Säure keine sauren Salze erhalten werden konnten, glaubte man zunächst, daß sie die Konstitution HO S<sup>0</sup> besitzt.

Molmassebestimmungen auf verschiedenen Wegen führten aber zu dem eindeutigen Ergebnis, daß die Säure als  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  vorliegt. Von den verschiedenen möglichen Konstitutionen sollen folgende diskutiert werden:



Die Konstitution b) kann ausgeschlossen werden, da sich keinerlei Peroxogruppen nachweisen lassen. Auch die unsymmetrische Konstitution c) ist unwahrscheinlich, da alle Säuren mit mehreren Hydroxidgruppen am gleichen Zentralatom stufenweise protolysieren (s. G.I.4.1.1.2.). Bei der Titration mit Lauge lassen sich aber zwei völlig gleiche OH-Gruppen nachweisen.

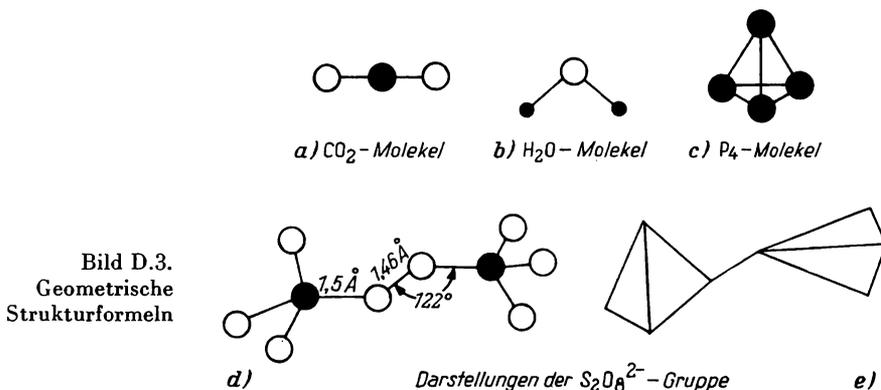
Deshalb kann man auch keine sauren Salze gewinnen. Das ist nur mit der symmetrischen Konstitution a) zu vereinbaren. Es liegt hier also der Fall einer zweifach einbasigen Säure vor.

### 2.2.2.3. Strukturaufklärung mit Hilfe physikalischer Methoden

Zur völligen Strukturaufklärung einer Molekel sind neben der Art der Atomverknüpfung noch Angaben über die Bindungsabstände und die Bindungswinkel erforderlich. Hier genügt die rein chemische Methodik allein nicht mehr; es müssen zusätzlich physikalische Methoden eingesetzt werden. Besonders die Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugung, ferner das Gebiet der Molekülspektroskopie und in zunehmendem Maße Kernresonanzmethoden liefern wertvolle Aussagen über den geometrischen Aufbau und die Symmetrieverhältnisse in Molekülstrukturen. Die Präzision ist heute so weit entwickelt, daß in vielen Fällen die Struktur der Molekeln einschließlich ihrer Elektronenverteilung bis auf Längenabstände der Größenordnung  $10^{-10}$  cm ermittelt werden kann.

### 2.2.2.4. Geometrische Strukturformeln

Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Aussagen über Atomabstände, Bindungswinkel und Symmetrieverhältnisse werden in der geometrischen Strukturformel abgebildet. In Bild D.3. werden einige Beispiele hierfür angegeben. Die



Lage der Schwerpunkte der Atome ist durch Punkte oder Kreise dargestellt. Die Kernabstände werden meist in ANGSTROM-Einheiten angegeben. Die Verbindungslinien derartiger Strukturbilder haben nicht die Bedeutung von Valenzstrichen, sie verdeutlichen nur die geometrischen Beziehungen des Atomskeletts. Zum Beispiel sind bei der Abbildung des Peroxodisulfat-Ions (Bild D.3.e.) zur Hervorhebung der Sulfattetraeder die an den Ecken sitzenden O-Atome miteinander verbunden worden, obwohl zwischen ihnen keine kovalente Einfachbindung besteht.

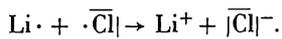
### 2.2.3. Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Molekeln

Die räumlichen Strukturbeziehungen geben auch wichtige Hinweise auf den Bindungszustand und das Reaktionsverhalten der Molekel. So weisen Verkürzung der Atomabstände, Zunahme der Bindungsstärke und Abweichung von normalen Valenzwinkeln auf starke Wechselwirkung der Orbitale hin. Die Ursachen dieser Veränderungen sind stets im besonderen Zustand der Valenzelektronenhülle zu suchen. Wir wollen uns im folgenden mit dem Problem beschäftigen, wie die wesentlichen Merkmale der Bindung und des Reaktionsverhaltens verschiedener Molekültypen in der Elektronenformel zum Ausdruck gebracht werden können.

#### 2.2.3.1. Symbolisierung des Elektronenzustandes durch Elektronenformeln

Der erste systematische Versuch zur Aufstellung von Elektronenformeln für kovalente Substanzen wurde von G. N. LEWIS (1916) durchgeführt. Er äußerte den Gedanken, daß bei der Bildung von Molekeln das Reaktionsverhalten der Atome durch das Bestreben gekennzeichnet ist, die Elektronenkonfiguration der Edelgase zu erreichen.

Im gleichen Jahr hatte W. KOSSEL anhand eines umfangreichen Materials erkannt, daß dieses Prinzip auch bei der Bildung der salzartigen Substanzen aus Metallen und Nichtmetallen zugrunde liegt. Aus den neutralen Atomen entstehen durch Abgabe bzw. Aufnahme der Valenzelektronen entgegengesetzt geladene Ionen mit Edelgaskonfiguration. Treten beispielsweise Lithium und Chlor miteinander in Wechselwirkung, so nimmt das Lithium-Atom durch Abgabe seines Valenzelektrons die Elektronenkonfiguration des Heliums an, während das Chlor-Atom dieses Elektron benutzt, um das Elektronenoktett des Argons zu erreichen:



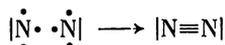
Der Ionenwertigkeit entspricht dabei die Zahl der pro Ion entfallenden Ladungseinheiten. Die Ionen lagern sich unter Gewinn von Gitterenergie zu einem Ionenkristall zusammen. Der durch elektrostatische Kräfte bewirkte Zusammenhalt wird als Ionenbindung oder heteropolare Bindung bezeichnet.

Bei der Wechselwirkung von Atomen gleicher oder ähnlicher Elektronenaffinität kommt es dagegen besonders bei den elektronegativen Elementen zur Molekülbildung. Nach der Hypothese von LEWIS wird die Elektronenkonfiguration der Edelgase durch Paarung von Valenzelektronen erreicht. Das Bindungselektronenpaar gehört dabei den verknüpften Atomen gemeinsam an. Auf diese Weise erhalten beispielsweise die beiden Wasserstoff-Atome in der H<sub>2</sub>-Molekel die Kon-

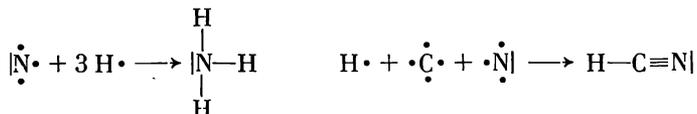
figuration des Heliums. In der Chlor-Molekel besitzt dagegen jedes Chlor-Atom das Oktett des Argons:



Atome mit mehreren einsamen Elektronen können die Edelgaskonfiguration durch mehrfache Elektronenpaarung erreichen:

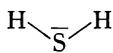


Die gleichen Regeln gelten auch für die Molekülbildung aus Atomen verschiedener Elemente:

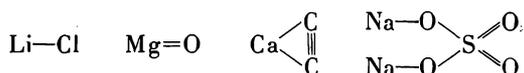


Der durch den gemeinsamen Besitz von Valenzelektronen bewirkte Zusammenhalt wird als Atombindung oder als kovalente Bindung bezeichnet. Die Natur der hier auftretenden Kräfte konnte erst im Rahmen der Quantenmechanik erklärt werden (s. B.6.2.).

Für die Zahl der Atombindungen, die von einem Atom ausgehen, wurde der Begriff der Bindungswertigkeit oder Bindigkeit<sup>1)</sup> eingeführt. Sie wird in den Lewis-Formeln durch die Zahl der Valenzstriche angegeben. Die an der Bindung nicht beteiligten Valenzelektronen werden im allgemeinen als einsame Elektronen durch Punkte bzw. als einsame Elektronenpaare durch Querstriche angegeben:



Der Valenzstrich bedeutet also eine lokalisierte Atombindung und sollte deshalb nicht zur Charakterisierung der Ionenbindung verwendet werden. Formulierungen wie



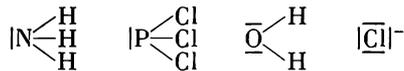
zur Kennzeichnung der salzartigen Substanzen Lithiumchlorid, Magnesiumoxid, Calciumcarbid und Natriumsulfat geben ein falsches Bild, da in den entsprechenden Kristallgittern Kationen oder Anionen vorliegen. Die Substanzformel wird hier entweder  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+} \text{C}_2^{2-}$ ,  $2 \text{Na}^+ \text{SO}_4^{2-}$  oder einfach  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  geschrieben, wenn nur die stöchiometrischen Verhältnisse angegeben werden sollen (s. auch Struktursubstanzformel S. 333).

Die hier näher diskutierten Formeln beziehen sich nur auf Atombindungen, wie sie in den Molekeln und Komplexionen auftreten. Trotz ihrer einfachen Symbolik bringen sie einige charakteristische Eigenschaften der Molekülstruktur deutlich zum Ausdruck und können deshalb, ohne ihre Bedeutung zu überschätzen, als erste Näherung einer Reaktionsformel gelten.

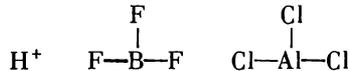
<sup>1)</sup> Zur Klärung der valenztheoretischen Begriffe s. SEEL, F., *Angew. Chem.* 66, 581 (1954).

Diese Formel unterscheidet folgende funktionelle Eigenschaften:

1. Einsame Elektronenpaare sind die Ursache für basisches Verhalten des Teilchens. Diese Molekeln oder Ionen haben als LEWIS-Basen oder als nucleophile Reagenzien das Bestreben, Teilchen mit Elektronenlücken anzulagern. Die basischen Eigenschaften sind bei den Molekeln vom Typ  $ZA_3$  der Stickstoff-Phosphorgruppe stark ausgeprägt. Zu den LEWIS-Basen werden im allgemeinen auch die Anionen gerechnet:

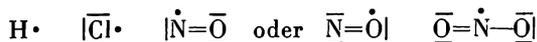


2. Elektronenlücken sind die Ursache für saures Verhalten des Teilchens im Sinne von LEWIS. Das Bestreben der sog. LEWIS-Säuren oder elektrophilen Reagenzien ist die Anlagerung an eine LEWIS-Base. Zu dieser Gruppe gehören z. B. das Proton  $H^+$  und die monomeren Molekeln der Trihalogenide der dritten Hauptgruppe.



3. Einsame Elektronen verleihen den Teilchen Radikaleigenschaften. Die besonders ausgeprägte Reaktionsfreudigkeit wird im allgemeinen auf die Tendenz zur Elektronenpaarbindung zurückgeführt. Radikale stabilisieren sich deshalb durch Dimerisation oder Polymerisation. Daneben besteht auch die Möglichkeit der Radikaldisproportionierung, z. B.  $2 C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ . Umgekehrt entstehen Radikale durch symmetrische Spaltung einer kovalenten Bindung (Homolyse), besonders bei Zufuhr von Wärme oder Strahlungsenergie.

Radikale sind die freien Atome verschiedener Elemente (atomarer Wasserstoff, atomares Chlor und atomarer Sauerstoff) und die viel stabileren Molekeln mit ungerader Elektronenzahl wie  $NO$ ,  $NO_2$  und  $ClO_2$ :



Im Gegensatz zum  $NO_2$  zeigt  $NO$  und  $ClO_2$  keine Neigung zur Dimerisation. Ungepaarte Elektronen können an den paramagnetischen Eigenschaften der Substanz festgestellt werden.

4. Mehrfachbindungen verleihen den Molekeln im allgemeinen die Fähigkeit, andere Molekeln unter Aufspaltung zu addieren. Allerdings ist diese Reaktionsmöglichkeit sehr stark abhängig von der Art der Mehrfachbindung. Während z. B. die  $C=C$ -, die  $C=O$ - und die  $C \equiv C$ -Bindung organischer Molekeln ein stark ausgeprägtes Additionsvermögen besitzen, sind die  $N=N$ - und  $S=O$ -Bindungen dazu nur schwach oder gar nicht befähigt.

Abschließend soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie man ausgehend von der Substanzformel kovalenter Substanzen zur LEWIS-Formel gelangt:

- a. Die Atome der Formeleinheit werden als Atomskelett abgebildet. Zur eindeutigen Festlegung der Struktur müssen häufig chemische und physikalische Methoden eingesetzt werden.

b. Die Gesamtzahl der Valenzelektronen wird berechnet und paarweise in das Atomskelett eingefügt, wobei zu beachten ist, daß jedes Atom nach Möglichkeit Edelgaskonfiguration erhält. Dabei können zwischen zwei Atomen auch zwei oder drei Elektronenpaare eingesetzt werden.

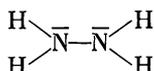
*Beispiel 1:* Hydrazin

Auf Grund der physikalischen Eigenschaften der Substanz können wir kovalente Bindungen annehmen. Die N—N-Bindung ist durch Elektronenbeugung bewiesen worden. Als Atomskelett kommt die symmetrische Form



in Frage.

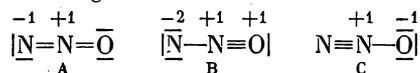
Die Zahl der Valenzelektronen beträgt  $4 + 2 \cdot 5 = 14$ . Daraus ergibt sich als Formel



Es handelt sich hier also um eine Molekel mit N—N-Einfachbindung.

*Beispiel 2:* Distickstoffmonoxid N<sub>2</sub>O

Die Verbindung ist bei Normalbedingungen ein Gas, was auf kovalente Bindungen schließen läßt. Hier sind zwei Atomanordnungen möglich: N N O und N O N. Spektroskopische Untersuchungen haben eindeutig die Konstitution N N O ergeben. Die Verteilung der 16 Valenzelektronen nach der Oktettregel ergibt drei mögliche Formeln:



Die angegebenen Zahlen bedeuten die formale Ladung, die zur Kennzeichnung der Überschußladung eines gebundenen Atoms im Vergleich zum freien Zustand dient. Von bindenden Elektronenpaaren wird dabei nur je ein Elektron gezählt. Danach ist die Formel B wegen der Existenz benachbarter gleicher Ladungen sehr unwahrscheinlich. Man sollte jedoch die Bedeutung der Zahlen nicht überschätzen. Die wahre Elektronenverteilung hängt stark von der relativen Elektronegativität der Bindungspartner ab. Meist erfolgt ein weitgehender Ausgleich der Ladungen innerhalb der Molekel.

Im Prinzip sind alle drei Formelbilder gleichberechtigt, obwohl nur eine einzige Molekülart der Verbindung N<sub>2</sub>O existiert. Die experimentell bestimmten Bindungslängen und Dipolmomente der N<sub>2</sub>O-Molekel werden durch keine dieser Formeln exakt abgebildet.

### 2.2.3.2. Grenzen der Elektronentheorie von LEWIS

Bevor wir auf die Formulierung des Elektronenzustandes einer Molekülstruktur auf der Grundlage der modernen Bindungstheorie eingehen, sollen einige Fälle angeführt werden, in denen die Aufstellung einer LEWIS-Formel unmöglich ist oder die Voraussage der Eigenschaften aus der Elektronenformel nur unvollkommen gelingt.

1. Die Oktetttheorie ist nur streng gültig für die Elemente der ersten Achterperiode. Schon bei den Elementen der zweiten Periode gibt es eine Reihe von Verbindungen, in denen die Zahl der kovalenten Bindungen größer als vier

ist. Beispiele:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ . In den höheren Perioden, besonders bei den Übergangselementen, gilt die Oktettregel nur noch sehr begrenzt.

2. Die Theorie kann nicht die sterische Konfiguration einer Molekel oder eines Molekülions voraussagen. Im Falle des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions kann sie z. B. nicht entscheiden, ob die vier Bindungen in die Ecken eines Tetraeders oder in die Ecken eines Quadrates gerichtet sind.
3. In vielen Fällen können die Abstufungen im Reaktionsverhalten durch die Elektronenformeln nicht deutlich zum Ausdruck gebracht werden. So kann aus der Formel keine Erklärung abgeleitet werden, warum die Stärke der LEWIS-Basen, die durch die Existenz des freien Elektronenpaares begründet wird, in der Reihe  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Xe}$  stark abnimmt. Auch die Unterschiede im Additionsvermögen verschiedener Mehrfachbindungen können nicht erklärt werden.
4. Die LEWIS-Formeln einiger selbst einfach gebauter Molekeln geben keinen Hinweis auf bestimmte experimentell gesicherte Eigenschaften. Die Formel



für den molekularen Sauerstoff erklärt z. B. nicht die gefundenen paramagnetischen Eigenschaften, die von zwei ungepaarten Elektronen verursacht werden. Die chemischen Eigenschaften des  $\text{ClO}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{O}$  müßten sich wegen der ungeraden Zahl von Elektronen beim  $\text{ClO}_2$  im Gegensatz zu  $\text{Cl}_2\text{O}$  deutlich unterscheiden. Beide Verbindungen sind aber annähernd gleich stabil und reaktionsfähig.

5. Für eine Reihe von stabilen Verbindungen können überhaupt keine LEWIS-Formeln angegeben werden. So besitzen z. B. die Molekel des  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  und  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  weniger Valenzelektronen als benötigt werden, um die nach der Oktetttheorie nötige Zahl kovalenter Bindungen zu bilden.
6. Ferner läßt sich auf Grund der Anschauungen von LEWIS nicht die Existenz von kovalenten Edelgasverbindungen verstehen.
7. Schließlich seien die zahlreichen Fälle erwähnt, wo analog zum  $\text{N}_2\text{O}$  nur eine einzige Substanz existiert und die LEWIS-Formel mehrere Möglichkeiten der Elektronenstruktur gestattet. Die Eigenschaften dieser Molekeln können meist nicht durch eine dieser Formeln wiedergegeben werden.

### 2.2.3.3. Oktetterweiterung

Für die Zahl der kovalenten Bindungen eines Atoms ist die Zahl der ungepaarten Elektronen ausschlaggebend. Dabei kann, wie am Beispiel des C-Atoms bei der Methanbildung gezeigt wurde, die Zahl der nicht spinkompensierten Elektronen durch Entkopplung von Elektronenpaaren unter gleichzeitiger Hybridisierung erhöht werden (s. B.6.3.1.). Das Entkoppeln eines Elektronenpaares ist an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Die dabei erforderliche Energie muß bei der nachfolgenden Bindung kompensiert werden.
2. Die beim Entkoppeln entstehenden beiden ungepaarten Elektronen müssen zwei verschiedene Niveaus besetzen. Dazu ist die Existenz freier Niveaus mit annähernd gleichem Energieinhalt erforderlich. Deshalb sind im allgemeinen nur Niveaus erlaubt, die zur gleichen Hauptquantenzahl gehören.

Da bei den Elementen der zweiten Periode ( $n = 2$ ) nur vier verschiedene Niveaus, nämlich ein  $s$ -Niveau und drei  $p$ -Niveaus, zur gleichen Hauptquantenzahl gehören, können die Atome maximal auch nur vier kovalente Bindungen ausbilden.

Bei den Elementen der dritten Periode ( $n = 3$ ) besitzt die Valenzschale neben einem  $3s$ -Niveau und drei  $3p$ -Niveaus auch noch fünf  $3d$ -Niveaus. Auf diese Weise kann sich die Zahl der Bindungen erhöhen.

Beachten wir den Mechanismus der Erhöhung der Bindungszahl am Beispiel der  $\text{PCl}_5$ -Molekel. Im Grundzustand besitzt das P-Atom ein  $3s^2$ -Paar und drei ungepaarte  $3p$ -Elektronen. Entkoppelung des  $3s^2$ -Paares führt zum angeregten Zustand, wobei ein freiwerdendes Elektron ein  $d$ -Niveau besetzt. Die nachfolgende Hybridisierung der Atomorbitale, die unter gleichzeitiger Veränderung zum weitgehenden Ausgleich der verschiedenen Charaktere der Orbitale führt, ergibt fünf Valenzorbitale, die nach den Ecken einer Bipyramide gerichtet sind ( $sp^3d$ -Hybrid).

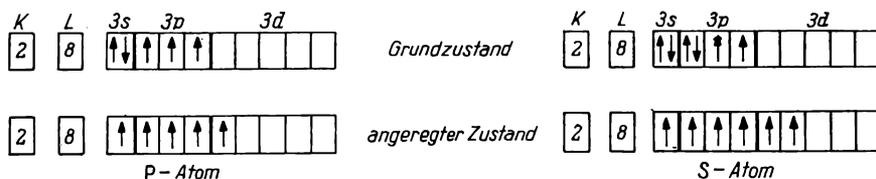


Bild D.4. Schematische Darstellung der Elektronenzustände des Phosphor- und Schwefelatoms bei der Bildung der  $\text{PX}_5$ - und  $\text{SX}_6$ -Molekel

Die Bildung der  $\text{PCl}_5$ -Molekel erfolgt danach durch Elektronenpaarbindung mit fünf Chlor-Atomen, die jeweils ein ungepaartes  $3p$ -Elektron besitzen. Entsprechend kann man sich die Bildung der  $\text{SF}_6$ -Molekel aus den Atomen vorstellen. Durch Entkoppelung eines  $3s^2$ - und  $3p^2$ -Elektronenpaares des Schwefel-Atoms und Hybridisierung gelangt man zu sechs Hybridorbitalen, die nach den Ecken eines Oktaeders gerichtet sind ( $sp^3d^2$ -Hybrid) und mit sechs  $2p$ -Orbitalen des Fluors überlappen können, wobei eine äußerst reaktionsträge Molekel entsteht. Die einzelnen, hypothetisch angenommenen Zustände des P- und S-Atoms sind in Bild D.4. dargestellt. Wie aus diesen Beispielen zu ersehen ist, beschränkt sich die Existenz stabiler Elektronenkonfigurationen nicht auf das Dublett und Oktett, sondern auch das Dezett und Dodezett sind möglich. Die maximale Bindungszahl, die bisher beobachtet wurde, beträgt acht. Sie tritt aber nur selten auf und ist beispielsweise im  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  vorhanden. Theoretisch sollte man bei den Elementen mit erlaubten  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Orbitalen maximal neun kovalente Bindungen erwarten ( $= 1 + 3 + 5$ ). Die Zahl wird aber aus sterischen und energetischen Gründen nicht erreicht.

#### Hybridisierung und Molekülstruktur

Die Ausbildung von Hybridorbitalen, die der eigentlichen Bindung vorangeht, ist von großer Bedeutung für die Bindungsstärke und für die Art der Bindungsrichtungen. Sie bestimmt also maßgeblich sterische Konfiguration und Symmetrie der entstehenden Molekülstrukturen. An dem einfachsten Beispiel, der  $s$ - $p$ -Hybridisierung, wollen wir die Konstruktion derartiger Hybridorbitale kennenlernen. Als Modellsubstanz wählen wir zweiwertige Berylliumverbindungen wie  $\text{BeCl}_2$  oder  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ , die im gasförmigen Zustand als linear gebaute Molekeln

aufzutreten. Das Be-Atom besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2$ . Nach der Entkoppelung des  $2s^2$ -Elektronenpaares liegen zwei Atomorbitale vor: ein  $2s$ -Orbital mit zentrosymmetrischer Ladungsverteilung und ein hantelförmiges  $2p$ -Orbital mit Rotationssymmetrie um eine Achse, die wir als die  $z$ -Richtung bezeichnen wollen ( $2p_z$ -Orbital). Für die Kombination der Orbitale besteht hier wie bei der Bildung der Molekülorbitale die Möglichkeit der Addition und Subtraktion. Die entstehenden Hybridorbitale sind in Bild D.5. dargestellt.

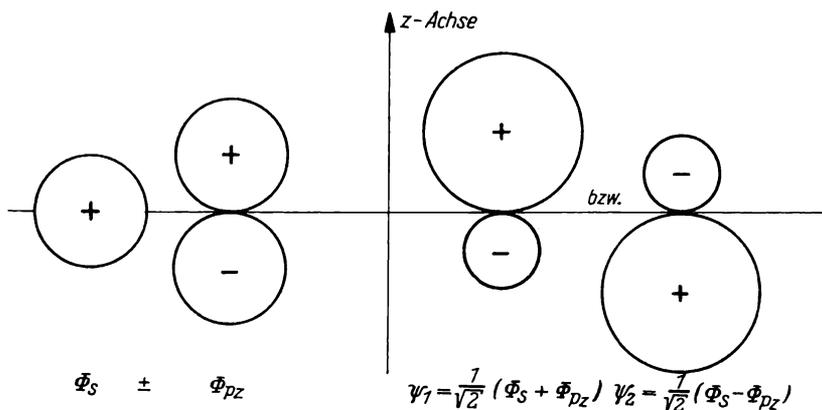


Bild D.5. Schematische Darstellung der  $sp$ -Hybridisierung

Bei dieser schematischen Illustration wurden nur die winkelabhängigen Anteile der Wellenfunktionen in Form der Polarogramme eingezeichnet. Die Gesamtfunktion ergibt sich durch Multiplikation mit dem Radialanteil der Wellenfunktion. Die Radialanteile verschiedener Wellenfunktionen sind zwar nicht identisch, aber in den Außenbezirken der Elektronenhülle, in denen zum großen Teil die Überlappung erfolgt, unterscheiden sie sich nur gering. Es ist zu beachten, daß bei  $p$ -Funktionen je nach den Winkelkoordinaten positive und negative Funktionswerte auftreten können. Der Zahlenfaktor  $1/\sqrt{2}$  ergibt sich aus bestimmten mathematischen Forderungen, die jede Wellenfunktion auf Grund einleuchtender physikalischer Bedingungen erfüllen muß.

Auf Grund der Orientierung der Hybridorbitale in zwei entgegengesetzten Richtungen der  $z$ -Achse können wir verstehen, warum alle Molekülstrukturen, die auf eine  $sp$ -Hybridisierung zurückgeführt werden können, linearen Aufbau zeigen ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ).

Darüber hinaus zeigt das Beispiel zwei Grundeigenschaften von Hybridfunktionen, die auch bei allen anderen Hybridisierungsmöglichkeiten mehr oder weniger ausgeprägt sind:

1. Die Orbitale sind der Form und Symmetrie nach gleich und unterscheiden sich nur durch ihre Orientierung.
2. Die Orbitale zeigen in bestimmten Raumrichtungen Ausweitungen, denen erhöhte Elektronendichten entsprechen. Das führt bei der Ausbildung kovalenter Bindungen (Bildung von Molekülorbitalen) zu starken Überlappungen und damit zu erhöhter Bindungskraft.

Die Hybridisierung ist eine weitverbreitete Erscheinung und von größter Bedeutung für den Bindungszustand von Molekeln und Komplexionen.

Wenn wir uns auf  $s$ - und  $p$ -Funktionen beschränken, existieren allein drei Kombinationsmöglichkeiten. Neben dem schon erwähnten Fall der  $sp$ -Hybridisierung tritt bei Molekeln vom Typ  $ZA_3$ , wobei Z ein Element der dritten Hauptgruppe bedeutet, durch Entkoppelung der  $ns^2p$ -Konfiguration ein  $sp^2$ -Hybrid auf, dessen Bindungsorbitale in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks weisen. *Beispiele*:  $BCl_3$ ,  $GaBr_3$ ,  $InJ_3$  (im Gaszustand). Sehr häufig ist auch die  $sp^3$ -Hybridisation in der anorganischen Chemie vertreten. Sie führt zur tetraedrischen Konfiguration. *Beispiele*:  $CH_4$ ,  $GeF_4$ ,  $BH_4^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ .

Die Zahl der Hybridisierungsmöglichkeiten steigt schnell an, wenn auch  $d$ -Funktionen berücksichtigt werden. Derartige Hybride sind sehr häufig in den Komplexionen der  $d$ -Elemente vertreten. Die wichtigsten Typen sind in Bild D.6. dargestellt.

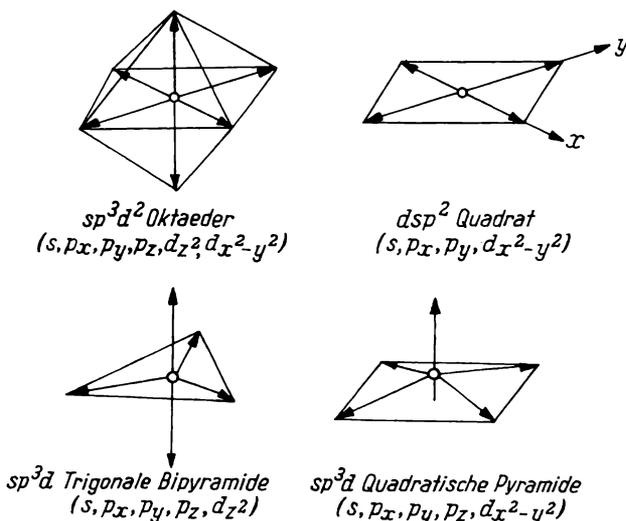


Bild D.6. Hybridisierungstypen mit  $d$ -Charakter

Das  $sp^3d^2$ -Hybrid kommt in allen von Hauptgruppenelementen gebildeten Molekeln der Form  $XA_6$  vor. Die sechs gleichartigen Atome A umgeben das Zentralatom X oktaedrisch. *Beispiele*:  $SF_6$  und  $Te(OH)_6$ . Auch viele Komplexionen haben diese Form:  $[AlF_6]^{3-}$ ,  $[PbCl_6]^{2-}$ ,  $[AsF_6]^-$ ,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . Werden einzelne Ecken des Oktaeders durch verschiedene Liganden besetzt, so resultieren verzerrte Formen, z. B. ein trigonales Antiprisma oder die tetragonale Bipyramide. Bleiben einzelne Ecken unbesetzt, so entstehen reduzierte Konfigurationen, z. B. eine quadratische Pyramide ( $BrF_5$ ) oder ein Quadrat ( $JCl_4^-$ ).

Das  $dsp^2$ -Hybrid ist für bestimmte Wertigkeitsstufen einiger  $d$ -Elemente charakteristisch (z. B. Pt(II), Pd(II), Au(III), Ni(II) und Cu(II)) und führt zu Komplexionen mit quadratischem Aufbau:  $[AuCl_4]^-$ ,  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .

Im  $sp^3d$ -Hybrid mit der Konfiguration einer trigonalen Bipyramide sind die fünf Hybridorbitale nicht äquivalent. Die drei gleichartigen Orbitale in der Basisfläche (äquatoriale Orbitale) entstehen durch Kombination der  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -Funktionen. Die nach den Spitzen gerichteten Orbitale (axiale Orbitale) sind Kombinationen der  $p_z$ - und  $d_{z^2}$ -Funktion. *Beispiele*:  $PF_5$ ,  $PCl_5$  (Gas),  $Fe(CO)_5$ ,  $[Mn(CO)_5]^-$ .

Eine andere  $sp^3d$ -Hybridform zeigt den Aufbau einer quadratischen Pyramide. Hier unterscheidet sich das zur Spitze gerichtete Orbital von den übrigen vier Orbitalen, die in die Ecken der quadratischen Basis gerichtet sind. Diese Konfiguration wird in einer Reihe von Komplexverbindungen des Ni, Co und Pd vermutet.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß bei der Hybridisierung unter Beteiligung von  $d$ -Funktionen von den fünf  $d$ -Orbitalen, die bevorzugt sind, deren Orbitale sich rotationssymmetrisch längs bestimmter Koordinatenachsen erstrecken, wie es bei den  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Fall ist (s. Bild B.16.). Ferner erkennt man an den beiden letzten Hybridformen, daß allein die verschiedene Form eines  $d$ -Orbitals genügt, um im Endergebnis verschiedene Molekülstrukturen entstehen zu lassen. Abschließend sei die Bindung in der  $H_2O$ -Molekel betrachtet. Im Grundzustand besitzt das O-Atom zwei einfach besetzte  $p$ -Orbitale, deren Richtungen senkrecht zueinander stehen. Folglich wäre bei der Überlappung mit den  $1s$ -Orbitalen des H-Atoms ein Bindungswinkel H—O—H von  $90^\circ$  zu erwarten. Der gemessene Winkel beträgt jedoch  $104^\circ$ . Zunächst wurde angenommen, daß die Aufweitung des Winkels auf die Abstoßung der durch die polare Bindung positivierten H-Atome zurückzuführen ist. Aber nur die Hälfte des Effektes kann so erklärt werden, wie die quantitative Durchrechnung des Modells ergab. Deshalb nimmt man heute an, daß das O-Atom zur Bindung nicht reine  $p$ -Orbitale, sondern Hybridorbitale mit  $s$ -Charakter verwendet. Das wird dadurch gestützt, daß ganz allgemein eine Bindungsaufweitung erfolgt, wenn der  $s$ -Charakter der Hybridfunktion zunimmt (s. Tabelle D.6.). Dem Bindungs-

Tabelle D.6.

Abhängigkeit des Bindungswinkels vom  $s$ -Charakter der Bindung

Bindungsorbital	Bindungscharakter		Valenzwinkel
	$s$	$p$	
$sp$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$180$
$sp^2$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$120^\circ$
$sp^3$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$109^\circ 28'$
$p$	0	1	$90^\circ$

winkel  $104^\circ$  der  $H_2O$ -Molekel würde danach ein bestimmter  $s$ -Charakter der H—O-Bindung entsprechen. An diesem Beispiel läßt sich deutlich erkennen, daß bei der Bindung zwischen zwei Atomen nicht nur bestimmte Elektronen, sondern

über den Hybridisierungsmechanismus alle Valenzelektronen mehr oder weniger beteiligt sind.

### 2.2.3.4. Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie

Während die  $\sigma$ -Bindung durch Überlappung der Atomorbitale längs der Verbindungslinie zweier Atome erfolgt, entsteht eine  $\pi$ -Bindung durch seitliche Überlappung senkrecht zu dieser Achse. Je nach der Art der überlappenden Funktionen besteht dabei die Möglichkeit zur  $p_\pi-p_\pi$ ,  $p_\pi-d_\pi$  und  $d_\pi-d_\pi$ -Bindung (s. Bild D.7.). Im Gegensatz zu den festgebundenen, lokalisierten  $\sigma$ -Elektronen sind  $\pi$ -Elektronen schwächer gebunden und im Anziehungsbereich beider Atome beweglich. Unter dem Einfluß elektrischer Felder sind sie leicht verschiebbar.

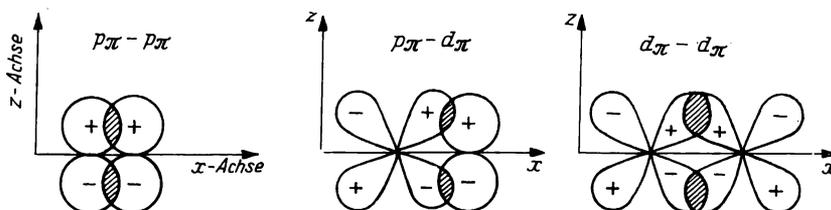
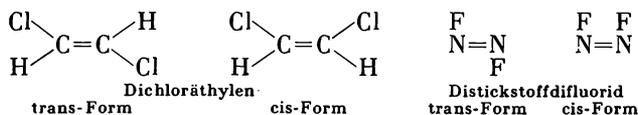


Bild D.7. Schematische Darstellung der Überlappung einiger Atomorbitale, die zu  $\pi$ -Bindungen führen

Hieraus erklärt sich auch die besondere Reaktionsfähigkeit eines  $\pi$ -Elektronenpaares, das bei der Anlagerung von Molekeln je nach den Reaktionsbedingungen heterolytisch oder homolytisch gespalten werden kann. Die verschiedenen Mehrfachbindungen unterscheiden sich in dieser Hinsicht allerdings erheblich. Zum Beispiel ist die  $N_2$ -Molekel, die isoelektrisch mit Acetylen ist, hierzu nicht befähigt. Der Grund ist starke Dreifachbindung im  $N_2$  (Dissoziationsenergie 226 kcal/mol) im Vergleich zur schwachen N—N-Einfachbindung (39 kcal/mol), die auf die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare zurückgeführt wird. Bei der Reaktion mit  $H_2$  entsteht deshalb nicht  $N_2H_4$ , sondern  $NH_3$ .

Das Bindungsmodell gestattet auch befriedigende Aussagen über die stereochemischen Verhältnisse. Betrachten wir ein Modell vom Typ  $ABZ = ZAB$ . Die fünf  $\sigma$ -Bindungen liegen auf Grund der  $sp^2$ -Hybridisierung in einer Ebene. Die Bindungswinkel  $AZB$  betragen annähernd  $120^\circ$  (durch verschiedene Substituenten können geringe Änderungen der Valenzwinkel eintreten). Die senkrecht zu dieser Ebene stehenden  $p$ -Orbitale überlappen maximal, wenn sie parallel zueinander stehen. Jede Drehung um die  $\sigma$ -Bindungsachse führt deshalb zu einer Erhöhung der potentiellen Energie. Im Gegensatz zur reinen  $\sigma$ -Bindung ist deshalb die Drehung um die Verbindungslinie der Atome behindert. Das führt zur Existenz stabiler geometrischer Isomere, die je nach Stellung der Substituenten zur Bindungsachse als cis- oder trans-Formen bezeichnet werden.

Beispiele:



Aus ähnlichen Betrachtungen ergibt sich, daß alle Molekeln vom Typ  $A-Z\equiv Z-A$  linear aufgebaut sind.

Abschließend wollen wir die Frage untersuchen, welche Elemente zur Mehrfachbindung befähigt sind. Voraussetzung hierfür ist die Existenz mehrerer ungepaarter Elektronen im Grund- oder Valenzzustand der Atome.

In der ersten Achterperiode sind es besonders die Elemente C, N und O, die mit sich selbst oder untereinander stabile Mehrfachbindungen bilden. Bei den homologen Elementen Si, P und S ist die Tendenz zur Mehrfachbindung merklich eingeschränkt. Dieser Unterschied zeigt sich sehr deutlich beim Vergleich von Kohlendioxid und Siliciumdioxid. Während  $CO_2$  wegen der Möglichkeit zur Doppelbindung als monomere Molekel existenzfähig ist, besitzt  $SiO_2$  diese Eigenschaft nicht und stabilisiert sich unter Bildung eines Raumnetzgitters, in dem jedes Silicium-Atom von vier Sauerstoff-Atomen tetraedrisch umgeben wird. Ein anderes Beispiel sind die Elementverbindungen. Während Stickstoff und Sauerstoff durch Dreifach- oder Doppelbindung stabile zweiatomige Molekeln bilden, erfolgt die Valenzsättigung beim Phosphor und Schwefel durch Einfachbindungen unter Bildung des  $P_4$ -Tetraeders oder des  $S_8$ -Ringes. Dagegen sind beispielsweise die  $CS_2$ - und  $SO_2$ -Molekel monomer beständig und enthalten einen nachweisbaren Anteil an Doppelbindung. Obwohl dieses Problem noch nicht in allen Einzelheiten gelöst werden konnte — es bestehen z. B. noch Unklarheiten darüber, inwieweit die Einfachbindung der Elemente höherer Perioden reinen  $\sigma$ -Charakter besitzt —, kann folgender Grund zur Erklärung angeführt werden: Mit zunehmendem Atomvolumen nimmt die Fähigkeit zur Überlappung der  $p$ -Orbitale stark ab, weil die kompakte innere Elektronenhülle eine ausreichende Annäherung der Atome nicht gestattet.

Allerdings besteht bei den Elementen der höheren Perioden die Möglichkeit zur  $p_\pi-d_\pi$ -Bindung, weil hier die Überlappingsbedingungen auch bei größeren Atomabständen günstiger sind (s. Bild D.7.). Dieser Bindungstyp ist in vielen Schwefel- und Phosphorsauerstoffverbindungen anhand von Molekülspektren und Abständen eindeutig bewiesen worden. Auch die Aufweitung des O—Si—O-Winkels in Siliconen und Siloxanen von  $109$  auf  $135$  bis  $143^\circ$  kann nur mit der Beteiligung von  $d$ -Orbitalen verstanden werden. Ein interessantes Beispiel für die  $p_\pi-d_\pi$ -Bindung ist das Trisilylamin  $N(SiH_3)_3$ , das ebenen Aufbau und nur schwache LEWIS-Baseneigenschaften zeigt. So wird das  $BF_3$ -Addukt schon bei  $-40^\circ C$  zersetzt. Das steht ganz im Gegensatz zu den Eigenschaften anderer  $NR_3$ -Verbindungen, die pyramidalen Aufbau zeigen und auf Grund ihres weit-ausgreifenden, unbesetzten  $sp^3$ -Hybridorbitals starke LEWIS-Basen sind. Im  $N(SiH_3)_3$  ist dieses Orbital nur wenig ausgeprägt, da von den vier Orbitalen des Stickstoff-Atoms drei Orbitale durch die  $\sigma$ -Bindungen zu den Silicium-Atomen unter Benutzung von  $sp^2$ -Hybridfunktionen gebildet werden und das verbleibende  $p$ -Orbital des Stickstoffs mit einem  $3d$ -Orbital des Siliciums unter  $p_\pi-d_\pi$ -Bindung überlappt.

$p_\pi-d_\pi$ -Bindungen zeigen gegenüber  $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen die Besonderheit, daß sie zu Additionsreaktionen nicht befähigt sind. Auch ist wegen der anderen Symmetrieverhältnisse der  $d$ -Orbitale die freie Drehbarkeit um die  $\sigma$ -Bindungsachse nicht behindert.

$d_\pi-d_\pi$ -Bindungen treten relativ selten in Erscheinung. Sie spielen eine Rolle bei bestimmten  $\pi$ -Komplexverbindungen des Platins und Palladiums.

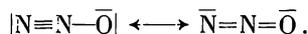
## 2.2.3.5. Bindungsstärke und Bindungsgrad

Ein quantitatives Maß für die Stärke einer Bindung ist der Bindungsgrad. Man erhält ihn aus den Molekülschwingungsspektren über die Kraftkonstanten  $k$  (s. B.6.1.2.). Die Kraftkonstanten liegen bei Einfachbindungen zwischen 4 und 6, bei Doppelbindungen zwischen 8 und 12 und bei Dreifachbindungen zwischen 15 und 20 mdyn/Å. Nach SIEBERT<sup>1)</sup> erhält man aus den Kraftkonstanten  $k$  und Gleichgewichtsabständen  $r_0$  den Bindungsgrad  $N$  durch folgende Beziehung:

$$N = \frac{\mathfrak{R}_N}{\mathfrak{R}_1} = \frac{r_{0(N)} \cdot k_N}{r_{0(1)} \cdot k_1}. \quad (4)$$

Der Index  $N$  bezieht sich auf die  $N$ -fache Bindung, der Index 1 auf die Einfachbindung.  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_N$  bedeuten die rücktreibenden Kräfte in mdyn bei Kernabständen, die der Verdoppelung der Gleichgewichtsabstände entsprechen ( $r = 2r_0$ ). Aus Gleichung  $\mathfrak{R} = -k(r - r_0)$  (s. S. 88) folgt für die Einfachbindung  $\mathfrak{R}_1 = -k_1 r_{0(1)}$  und entsprechend für die  $N$ -fache Bindung  $\mathfrak{R}_N = -k_N \cdot r_{0(N)}$ .

Allerdings wird hierbei die nicht ganz zutreffende Voraussetzung angenommen, daß die rücktreibenden Kräfte auch in dieser Entfernung den Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage streng proportional sind. Trotzdem lassen sich aus dieser Beziehung eine Reihe wertvoller Aussagen gewinnen. Aus den Schwingungsspektren des Äthans, Äthylens und Acetylens ergeben sich z. B.  $\mathfrak{R}_1 = -6,5$ ;  $\mathfrak{R}_2 = -12,4$  und  $\mathfrak{R}_3 = -18,9$  mdyn und hieraus die erwartete Abstufung der Bindungsgrade von annähernd 1:2:3. Dabei wird vorausgesetzt, daß im Äthan eine völlig ungestörte C—C-Einfachbindung vorliegt. Die SIEBERTSCHE Beziehung gilt aber auch für nicht ganzzahlige Bindungsgrade. Im N<sub>2</sub>O erhält man beispielsweise für die N—N-Bindung den Bindungsgrad 2,75 und für die N—O-Bindung den Bindungsgrad 1,62. Das entspricht einem mesomeren Zustand, der durch folgende Grenzstrukturen beschrieben werden kann:



Neben Bindungsverstärkungen können auch Bindungsschwächungen im Vergleich zu einer definierten normalen Einfachbindung auftreten. Beispiele hierfür sind die N—N-Einfachbindung im N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ( $N = 0,68$ ), die O—O-Bindung im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $N = 0,55$ ) und die F—F-Bindung in der Fluormolekel ( $N = 0,49$ ). Dieser Effekt wird auf den lockernden Einfluß der freien Elektronenpaare zurückgeführt. Deshalb steigt der Bindungsgrad mit abnehmender Zahl der freien Elektronenpaare an:

$$N(\text{N}_2\text{H}_5^+) = 0,83; \quad N(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) = 1,01.$$

Die von SIEBERT angegebene Formel für den Bindungsgrad ist nur eine von vielen Möglichkeiten, aus empirischen oder experimentellen Daten zu Angaben über die Stärke von Bindungen zu gelangen. Andere Regeln wurden z. B. von BADGER und GORDY aufgestellt. Alle diese Beziehungen gelten nur innerhalb bestimmter Reihen vergleichbarer Bindungen, wie der kritische Vergleich mit einem umfangreichen experimentellen Material durch JENŠOVSKI<sup>2)</sup> zeigte.

<sup>1)</sup> SIEBERT, H., Elektronentheorie der homöopolaren Bindung, Tagungsber. der chem. Gesellschaft in der DDR, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

<sup>2)</sup> JENŠOVSKI, L., Z. Chem. 2, 334 (1962).

### 2.2.3.6. Der elektronenungesättigte Zustand

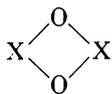
Von den Elementen der dritten Hauptgruppe leitet sich eine Reihe von Verbindungen ab, die durch eine besondere Eigenschaft ausgezeichnet sind. Sie besitzen weniger Valenzelektronen als erforderlich sind, um alle Atome durch Elektronenpaarbindung zu verknüpfen. Trotzdem handelt es sich um stabile Verbindungen. Dieses ungewöhnliche Verhalten, das auf Grund der klassischen Valenztheorie nicht zu verstehen ist, wollen wir am Beispiel des Diborans näher untersuchen.

Im  $B_2H_6$  wird das Atomskelett von acht Atomen gebildet, zu deren Bindung nur zwölf Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Dabei liegen vier Wasserstoff-Atome und die beiden Bor-Atome in einer Ebene. Die beiden übrigen Wasserstoff-Atome befinden sich zwischen den Bor-Atomen oberhalb und unterhalb dieser Ebene. Für diese Brückenstruktur sprechen besonders zwei experimentelle Befunde: 1. Die Rotation um die *B-B*-Achse ist im Gegensatz zum Äthan  $C_2H_6$  stark behindert. 2. Zahl und Art der verschiedenen Wasserstoff-Atome sind auf Grund der Kernresonanzspektren eindeutig festzustellen.

Eine Erklärung der Bindungsverhältnisse ist mit Hilfe der Vorstellungen der MO-Theorie möglich (s. B.6.2.4.). Nach diesem Modell wird bei einer normalen kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen von jedem Atom ein Atomorbital und ein Elektron geliefert. Das quantenmechanische Näherungsverfahren liefert dann durch Linearkombination der Elektronenfunktionen der Atome zwei Molekülorbitale mit verschiedenem Energiegehalt, die einem bindenden und antibindenden Zustand entsprechen. Dabei ist zu beachten, daß die Besetzungskapazität aller Elektronenorbitale, gleich, ob es sich um Atom- oder Molekülorbitale handelt, auf Grund des PAULI-Prinzips zwei beträgt. Stehen zwei ungepaarte Elektronen zur Verfügung, so wird unter Spinpaarung zunächst das bindende Molekülorbital besetzt. Derartige Zweizentrenbindungen werden im  $B_2H_6$  zwischen den Atomen gebildet, die in der Ebene liegen. Dabei werden 10 der insgesamt 14 Valenzelektronen beansprucht. Eine andere Art der Bindung wird zu den Brückenwasserstoff-Atomen ausgebildet. An dieser Bindung sind jeweils drei Atome beteiligt, zwei Bor-Atome und ein Brückenwasserstoff-Atom. Jedes der drei Atome liefert wieder ein Atomorbital, die in diesem Fall zu drei verschiedenen Molekülorbitalen kombinieren können. Nur das Orbital mit dem niedrigsten Energiegehalt hat bindenden Charakter. Entsprechend den zwei Dreizentrenbindungen entstehen also zwei bindende Molekülorbitale, die durch die verbleibenden vier Valenzelektronen besetzt werden. Das entspricht einer weiteren Stabilisierung der Molekel. Entgegen den klassischen Bindungsanschauungen müssen wir uns vorstellen, daß die dem Molekülorbital entsprechende Elektronenwolke den Bereich von drei Atomen umschließt und eine Delokalisierung der Ladung über einen größeren Raumbereich zur Folge hat. Die gekrümmten Molekülorbitale der Dreizentrenbindung, auch „Bananenbindung“ genannt, sind in Bild D.8. angedeutet.

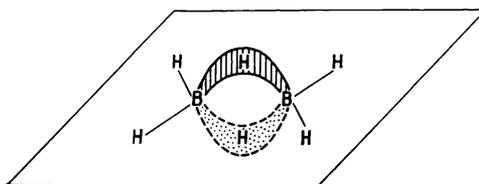
Der elektronenungesättigte Zustand beschränkt sich nicht auf die Borane. Wir finden ihn überall dort, wo die Zahl der Valenzelektronen nicht ausreicht, um die möglichen Molekülorbitale des Systems zu besetzen. Die Folge ist eine Mehrzentrenbindung. Viele Halogenide der Nebengruppen und die meisten metallorganischen Verbindungen zeigen diesen Bindungszustand. Auch bei allen Brückenbindungen ist eine Mehrzentrenbindung anzunehmen.

Bei den besonders häufig vertretenen Sauerstoffbrücken vom Typ X—O—X und



lassen sich die experimentellen Ergebnisse (Spektren, Magnetismus) nur dann verstehen, wenn man eine Beteiligung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff unter Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen annimmt. Die  $\pi$ -Orbitale, die durch Kombination der  $2p$ -Zustände des Sauerstoff-Atoms und der  $p$ - oder  $d$ -Zustände der X-Atome entstehen, erstrecken sich dabei über alle beteiligten Atome und bewirken die Aufweitung des Tetraederwinkels. In vielen Fällen, besonders bei den Sauerstoffbrücken zwischen Atomen elektropositiver Elemente, wird die gestreckte Form (Valenzwinkel  $180^\circ$ ) erreicht, weil hier die Ausbildung der  $\pi$ -Elektronenwolke am günstigsten ist.

Bild D.8. Dreizentrenbindungen im Diboran



Auch die Wasserstoffbrücken der Form X—H—X zeigen eine Elektronendelokalisierung. In diesem Fall kombinieren Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms mit geeigneten Eigenfunktionen benachbarter Atome zu einem Dreizentrenorbital. Die Mehrzentrenorbitale der Brückensysteme werden stets von denjenigen Atomen mit Elektronen besetzt, die die größere Elektronegativität besitzen. Bei Sauerstoffbrücken ist deshalb das Sauerstoff-Atom der Elektronendonator. Dagegen werden bei Wasserstoffbrücken die Elektronen von benachbarten Atomen geliefert.

Ein besonderer Fall des elektronenungesättigten Zustandes liegt bei den Metallen vor, in denen die Mehrzentrenorbitale die positiv geladenen Atomrümpfe des gesamten metallischen Systems umfassen.

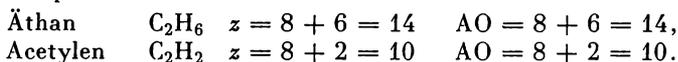
Abschließend wollen wir uns der Frage zuwenden, welche Voraussetzungen ganz allgemein für das Auftreten elektronenungesättigter Molekeln erforderlich sind. Entscheidend ist hierfür das Verhältnis der Gesamtzahl der Valenzelektronen  $z$  zur Gesamtzahl der möglichen Atomorbitale AO in der Molekel. Die Zahl der Atomorbitale eines Elements hängt dabei von der Hauptquantenzahl ab und beträgt für Wasserstoff zwei, für alle Elemente der zweiten Periode vier; für alle Elemente mit  $n > 2$  ist diese Zahl nicht allgemein angebar, da die Zahl der maximal betätigten Kovalenzbindungen hier von verschiedenen Faktoren abhängt.

Wir können drei Fälle unterscheiden:

Fall 1)  $z:AO = 1$ .

Dieses Verhältnis tritt bei Molekeln auf, die elektronisch und valenzchemisch gesättigt sind. Das ist nur bei den Kohlenwasserstoffen der Fall, was zum Teil die Besonderheiten der organischen Chemie ausmacht.

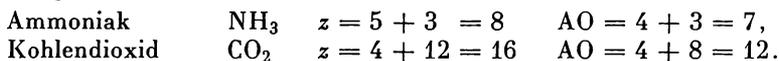
*Beispiel:*



*Fall 2)  $z : \text{AO} > 1.$*

Diese Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn die Valenzelektronen nicht allein für Elektronenpaarbindungen benutzt werden und deshalb als nichtbindende Elektronenpaare auftreten. Diese Molekeln könnte man als „elektronenübersättigt“ bezeichnen.

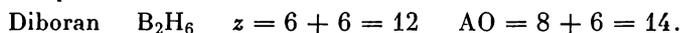
*Beispiele:*



*Fall 3)  $z : \text{AO} < 1.$*

Diese Bedingung ist bei Molekeln erfüllt, die sich aus Atomen zusammensetzen, die nur über wenig Valenzelektronen verfügen. Es handelt sich um die elektronenungesättigten Molekeln.

*Beispiel:*



### 2.2.3.7. Bindungspolarität und Polarität der Molekel

Für die Beurteilung des Bindungszustandes in einer Molekel müssen wir ferner den Einfluß berücksichtigen, der von den positiven Kernen oder Atomrümpfen auf die zwischen den Kernen befindlichen Elektronenwolken und auf den gesamten elektronischen Zustand ausgeübt wird. Wir müssen deshalb zwischen Bindungspolarität und Polarität der Molekel unterscheiden.

Die Bindungspolarität bezieht sich auf die Verschiebung der Elektronenwolke zwischen zwei verschiedenen Atomrümpfen und ist abhängig von der Kernladungszahl, von der Abschirmung der positiven Ladung durch die inneren, dicht aufgefüllten Elektronenniveaus und von der Art der bindenden Molekülorbitale. Aus diesem Grund ist die Bindungspolarität keine absolute Eigenschaft zweier Atome, sondern hängt von der gesamten Molekel ab.

Das gleiche trifft auch für die Elektronegativitäten  $x$  zu, die nach der PAULINGschen Definition Atomkonstanten sein müßten und deren Differenz  $\Delta x$  als Maß der Bindungspolarität benutzt wird. In Wirklichkeit hängen die Elektronegativitäten vom Valenzzustand, von den Bindungspartnern und dem elektronischen Zustand der gesamten Molekel ab. So ist z. B. die Elektronegativität des Schwefels im  $\text{SCl}_2$  und  $\text{SF}_6$  sicher verschieden. Man muß deshalb für jedes Atom einen bestimmten variablen Wertebereich für  $x$  zulassen.

Die Polarität einer Molekel wird durch das Dipolmoment gemessen, das als Vektorgröße durch den Betrag  $e \cdot l$  und die Richtung (der Vektorpfeil weist nach Konvention zum negativen Pol) bestimmt wird. Das Dipolmoment der Molekel ergibt sich als Vektorsumme der verschiedenen Teildipolmomente, die den verschiedenen Bindungen in der Molekel zugeordnet werden. Dabei führt Bindungspolarität nicht zwangsläufig zur Polarität der Molekel. Bei symmetrischen Atom-anordnungen kann die Kompensation der Bindungsdipolmomente trotz starker Bindungspolarität zu dipollosen Molekeln führen. *Beispiele:*  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$ .

Bei Beurteilung des Dipolmoments einer Molekel muß unbedingt der Einfluß nichtbindender Elektronen berücksichtigt werden. So zeigen die experimentell bestimmten Dipolmomente der pyramidal aufgebauten Molekeln des Ammoniaks und Stickstofftrifluorids folgende Werte:  $\text{NH}_3$  1,5 D und  $\text{NF}_3$  0,2 D ( $1 \text{ D} = 10^{-18}$  elektrostatische cgs-Einheiten).

Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da auf Grund vieler experimenteller Tatsachen die N—F-Bindung viel stärker polar ist als die N—H-Bindung. Eine befriedigende Erklärung kann gefunden werden, wenn das an der Bindung nicht-beteiligte  $sp^3$ -Hybridorbital am Stickstoff mitbetrachtet wird. Das entsprechende Dipolmoment dieses Orbitals wirkt sich wegen der entgegengerichteten Dipole der N—H- und N—F-Bindung in verschiedener Weise auf das Gesamtdipolmoment aus (s. Bild D.9).

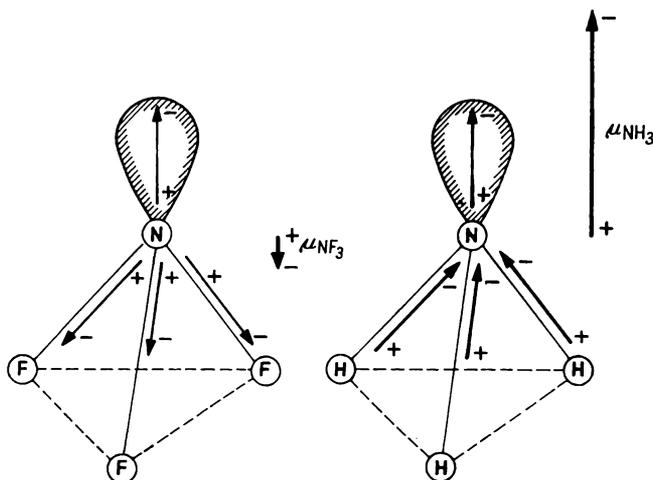


Bild D.9. Der Einfluß des freien Elektronenpaares auf das Gesamtdipolmoment der  $\text{NF}_3$ - und  $\text{NH}_3$ -Molekel

Noch eine andere Erscheinung bei polaren Bindungen sei angeführt, die zunächst paradox wirkt. Wenn in einer Molekel bestimmte Atome oder Atomgruppen durch negative Substituenten ersetzt werden, wird gleichzeitig mit der Bindungspolarität die kovalente Bindung verstärkt. Die Ursache ist in dem starken Nähern der Orbitale des negativen Substituenten unter dem Einfluß des positiven Kernfeldes zu sehen, das zur stärkeren Überlappung und zur Bindungsverfestigung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung führt. Deshalb ist die Fluoroschwefelsäure gegenüber Hydrolyse viel stabiler als die Chlorschwefelsäure.

### 2.2.3.8. Elektronenzustand und Polarisierbarkeit

Neben der Polarität, gemessen durch das permanente Dipolmoment einer Molekel, ist noch ein weiterer Molekülparameter von Bedeutung, die *Polarisierbarkeit*. Die für jede Molekel charakteristische mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  ist ein Maß für die Leichtigkeit, mit der Elektronen innerhalb der Molekel unter dem

Einfluß eines äußeren Feldes verschoben werden können.  $\bar{\alpha}$  hat die Dimension eines Volumens und liegt in der Größenordnung der Volumina der Molekeln, also bei  $10^{-24} \text{ cm}^3$ .

Die Polarisierbarkeit einer Molekel ist richtungsabhängig. Im allgemeinen lassen sich für die drei senkrecht aufeinanderstehenden Hauptträgheitsachsen einer Molekel verschiedene Werte  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  messen.  $\bar{\alpha}$  ergibt sich hieraus als arithmetisches Mittel. In Richtung der größten Molekülausdehnung und in Richtung der  $\pi$ -Elektronenorbitale oder anderer weitausgedehnter Elektronenwolken ist die Polarisierbarkeit am größten. Auf diese Weise sind wertvolle Informationen über den Elektronenzustand einer Molekel möglich. In Tabelle D.7.a. sind einige Beispiele angeführt.

Tabelle D.7.a.  
Hauptpolarisierbarkeiten  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  und mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha}$  einiger Molekeln in  $10^{-24} \text{ cm}^3$

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\bar{\alpha}$
H <sub>2</sub>	9,34	7,18	7,18	7,9
N <sub>2</sub>	23,8	14,5	14,5	17,6
N <sub>2</sub> O	48,6	20,7	20,7	30,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	123,1	63,5	123,1	103,2

Die Polarisierbarkeit spielt auch bei Atom- und Komplex-Ionen eine große Rolle. Hier erfolgt die Veränderung der Elektronenwolke unter dem Einfluß des Feldes der Nachbarionen. Durch die Wirkung der zum äußeren Feld entgegengerichteten induzierten Dipolmomente erfolgt eine Annäherung der Kationen und Anionen. Besonders leicht polarisierbar sind die relativ weit ausgedehnten Elektronenwolken der einfachen Anionen; aber auch bei großen Komplexionen kann die Polarisierung beachtliche Werte erreichen, obwohl geladene Zentralionen der Verschiebung der Ladungen entgegenwirken. Am schwächsten polarisierbar sind die kleinen, hochgeladenen Kationen, die ihrerseits auf Grund ihres starken Feldes am stärksten deformierend wirken. Die Zahlenwerte in Tabelle D.7.b. sollen über die Abstufung der Polarisierbarkeiten in einigen Ionenreihen informieren.

Tabelle D.7.b.  
Polarisierbarkeit einiger Ionen in  $10^{-24} \text{ cm}^3$

H <sup>-</sup> 10,0	F <sup>-</sup> 1,04	Cl <sup>-</sup> 3,66	Br <sup>-</sup> 4,77	J <sup>-</sup> 7,10
	O <sup>2-</sup> 3,88	S <sup>2-</sup> 10,2	Se <sup>2-</sup> 10,5	Te <sup>2-</sup> 14,0
	Na <sup>+</sup> 0,18	K <sup>+</sup> 0,83	Rb <sup>+</sup> 1,40	Cs <sup>+</sup> 2,42
	Mg <sup>2+</sup> 0,09	Al <sup>3+</sup> 0,05		

Die Polarisierbarkeit der Ionen hat wichtige Konsequenzen für den Bindungszustand in den entsprechenden salzartigen Substanzen. Wegen der Verschiebung der Elektronenwolke in Richtung auf die polarisierenden Ionen können auf der Gegenseite nur noch geringe Anziehungskräfte wirken. Das führt zu erniedrigten Koordinationszahlen und bedingt den Übergang zu gerichteten Bindungen, wie sie für kovalente Substanzen charakteristisch sind.

## 2.2.3.9. Symbolisierung des Elektronenzustandes

Die Wiedergabe des Elektronenzustandes in einer Molekel oder in einem Komplexion muß sich wegen der sehr differenzierten und komplizierten Verhältnisse auf die Symbolisierung der wesentlichen Reaktionseigenschaften beschränken. In erster Näherung können hierzu die Elektronenformeln dienen, in denen die Valenzelektronen als bindende oder einsame Elektronenpaare oder als ungepaarte Elektronen durch Striche und Punkte gekennzeichnet werden (s. S. 356). Bei Elementen der ersten Periode ( $n = 1$ ) ist das Dublett, bei Elementen der zweiten Periode das Oktett die bevorzugte Elektronenkonfiguration. Bei Elementen der höheren Perioden ( $n > 2$ ) sind aber auch Elektronenanordnungen mit 10, 12, 14 und 16 Elektronen um ein Atom durchaus möglich. So werden beispielsweise im Jodheptafluorid  $\text{JF}_7$  sieben bindende Elektronenpaare angenommen. Die Molekel besitzt den Aufbau einer pentagonalen Bipyramide. Andere Beispiele der Oktett-aufweitung werden auf S. 358 angeführt.

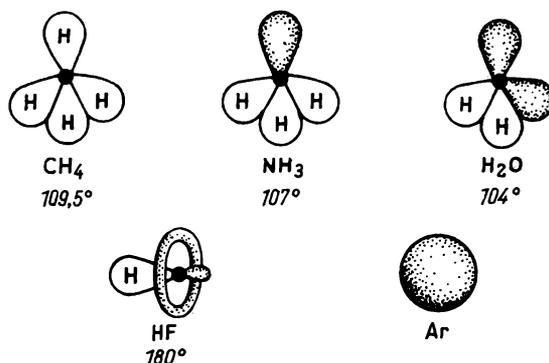


Bild D.10. Schematische Darstellung der bindenden und freien Orbitale in der Reihe Methan bis Argon. Durch den Einfluß der freien Elektronenpaare wird der Tetraederwinkel deformiert

Die Bindungspolarität wird in einer Elektronenformel nur dann zum Ausdruck gebracht, wenn auf diese Eigenschaft besonders hingewiesen werden soll. Man verwendet entweder einen zum elektronegativeren Element gerichteten Pfeil oder kennzeichnet die Polarität durch die Angabe des positiven und negativen Pols des Dipolmoments. *Beispiel:* Chlorwasserstoff  $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$  oder  $\text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ .

Zur Veranschaulichung der Symmetrieverhältnisse der Orbitale dienen Polarogramme, die nur die winkelabhängigen Anteile der Gesamtwellenfunktion darstellen.<sup>1)</sup> In Bild D.10. werden schematisch die Polarogramme vom Methan bis zum Xenon dargestellt. Alle Strukturen besitzen die gleiche Elektronenzahl, unterscheiden sich aber in der Anzahl der freien Elektronenpaare. Im Vergleich zur LEWIS-Formel sind hier viel deutlicher die spezifischen Besonderheiten zu erkennen.

Beispielsweise besitzt in der  $\text{NH}_3$ -Molekel das einsame Elektronenpaar ein besonders weit ausgreifendes Orbital, welches für die LEWIS-Basenwirkung

<sup>1)</sup> COHEN, J., und TH. BUSTARD, J. chem. Educat. 43, 187 (1966).

verantwortlich ist. In der HF-Molekel sind die drei einsamen Elektronenpaare in einem  $\sigma$ - und einem  $\pi$ -Orbital zusammengefaßt. Das  $\pi$ -Orbital umschließt ringartig den Fluorkern. Im Xenon-Atom sind die vier einsamen Elektronenpaare nicht mehr als vier tetraedrisch gerichtete Orbitale vorhanden, sondern bilden eine kugelsymmetrische Elektronenwolke, die zur Stabilität des Elektronenzustandes führt.

Komplizierte Verhältnisse ergeben sich bei der Symbolisierung von Mehrfachbindungen, besonders, wenn in einer Molekel mehrere Mehrfachbindungen vorkommen. Wir erinnern an das Beispiel  $N_2O$ , bei dem keine der drei Valenzformeln die Bindung der Molekel exakt beschreibt. In diesen Fällen werden die Modellbilder verwendet, die sich auf Grund der beiden quantenmechanischen Näherungsverfahren ergeben.

Die Valenzstrukturmethode (VB-Methode) basiert auf der Annahme lokalisierter Atombindungen und verwendet zur Kennzeichnung eines komplizierten Bindungszustandes die Angabe mehrerer Valenz- oder Grenzstrukturen. Es wird angenommen, daß der wahre Bindungszustand einem mittleren (mesomeren) Zustand zwischen den Grenzstrukturen entspricht (s. B.6.3.3.). Da das mathematische Modell dieser Theorie oft mißdeutet wurde, sind hier die wichtigsten Regeln für die Auswahl der Grenzstrukturen angegeben:

1. Zum gleichen mesomeren Zustand gehören nur Valenzstrukturen, die das gleiche Atomskelett besitzen (z. B. können die Strukturen  $N-N-O$  und  $N-O-N$  nicht kombiniert werden).
2. Zum gleichen mesomeren Zustand können nur Strukturen von vergleichbarem Energieinhalt beitragen.

Auf Grund der letzten Regel ist die Beteiligung der Struktur B (s. S. 357) für den Grundzustand der  $N_2O$ -Molekel auszuschließen.

Die zweite verwendete Näherungsmethode, die Molekülorbitalmethode, nimmt für die Valenzelektronen eine die gesamte Molekel umfassende, gemeinsame Elektronenwolke an, die in Form der Molekülorbitale dargestellt wird. Beispiele für derartige Symbolisierungen haben wir bei der Darstellung der Dreizentrenbindung im  $B_2H_6$  verwendet (s. S. 367).

Beide Näherungsverfahren können den wirklichen Bindungszustand auf Grund verschiedener vereinfachender Voraussetzungen nur unvollständig erfassen. Da die VB-Methode von der Paarung der Valenzelektronen zwischen zwei Atomen ausgeht, werden die polaren Strukturen nicht berücksichtigt, bei denen das Elektronenpaar nur einem Atom zugeordnet wird. Dagegen vernachlässigt die MO-Methode, die eine völlig unabhängige Bewegung der Valenzelektronen auf delokalisierten Molekülorbitalen annimmt, die interelektronische Abstoßung. Hierdurch werden die polaren Strukturen überbewertet. Nach entsprechenden Korrekturen führen aber beide Näherungsmethoden zu praktisch den gleichen Ergebnissen (s. B.6.2.4.).

### 2.2.3.10. Experimentelle Methoden zur Aufklärung des Elektronenzustandes

Über die Messung der wichtigsten Molekülparameter wurde schon im vorangehenden Text berichtet. Wir wollen hier nur noch einen Überblick über die wichtigsten Methoden zur Bestimmung des Elektronenzustandes geben.

Die Elektronendichteverteilung in Richtung verschiedener Netzebenen einer kristallisierten Substanz erhält man durch eine genaue Röntgenstrukturanalyse (s. B.6.4.1.). Bei freien Molekeln sind auch die Elektronenbeugungsaufnahmen von Bedeutung (s. B.6.1.7.).

Informationen über den Hybridisierungszustand sind durch Messung der Valenzwinkel und Bestimmung der sterischen Konfiguration der Molekeln oder Komplexionen möglich. Neben Röntgenmethoden liefern hier besonders Molekülspektren wertvolle Hinweise (s. B.6.1.5.).

Die Zahl der ungepaarten Elektronen kann aus der Messung der magnetischen Momente und bei geringer Konzentration aus den Spektren der paramagnetischen Elektronenresonanz eindeutig ermittelt werden (s. B.6.5.3.).

Die Bestimmung der Polarität einer Molekel geht letztlich auf die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante zurück, die sich aus Kapazitätsänderungen in einem Kondensatorsystem messen läßt ( $\epsilon = C_{\text{Probe}}/C_{\text{Vakuum}}$ ), wenn man die Probe als Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten bringt. Das permanente Dipolmoment  $\mu$  läßt sich nach (6) aus dem Anstieg  $b$  der Geraden berechnen, die man erhält, wenn man die Molpolarisation

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{s. B.6.3.5.}) \quad (5)$$

gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt:

$$\mu = 0,01282 \sqrt{b} \quad \text{Debye.} \quad (6)$$

Aus dem temperaturunabhängigen Anteil der Molpolarisation oder durch Messung der Brechungsindizes lassen sich die Polarisierbarkeiten bestimmen, die ein Maß für die Beweglichkeit der Elektronenwolken sind.

## 2.3. Komplexeilchen

### 2.3.1. Allgemeine Grundbegriffe

Als Komplexeilchen bezeichnen wir jedes selbständige, stabile Gebilde molekularer Dimension, das durch Anlagerung von einem oder mehreren Ionen oder Molekeln an ein oder mehrere Zentralatome oder Zentralionen gebildet wird. Die Zahl der an ein Zentralatom oder Zentralion gebundenen Liganden heißt Koordinationszahl. Komplexeilchen sind die Bausteine der Komplex- oder Koordinationsverbindungen, die in der anorganischen Chemie außerordentlich weit verbreitet sind und eine Fülle von besonderen Eigenschaften zeigen. Wir können uns hier nur mit den wichtigsten Erscheinungen beschäftigen.

Je nach der Ladung des Komplexeilchens unterscheiden wir Komplexkationen, Komplexanionen und Komplexmolekeln. Einige Beispiele und Bezeichnungen sind im folgenden angeführt:

*Komplexkationen:*

$[\text{PH}_4]^+$  Phosphonium-Ion;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  Tetramminkupfer(II)-Ion  
 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  Hydroxopentaaquoaluminium-Ion.

*Komplexanionen:*

$[\text{BF}_4]^-$  Tetrafluoroborat-Ion;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  Hexacyanoferrat(III)-Ion  
 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  Bis(thiosulfato)argentat(I)-Ion.

*Komplexmolekeln:*

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  Tetracarbonylnickel(O);  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$  Trinitritotriammincobalt(III).

Die zwischen den Bausteinen einer Komplexverbindung wirkenden Kräfte können verschieden sein. Bei Komplexsalzen sind es vorwiegend elektrostatische Kräfte, die die entgegengesetzt geladenen Komplexionen binden. Bei Komplexmolekülsubstanzen wird der Zusammenhalt im festen und flüssigen Zustand durch zwischenmolekulare Kräfte oder Brückenbindungen bewirkt. Beim Verdampfen oder Lösen liegen die Komplexeilchen in mehr oder weniger freier Form vor. Die Stabilität der Komplexeilchen wird durch die Bindungen innerhalb des Teilchens verursacht, die alle möglichen Abstufungen der Stärke aufweisen können.

Wir wollen in einigen Versuchen das typische Verhalten von Komplexeilchen beobachten.

*Versuch 3:*

Wenige Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung werden mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es entsteht eine weiße, käsige Fällung von  $\text{AgCl}$ . Der Versuch wird wiederholt, nachdem zuvor die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit 13 m  $\text{NH}_3$  im Überschuß versetzt wurde. Die Fällung bleibt jetzt aus, weil sich das stabile Diamminsilber(I)-Ion  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  gebildet hat, welches das  $\text{Ag}^+$ -Ion nicht freigibt und auch selbst kein schwerlösliches Chlorid bildet.

*Versuch 4:*

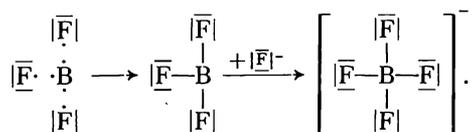
Eine verdünnte Lösung von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bzw. von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wird a) mit 0,1 m  $\text{NaOH}$  und b) mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser versetzt. Nur im ersten Fall läßt sich das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion durch Hydroxid- und Sulfidfällung nachweisen. In der zweiten Lösung ist das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion durch Komplexbildung maskiert.

**2.3.2. Die Bindungsverhältnisse im Komplexeilchen**

Das Prinzip der Komplexbildung wird durch folgende Betrachtung verständlich. Jedes Atom besitzt je nach der Hauptquantenzahl seiner Valenzelektronen eine maximale Zahl von Energieniveaus oder Bindungsorbitalen. Alle diese Energieniveaus haben vergleichbaren Energieinhalt, wenngleich sie eine von den übrigen Quantenzahlen abhängige Abstufung besitzen. Wenn Atome sich miteinander verbinden, werden dabei zuerst Elektronenpaarbindungen auf die Weise gebildet, daß jedes Atom ein ungepaartes Elektron liefert und gemeinsam ein bindendes Orbital besetzt wird. Dabei werden die niedrigsten Energieniveaus zuerst verwendet. Im allgemeinen werden hierbei aber nicht alle verfügbaren Orbitale benutzt. In einem zweiten Schritt können durch Anlagerung von Liganden weitere Bindungen gebildet werden. In diesem Fall wird das bindende Elektronenpaar von einem Partner allein geliefert. Eine derartige Bindung bezeichnet man als koordinative oder dative Bindung. Dieser Begriff bezieht sich aber allein auf

die Art der Entstehung; die gebildete Bindung unterscheidet sich in keiner Weise von einer üblichen Atombindung.

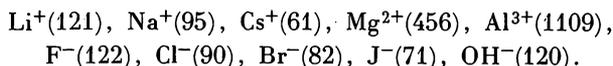
Betrachten wir als Beispiel die Bildung des  $[\text{BF}_4]^-$ -Ions aus den Atomen. Zunächst werden die drei gleichen  $2sp^2$ -Hybridorbitale des Bor-Atoms mit je einem Elektron des Bor-Atoms und einem Elektron eines Fluor-Atoms unter Elektronenpaarung besetzt. Hierbei wird eine  $\text{BF}_3$ -Molekel gebildet, die den Aufbau eines gleichseitigen Dreiecks zeigt. Auf Grund der Hauptquantenzahl zwei verfügt das Bor-Atom über ein weiteres unbesetztes Orbital. Dieses Orbital wird bei Gegenwart von Fluor-Ionen zur koordinativen Bindung verwendet. Es entsteht das komplexe Tetrafluoroborat-Anion:



Im  $[\text{BF}_4]^-$  sind alle Bindungen gleichartig, es handelt sich um ein  $sp^3$ -Hybrid mit tetraedrischem Aufbau. Die Bindung, die den Zusammenhalt der Atome und Ionen eines Komplexeilchens bewirkt, kann verschiedener Natur sein. Neben Atom- und Ionenbindung tritt sehr häufig die Ionendehformation mit den charakteristischen Übergangseigenschaften zwischen diesen beiden Bindungen auf.

Eine kovalente Bindung ist besonders bei Komplexen experimentell bewiesen worden, bei denen das Zentralatom durch koordinative Anlagerung der Liganden die Elektronenzahl des nächst höheren Edelgases erreicht, z. B. bei bestimmten oktaedrischen Komplexionen des Fe(II) und Co(III) wie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

In vielen Fällen ist die Bindung auf eine Ion-Dipolkraft zurückzuführen, wobei eine zusätzliche Wechselwirkung durch Bindungorbitale möglich ist. Als polare Molekeln kommen besonders  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  in Frage, die sich beispielsweise beim Lösen von Salzen an die freien Ionen anlagern und hierbei den Hauptteil der Energie für den Lösungsprozeß liefern. Diese Komplexbildung durch das Lösungsmittel bezeichnet man als Solvatation. Kleine hochgeladene Kationen bilden mit stark polaren Lösungsmitteln besonders stabile Solvate. Dagegen ist die Solvatisierung der größeren Kationen und Anionen viel schwächer. Alle Ionen in wäßriger Lösung sind deshalb mit einer mehr oder weniger starken Hydrathülle umgeben, die man aus den Hydratisierungsenthalpien abschätzen kann. Für einige wichtige Ionen sind die  $\Delta H^\circ$ -Werte in kcal/mol zur Verdeutlichung dieses Effektes angeführt:



Durch die Hydrathülle ist die elektrostatische Anziehungskraft auf rund 70% vermindert.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ergibt sich beim Vergleich von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  als Komplexliganden. Beide polare Molekeln unterscheiden sich in folgenden Eigenschaften:  $\text{H}_2\text{O}$  hat das größere Dipolmoment,  $\text{NH}_3$  ist dagegen stärker polarisierbar. Die effektive Bindungskraft ergibt sich aus der Über-

lagerung der Wirkung des permanenten und induzierten Dipols. Deshalb ist der Amminkomplex eines stark polarisierenden Kations stabiler als der entsprechende Aquokomplex. So ist z. B. das  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ion in wäßriger Lösung beständig. In anderen Fällen überwiegt das hohe permanente Dipolmoment des Wassers. Das stark hydratisierte Lithium-Ion bleibt z. B. beim Zusatz von Ammoniak erhalten.

Die Festlegung des Anteils der Ionenbindung bei Komplexverbindungen ist ein schwieriges Problem, das davon abhängt, inwieweit wir die Ionen als Teilchen mit isolierten Elektronenhüllen betrachten können. Dieser Bindungstyp müßte besonders bei kleinen, einfach geladenen, nicht deformierbaren Ionen auftreten. Im Idealfall führt die Zusammenlagerung derartiger Ionen zu Kristallen makroskopischer Dimensionen.

Man könnte die Salzstruktur als Makrokomplex auffassen. Im allgemeinen betrachtet man aber gerade die Bildung kleiner Atom- und Ionenaggregate, die sich von anderen Teilen des Systems abgrenzen, als charakteristisch für Komplexteilchen. Die Bildung ist aber nur möglich, wenn gerichtete Bindungskräfte vorhanden sind, die durch mehr oder weniger kovalente Bindungen abgesättigt werden. In verschiedenen Fluorokomplexen, die man üblicherweise zur Klasse der Ion-Ion-Komplexe zählt, hat man diese Auffassung durch Bestimmung des Bindungsgrades und der Bindungsabstände beweisen können. Man kann sich vorstellen, daß die starke Näherung der kleinen Fluorid-Ionen im positiven Kernfeld des Zentralions zu Überlappungen der Bindungsorbitale führt. Im  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ion muß man dabei die Beteiligung von zwei  $3d$ -Orbitalen des Siliciums an der Bindung annehmen. Der räumliche Aufbau entspricht einem  $sp^3d^2$ -Hybrid.

Nach Ansicht von HARTMANN und SCHLÄFER<sup>1)</sup> ist in vielen Fällen eine eindeutige Entscheidung zwischen Atom- und Ionenbindungen nicht möglich. Die realen Bindungen liegen zwischen beiden Grenzfällen und können meist ausgehend von beiden anscheinend sich widersprechenden Modellen beschrieben werden. Viele Beispiele liefert hier die Ligandenfeldtheorie, die auf der Grundlage eines elektrostatischen Modells eine Reihe von Eigenschaften wie Magnetismus und optische Spektren selbst bei Komplexen mit stark kovalenten Bindungen qualitativ und in vielen Fällen auch quantitativ größenordnungsmäßig voraussagt. Der Nachteil des kovalenten Bindungsmodells ist die Kompliziertheit der quantenmechanischen Rechnungen.

### 2.3.3. Einteilung der Komplexverbindungen nach verschiedenen Kriterien

Da die Bestimmung der vorwiegenden Bindungsart in einem Komplexteilchen problematisch ist, müssen weitere experimentelle Kriterien zur Klassifizierung der Komplexverbindungen herangezogen werden.

#### 2.3.3.1. Thermodynamische Stabilität

Die Beständigkeit eines Komplexteilchens in einer Lösung wird durch das Bildungs- oder Dissoziationsgleichgewicht bestimmt. Betrachten wir beispielsweise die Bildung des Tetramminkupfer(II)-Ions:  $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

<sup>1)</sup> HARTMANN, H., und L. SCHLÄFER, Angew. Chem. 70, 155 (1958).

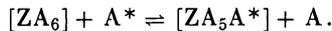
Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liefert die Gleichgewichtskonstante des Gesamtvorganges:

$$K_B = \frac{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{NH}_3}^4}.$$

Die Bruttobildungskonstante  $K_B$  ist um so größer, je stabiler das Komplexion ist. Deshalb kann man die  $K_B$ -Werte als Maßzahlen für die Einteilung der Komplexeilchen in unbeständige und beständige Komplexe benutzen. Allerdings darf man nur  $K_B$ -Werte der gleichen Dimension vergleichen.

### 2.3.3.2. Kinetisches Verhalten

Diese Eigenschaft betrifft die Geschwindigkeit des Austausches von Liganden in einem Komplexeilchen und kann beispielsweise durch Austauschversuche mit radioaktiv indizierten Liganden bestimmt werden. Bei oktaedrischen Komplexionen erfolgt der Ligandenaustausch häufig nach folgender Gleichung:



Zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit wird die Lösung des Komplexsalzes mit einer definierten Menge des radioaktiv indizierten Liganden A versetzt, nach verschiedenen Austauschzeiten die Komplexverbindung als Niederschlag gefällt, von der Lösung abgetrennt und die Aktivität gemessen. Wie bei allen kinetischen Messungen ist sorgfältig auf konstante Temperatur während des Austauschversuches zu achten. Nach der Größe der Austauschgeschwindigkeit unterscheidet man „labile“ und „inerte“ Komplexe.

Thermodynamische und kinetische Stabilität brauchen nicht übereinzustimmen. Beispielsweise beträgt die Beständigkeitskonstante des  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes  $2 \cdot 10^{15}$ . Das bedeutet, daß die Komplexdissoziation außerordentlich gering ist. Trotzdem ist der Austausch der Cyanidgruppen des Komplexsalzes in einer 0,5 molaren Lösung gegen  $\text{CN}^-$ -Ionen bei 25 °C und beim pH-Wert = 10 schon nach fünf Minuten vollständig. Als radioaktiver Indikator wird hier das Kohlenstoffisotop 14 ( $\beta$ -Strahler) verwendet.

### 2.3.3.3. Magnetische Eigenschaften

Die Komplexeilchen mit *d*- und *f*-Elementen als Zentralionen lassen sich auf Grund magnetischer Messungen in zwei Arten einteilen:

1. Das experimentell bestimmte magnetische Moment stimmt mit dem berechneten Wert für den Spinmagnetismus überein (s. B.6.5.3.), wenn man voraussetzt, daß gemäß der HUNDSCHEN Regel die Valenzelektronen die vorhandenen Niveaus bevorzugt ungepaart besetzen. Die Komplexeilchen zeigen vollen Paramagnetismus und verhalten sich magnetisch normal.
2. Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen ist das beobachtete magnetische Moment erheblich reduziert; diese Komplexeilchen sind magnetisch anormal.

Wie im Abschnitt B.6.5. gezeigt wurde, kann man diese Unterschiede einmal auf der Grundlage des kovalenten Bindungsmodells nach PAULING, aber auch nach dem elektrostatischen Modell der Ligandenfeldtheorie verstehen.

### 2.3.3.4. Molekülspektren

Die Auswertung von IR- und RAMAN-Spektren liefert Aussagen über die Bindungskraft und den Abstand der im Komplex verbundenen Atome. So lassen sich z. B. im  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion die charakteristischen Co—N-Frequenzen nachweisen, die eine kovalente Bindung beweisen. Im  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  sind diese Frequenzen nicht vorhanden, so daß man hier in erster Linie eine Dipolbindung annehmen muß. Man kann hiervon ausgehend ebenfalls eine Einteilung der Komplexe vornehmen.

### 2.3.3.5. Packungsdichte der Komplexbestandteile

Die Untersuchung der Volumenverhältnisse durch BLITZ ergab bei einigen Komplexverbindungen eine deutliche Kontraktion der Volumina der Bestandteile. Dieser Effekt wurde zunächst als Beweis einer Atombindung angesehen, die durch die gegenseitige Durchdringung der Orbitale verursacht wird. Die Komplexverbindungen dieses Typs wurden als Durchdringungskomplexe den Anlagerungskomplexen mit vorwiegend Ionenbindung gegenübergestellt. Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß dieses Kriterium nicht in allen Fällen beweiskräftig ist. So wurde 1950 von PARRY<sup>1)</sup> durch die Kristallstrukturanalyse gefunden, daß die ungefähre Übereinstimmung der Molvolumina von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , die sich durch das Volumen des zusätzlichen Anions ( $\sim 16$  ml) unterscheiden müßten, nicht unbedingt auf die stärkere Bindung der  $\text{NH}_3$ -Molekeln zurückzuführen ist. Die Unterschiede sind ebenfalls durch die verschiedene Besetzung der Lücken des Antifluoritgitters zu erklären, in dem beide Verbindungen kristallisieren. Dieses Gitter besitzt pro Elementarzelle vier freie Räume, in denen zusätzliche Anionen untergebracht werden können.

#### *Einteilung in starke und schwache Komplexe*

Die verschiedenen angeführten Ausnahmen zeigen, daß man die Klassifizierung der Komplexverbindungen nicht schematisch vornehmen darf. Vom Standpunkt des Chemikers ist die wichtigste Eigenschaft die thermodynamische Stabilität, die bei präparativen und analytischen Arbeiten die Lage des Komplexgleichgewichtes bestimmt. Auf dieser Basis ergibt sich folgende zweckmäßige Einteilung.

*Starke Komplexe:* große Beständigkeitskonstante, im allgemeinen: kinetisch inert, reduzierter Paramagnetismus, charakteristische IR- und RAMAN-Frequenzen; verkürzte Atomabstände.

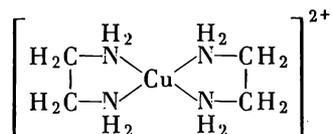
*Schwache Komplexe:* kleine Beständigkeitskonstante, im allgemeinen: kinetisch labil, normales magnetisches Verhalten, keine charakteristischen Atombindungen durch Molekülspektren nachweisbar; normale Atom- oder Ionenabstände.

### 2.3.4. Chelatkomplexe

Chelatkomplexe entstehen, wenn ein Ligand mehrere Atome mit freien Elektronenpaaren besitzt, die genügend weit voneinander entfernt sind, so daß der Ligand von

<sup>1)</sup> PARRY, R. W., Chem. Reviews 46, 507 (1950).

verschiedenen Seiten an das Zentralion herantreten kann. Es entstehen dabei ringartige Verknüpfungen. Nach der Zahl der Koordinationsstellen spricht man von zwei-, drei- und mehrzähligen Liganden. Das Wort *chela* (lat.) = Krebsschere deutet an, daß ein Ligand gleichsam wie ein Krebs mit seinen Scheren das Zentralatom von mehreren Seiten erfaßt. Chelatkomplexe bilden sich im allgemeinen nur dann, wenn keine allzu großen Verzerrungen der Bindungswinkel auftreten. Daher treten bevorzugt fünf-, sechs- und siebengliedrige Ringe auf. Die meisten Chelatbildner sind organische Molekeln, die Amino- oder Hydroxylgruppen enthalten. Das Bis(diäthylendiamino)-kupfer(II)-Ion hat folgenden Aufbau:



Man erkennt die zwei fünfgliedrigen Chelatringe. Weitere häufig angewendete Chelatbildner sind das Oxalat-Ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , das Tartrat-Ion  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2^-$  und besonders das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure.

Die Chelatbildung vergrößert die Stabilität der Komplexe.

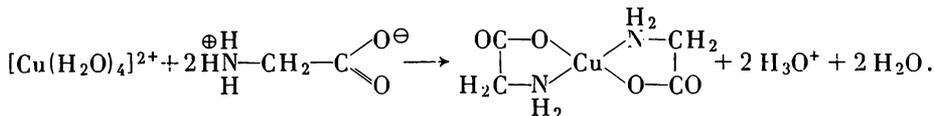
Ein Sonderfall der Chelatkomplexe sind die inneren Komplexe, die aus Komplexmolekeln bestehen. Es handelt sich also um Nichtelektrolyte, bei welchen die Ladung mehrzähliger Liganden kompensiert wird. Auf Grund des großen hydrophoben organischen Restes sind diese Verbindungen in Wasser meist schwerlöslich. Viele innere Komplexe zeichnen sich durch charakteristische Färbungen aus. Sie spielen in der modernen analytischen Chemie eine große Rolle (s. Oxochinolatfällungen bzw. Nachweis des Nickels mit Diacetyldioxim). Ein relativ einfach aufgebauter innerer Komplex bildet sich bei der Reaktion von Cu(II)-

Ionen mit Aminoessigsäure  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ . Wie alle Aminosäuren liegt die

Aminoessigsäure im festen und im gelösten Zustand als inneres Salz vor:

$\begin{array}{c} +\text{H} \\ | \\ \text{H}^+\text{N}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ . Danach hat sich das Proton der Carboxylgruppe an das

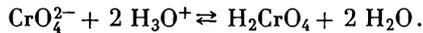
freie Elektronenpaar der Aminogruppe angelagert. Deshalb reagiert die wäßrige Lösung auch neutral. Bei der Reaktion mit hydratisierten Kupfer-Ionen wird das am Stickstoff befindliche Proton durch das stärker komplexbildende Kupfer-Ion verdrängt und an Wassermolekeln angelagert:



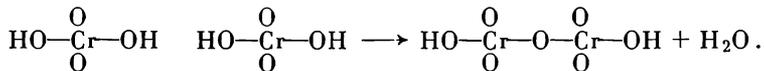
Die pH-Änderung kann man deutlich nachweisen, wenn man die schwach saure  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit einer Lösung von Aminoessigsäure vereinigt. In der entstehenden blauen Lösung ist das Kupfer maskiert und läßt sich z. B. beim Zusatz von verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion nicht als hellblaues Kupfer(II)-hydroxid fällen.

### 2.3.5. Mehrkernige Komplexe

Wir sprechen von einem mehrkernigen Komplex, wenn in einem Komplexteilchen mehrere Zentralatome vorliegen, die über Brückenatome verknüpft sind. Derartige Komplexe entstehen aus einkernigen Komplexteilchen durch intermolekulare Kondensation (s. S. 452). Besonders die Oxo- und Hydroxokomplexe vieler Elemente neigen in saurer Lösung zur Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Verknüpfung der Molekeln und Ionen. Untersuchen wir diesen Vorgang an einem einfachen Beispiel. Beim Ansäuern einer Chromatlösung entsteht zunächst teilweise undissoziierte Chromsäure:



Zwei neutrale Molekeln können sich nähern und unter Wasserabspaltung zur Dichromsäure kondensieren:

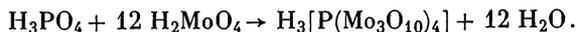


Die Kondensation ist mit einer Farbvertiefung von gelb nach orangerot verbunden.

Die Dichromsäure, die in wäßriger Lösung zum großen Teil als  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ion vorliegt, ist ein Zweikernkomplex, in der zwei Cr(VI)-Ionen als Zentralionen angenommen werden können. Bei stärkerem Ansäuern entstehen noch höher kondensierte Formen wie die Tri- oder Tetrachromsäure, die als drei- bzw. vierkernige Komplexteilchen zu betrachten sind. Die entsprechenden Anionen gehören zur Gruppe der Isopolyanionen, da sie das gleiche Zentralatom mehrfach besitzen.

Die Kondensation zu Mehrkernkomplexen ist nicht auf die Hydroxokomplexe der Nebengruppenelemente beschränkt. Wir finden sie auch bei entsprechenden Komplexen der übrigen Elemente. Besonders wichtig sind die Hydroxidfällungen einer Reihe von Metallen, wobei eine Vielzahl von Kondensationsschritten zu unlöslichen, hochpolymeren Substanzen führt. Auch die Oxokomplexe der Nichtmetalle wie z. B. Sulfate, Phosphate und Silicate sind zur Bildung von Mehrkernkomplexen befähigt. Bei den Silicaten mit vier möglichen Verknüpfungsstellen gelangt man dabei zu Ketten-, Ring-, Schicht- und Raumnetzstrukturen. Die Mehrkernkomplexe kann man als die Bestandteile vieler polymerer Substanzen betrachten.

Bei bestimmten Mehrkernkomplexen treten verschiedenartige Zentralatome auf. Ein analytisch wichtiges Beispiel ist die Heteropolysäure, die sich bei der Kondensation von Phosphorsäure und Molybdänsäure bildet:



Das Ammoniumsalz dieser Säure, das Triammonium-dodekamolybdatophosphat wird zum Nachweis von Phosphor herangezogen.

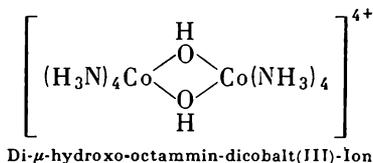
### 2.3.6. Bezeichnung von Komplexverbindungen

Im folgenden werden einige Hinweise für die Bezeichnung von Komplexverbindungen gegeben. Nähere Einzelheiten sind den „Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie“ vom Jahre 1959 zu entnehmen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 92, XVII (1959).

1. Bei Komplexsalzen erfolgt die Nennung des Kations vor dem Anion.
2. Die Benennung der Bestandteile eines Komplexions erfolgt in der Reihenfolge:
  - a. Zahl der Liganden;
  - b. Art der Liganden;
  - c. Zentralatom,  
bei Kationen deutsche Bezeichnung des Kations,  
bei Anionen lateinischer Wortstamm des Elements mit der Endung -at;
  - d. Angabe der Wertigkeit durch in Klammern gesetzte römische Ziffern.
3. Die Liganden werden durch die Endung -o am Namen des Ions bzw. Elements bezeichnet. Beispiele: Fluoro für  $F^-$ , Sulfato- für  $SO_4^-$ , Hydrido- für  $H^-$ .  $H_2O$  und  $NH_3$  werden als Liganden durch die Bezeichnung „Aquo“ und „Ammin“ berücksichtigt. Bei mehreren Liganden am gleichen Zentralion werden zuerst die anionischen, dann die neutralen Liganden genannt.
4. Brückenbildende Gruppen werden durch den griechischen Buchstaben  $\mu$  gekennzeichnet.

*Beispiel:*

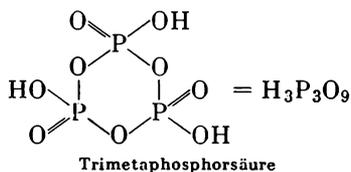


5. Bei Isopolyanionen und den entsprechenden Isopolysäuren, die das gleiche Zentralatom enthalten und in denen die Oxogruppe als Brücke vorkommt, werden die Anzahl der Atome durch griechische Zahlwörter angegeben. Wenn die Elemente in ihren normalen Oxydationsstufen vorliegen, wird die Anzahl der Sauerstoffatome nicht genannt. Die Sauerstoffbrücke wird hierbei nicht besonders gekennzeichnet.

*Beispiele:*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Dinatriumtetraborat,  
 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  Trischwefelsäure.

Bei ringartigen Verknüpfungen wird die Vorsilbe „meta“ verwendet.

*Beispiel:*



6. Bei Heteropolyanionen wird das Heterozentralatom in der Formel des Anions zuerst angeführt, im Namen des Anions jedoch zuletzt genannt.

*Beispiel:*  $\text{Li}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Trilithiummonohydrogen-dodekawolframatosilicat · 24 Wasser.

## D.3. Die wichtigsten Verbindungstypen in der anorganischen Chemie

### 3.1. Einteilung der Verbindungen nach Aufbau und Bindungsart

Die Kenntnis der verschiedenen Bausteine der Stoffe und des Charakters der zwischen ihnen herrschenden Bindungskräfte ermöglicht es, die Vielzahl der verschiedenen Substanzen auf wenige charakteristische Grundtypen zurückzuführen. Es handelt sich dabei zwar um idealisierte Typen, die wir in reiner Form nur in wenigen Fällen antreffen. Bei den meisten Substanzen treten die charakteristischen Eigenschaften in abgeschwächter Form auf; es lassen sich dabei alle möglichen Übergangsformen erkennen. Trotzdem gestattet diese Klassifizierung, die große Vielzahl der Stoffe nach ihren inneren Gesetzmäßigkeiten zu ordnen, und führt zum Verständnis ihrer wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Wir unterscheiden folgende vier Verbindungstypen:

1. *Ionenverbindungen* (heteropolare Verbindungen, salzartige Stoffe).  
Sie enthalten als Bausteine entgegengesetzt geladene Ionen, die einfacher oder komplexer Natur sein können. Die Bindung wird vorwiegend durch elektrostatische Kräfte bewirkt.
2. *Molekülsubstanzen* (monomere kovalente Verbindungen).  
Sie bestehen aus Molekeln, deren Atome innerhalb der Moleküleinheit durch mehr oder weniger polare kovalente Bindungen verknüpft werden. Der Zusammenhalt zwischen den Molekeln wird im festen und flüssigen Zustand durch zwischenmolekulare Kräfte erreicht.
3. *Polymere Verbindungen* (polymere kovalente Verbindungen, vernetzte Substanzen).  
Sie enthalten größere Baueinheiten, die sich aus einer Vielzahl monomerer Bausteine zusammensetzen. Die Bindung des gesamten Gefüges ist vorwiegend kovalent. Zuweilen erfolgt die Vernetzung in bestimmten Richtungen bevorzugt. Der Idealtyp liegt im Diamantgitter vor, in dem eine unbegrenzte Zahl von Kohlenstoffatomen tetraedrisch verknüpft ist und ein dreidimensionales Riesengebilde ergibt.
4. *Metallische Stoffe*  
Sie bestehen aus positiv geladenen Atomrümpfen, die durch eine gemeinsame Elektronenwolke zusammengehalten werden. Hierdurch wird die typisch metallische Bindung verursacht.

Am Beispiel der Molekülsubstanzen ist zu ersehen, daß in einem Kristallgitter mehrere Bindungsarten gleichzeitig auftreten können. Derartige Gitter werden heterodesmisch genannt. Im Diamant liegt nur eine Bindungsart vor. Auch bei einfachen Salzen dominiert eine Bindungsart. In diesen Fällen spricht man von homodesmischen Strukturen.

### 3.2. Charakteristische Eigenschaften der Verbindungstypen

#### 3.2.1. Ionenverbindungen

Das Charakteristikum dieser Verbindungen ist der Aufbau aus elektrisch geladenen Partikeln, die in grober Näherung als starre Kugeln betrachtet werden

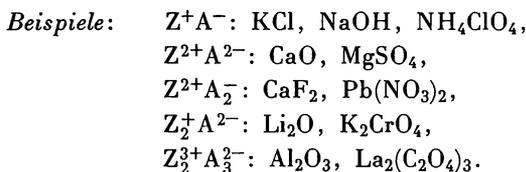
können. Die Anziehungskraft zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen folgt dem COULOMBSchen Gesetz

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}. \quad (7)$$

Hierin bedeuten  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Mediums,  $e_1$  und  $e_2$  die Ionenladungen und  $r$  der Ionenabstand. Danach sind die Kräfte um so größer, je höher die Ladung und je kleiner die Ionenradien sind. Die COULOMB-Kraft ist eine Zentralkraft. Sie besitzt ein kugelsymmetrisches Kraftfeld und keine spezifische Richtungseigenschaft. Daraus folgen drei Eigenschaften:

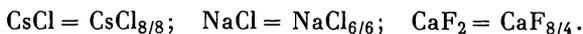
1. Jedes Ion versucht eine möglichst große Zahl der Gegenionen um sich anzuordnen. Wir haben deshalb in Übereinstimmung mit der Erfahrung möglichst hohe Koordinationszahlen zu erwarten. Die Absättigung der Kraft ist nicht durch eine einmalige Koordination zu erreichen. Deshalb entsteht im Idealfall ein unbegrenztes dreidimensionales Gitter.
2. Die Abstoßung gleichartig geladener Ionen erzwingt die möglichst weite Entfernung der Partikel der gleichen Art. Das führt zu einer möglichst symmetrischen Verteilung der Ionen um das betrachtete Zentralion. Wir finden deshalb im idealen Salzgitter nur Anordnungen hoher Symmetrie.
3. Für das Gesamtsystem muß das Gesetz von der elektrischen Neutralität erfüllt sein. Die Gesamtzahl der positiven Ladungen der Kationen muß also gleich der Gesamtzahl der negativen Ladungen der Anionen sein. Hieraus ergibt sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Substanz. Es gilt folgende Beziehung:

Zahl der Kationen · Kationenladung = Zahl der Anionen · Anionenladung.



Hieraus erkennt man, wie das Grundgesetz der Stöchiometrie — die Atome vereinigen sich im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen — bei Ionenverbindungen zustande kommt.

Für die Struktur eines Salzgitters ist nicht so sehr der Formeltyp, sondern die Koordinationszahlen von Kation und Anion und das Verhältnis der Ionenradien entscheidend (s. B.6.4.3.). Im Cäsiumchloridgitter umgeben beispielsweise acht  $\text{Cl}^-$ -Ionen ein  $\text{Cs}^+$ -Ion und umgekehrt. Im Natriumchloridgitter beträgt die Koordinationszahl von Kation und Anion dagegen sechs. Im Calciumfluoridgitter sind um das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion acht  $\text{F}^-$ -Ionen angeordnet; aus der Forderung nach Elektroneutralität folgt für die  $\text{F}^-$ -Ionen die Koordinationszahl vier. Das Verhältnis der Koordinationszahlen wird in der Struktursubstanzformel nach NIGGLI zum Ausdruck gebracht:



Das elektrostatische Bindungsmodell erklärt in erster Näherung eine Reihe von physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Schmelz- und Siedepunkt der Ionenverbindungen.

Da die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen verhältnismäßig stark sind und da beim Brechen des Kristalls viele Bindungen gespalten werden müssen, sind Salzkristalle gewöhnlich ziemlich hart. Beim Schmelzen muß ein erheblicher Betrag von thermischer Energie zugeführt werden, um die Ionen aus ihren starren Lagen im festen Zustand zu entfernen und beweglich zu machen. Das gleiche gilt auch für den Verdampfungsvorgang. Die Folgen sind relativ hohe Schmelz- und Siedetemperaturen. Beim Verdampfen werden aus der Salzschnmelze zunächst kleinere Bruchstücke abgespalten, die als monomere oder polymere Ionenpaare aufzufassen sind. Im LiF-Dampf existieren beispielsweise bei 1100 °C LiF, Li<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>F<sub>3</sub> im Verhältnis 1:0,73:0,32. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt Dissoziation zu den freien Atomen.

Im allgemeinen nehmen Schmelz- und Siedetemperaturen nach dem COULOMBschen Gesetz mit abnehmendem Ionenabstand und zunehmender Ladung zu. Ausnahmen von dieser Regel, die besonders häufig bei Ionenverbindungen mit großen Atom- und Komplexionen auftreten, lassen sich auf die Zunahme des kovalenten Bindungscharakters durch Polarisierungseffekte erklären.

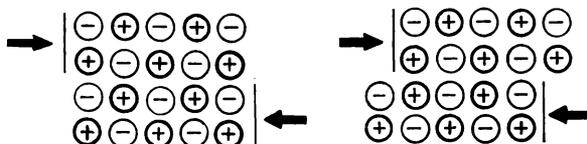


Bild D.11. Wirkung einer deformierenden Kraft auf die Schichtebenen eines Ionenkristalls

Eine weitere Besonderheit der Ionenkristalle ist ihre geringe Deformierbarkeit bzw. hohe Sprödeheit. Diese Eigenschaft ist sofort verständlich, wenn man Bild D.11. betrachtet. Dem Verschieben der einzelnen Ionenschichten wird großer Widerstand entgegengesetzt, weil damit eine Entfernung aus dem Zustand minimaler potentieller Energie verbunden ist. Wenn die verformenden Kräfte groß genug werden, daß die Ionen gleicher Ladung direkt in Berührung kommen, bricht der Ionenkristall auseinander.

Auch die elektrischen Eigenschaften der Ionenverbindungen sind typisch. Im festen Zustand sind Ionenkristalle im allgemeinen Nichtleiter. Eine geringe Ionenleitung kann allerdings in Ionengittern mit Störstellen auftreten (s. S. 396). In Salzschnmelzen steigt die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft an. Die Elektrolyse von geschmolzenen Ionenverbindungen ist bei der Herstellung vieler technischer Produkte von großer Bedeutung.

Schließlich kann man aus dem Verhalten gegen Lösungsmittel gewisse Schlüsse auf die Art der Verbindung ziehen, obwohl im einzelnen viele Faktoren zu berücksichtigen sind (s. S. 402). Im allgemeinen werden Ionenverbindungen nur von polaren Lösungsmitteln gelöst, die zur Solvataion der freigesetzten Ionen führen. Dabei spielt auch die Schwächung des elektrischen Feldes zwischen den Ionen durch die hohe Dielektrizitätskonstante polarer Flüssigkeiten eine Rolle. Da diese Konstante bei 25 °C für Wasser den Wert  $\epsilon = 78,5$  besitzt, wird die Anziehungskraft auf  $1/78,5$  verkleinert. Beim Tetrachlorkohlenstoff mit  $\epsilon = 2$  ist

dieser Effekt viel geringer. Beim Lösen eines Salzes entstehen stark leitende Elektrolytlösungen. Allerdings kann aus dieser Beobachtung nicht umgekehrt auf das Vorkommen einer Ionenverbindung geschlossen werden, da eine Reihe von polaren kovalenten Substanzen wie z. B. HCl durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ebenfalls Ionen bilden.

### 3.2.2. Molekülsubstanzen

Im Gegensatz zur Coulombschen Kraft besitzt die kovalente Bindungskraft die Fähigkeit zur Valenzabsättigung. Das führt im allgemeinen zur Verknüpfung einer begrenzten Anzahl von Atomen unter Molekülbildung. Außerdem zeigt die kovalente Bindung eine spezifische Richtungsabhängigkeit, so daß bestimmte Valenzwinkel auftreten.

Im Gegensatz zu den starken kovalenten Bindungen zwischen den Atomen einer Molekel sind die zwischen den Molekeln wirksamen van-der-Waals'schen Kräfte relativ schwach (s. B.6.3.7.). Nach der Polarität der Molekeln können wir zwischen unpolaren und polaren Molekülsubstanzen unterscheiden.

#### 3.2.2.1. Unpolare kovalente Verbindungen

Hierzu gehören einmal die nichtmetallischen Elementverbindungen. Da hier Atome der gleichen Art miteinander verbunden sind, können keine unsymmetrischen Ladungsverteilungen entstehen. Als Beispiele sind die hier aus zweiatomigen Molekeln bestehenden Gase des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Stickstoffs, Fluors und Chlors zu erwähnen. In den Dämpfen der Edelgase existieren dagegen freie Atome, die bei tiefer Temperatur unter der Wirkung der van-der-Waals'schen Kräfte zu unbegrenzten Atomaggregaten kondensieren. Andere Elementverbindungen wie Brom, Jod, Phosphor und Schwefel sind bei Normalbedingungen flüssige oder feste Stoffe. In den Molekülgittern der kondensierten Phasen lassen sich die molekularen Baueinheiten durch die Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachweisen. Die Abstände zwischen Atomen einer Molekel sind kleiner als die Entfernungen zwischen den Atomen benachbarter Molekeln. So enthält der rhombisch kristallisierende  $\alpha$ -Schwefel pro Elementarzelle 16 ringförmige  $S_8$ -Molekeln, die in verschiedenen Richtungen geldrollenartig übereinanderliegen. Der S—S-Abstand im Ring beträgt dabei 2,12 Å, zwischen den Ringen dagegen 3,3 Å.

Unpolare kovalente Substanzen können als Bausteine auch dipollose Molekeln enthalten, die sich aus verschiedenen Atomen zusammensetzen. Durch die Symmetrie der verschiedenen Bindungsrichtungen kompensieren sich hierbei alle Einzeldipolmomente zu Null. Beispiele für derartige Substanzen sind:  $CCl_4$ ,  $CO_2$ ,  $SiF_4$ ,  $SF_6$ ,  $HgCl_2$  und viele symmetrisch aufgebaute aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Eigenschaften der unpolaren Molekülsubstanzen entsprechen weitgehend ihrem Aufbau. Es sind meist leicht flüchtige oder leicht verdampfbare Stoffe mit niedrigen Schmelz- und Siedepunkten.

Die festen Phasen bestehen aus Molekülgittern, deren Schichten mechanisch leicht verschiebbar sind. Die Substanzen sind ausgeprägte Nichtleiter für den elektrischen Strom. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich um Lösungsmittel mit niederer Dielektrizitätskonstante.

### 3.2.2.2. Polare kovalente Verbindungen

Die Substanzen bestehen aus Dipolmolekeln. Neben den stets vorhandenen VAN-DEER-WAALSSchen Kräften bewirken hier noch stärkere elektrostatische Dipolkräfte den Zusammenhalt zwischen den einzelnen Bestandteilen des Molekülgitters oder der flüssigen Phase. Die permanenten und induzierten Dipolmomente



Bild D.12. Orientierung von Dipolmolekeln im festen und flüssigen Zustand

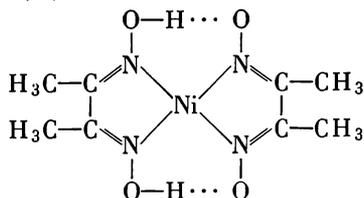
führen zu einer bestimmten Orientierung der Molekeln im festen oder flüssigen Zustand (s. Bild D.12.). Auf Grund der zusätzlichen Bindungskräfte besitzen die polaren Molekülsubstanzen höhere Schmelz- und Siedepunkte als die unpolaren Verbindungen. Beispiele für derartige Substanzen sind  $\text{JCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{POCl}_3$ .

### 3.2.2.3. Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen

Eine zusätzliche Anziehungskraft zwischen den Molekeln polarer kovalenter Substanzen geht auf die sogenannte Wasserstoffbrückenbindung zurück. Das Wasserstoff-Atom verknüpft dabei kleine Atome hoher Elektronegativität, wie F, O und N. In einer Wasserstoffbrücke wird das Wasserstoff-Atom im allgemeinen von einem der beiden gleich oder verschiedenartig elektronegativen Atome stärker gebunden als von dem anderen. Das wird durch folgende Schreibweise angedeutet  $\text{X}-\text{H} \dots \text{X}$ . In einigen Fällen, z. B. im Kaliumhydrogendifluorid  $\text{KHF}_2$ , sind aber auch symmetrische Wasserstoffbindungen nachgewiesen worden.

Wir unterscheiden inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Die zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken sind besonders weit verbreitet. Ihre durchschnittliche Bindungsenergie beträgt 6 kcal/mol. Sie führt zu mehr oder weniger starken Molekül ASSOZIATIONEN in allen drei Aggregatzuständen. Besonders häufig finden wir sie bei OH-haltigen Molekeln, also bei  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Alkoholen, Phenolen, den sauerstoffhaltigen anorganischen und organischen Säuren, wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HCOOH}$ , und in den Gittern einiger saurer Salze, wie  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , aber auch bei flüssigem Fluorwasserstoff HF, Ammoniak  $\text{NH}_3$  und Blausäure  $\text{HCN}$ . Sie führt in einigen Fällen zu Doppel-molekeln wie bei der Essigsäure oder auch zu linearen Komplexen oder ringartigen Verknüpfungen. Im HF-Dampf sind mehrere Molekülarten nachgewiesen worden:  $(\text{HF})_n$ ;  $n = 1 \dots 6$ . Besonders  $(\text{HF})_6$  scheint sehr stabil zu sein, weil es wahrscheinlich durch Ringschluß eine zusätzliche Wasserstoffbrücke bilden kann. Wasser enthält im festen und flüssigen Zustand sogar eine dreidimensionale Ver-netzung durch Wasserstoffbrücken.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen elektronegative Atome der gleichen Molekel. Sie treten häufig in Chelatkomplexen wie im Bis-(diacetyldioximato)-nickel(II) auf,



Der Abstand der Sauerstoff-Atome ist hier durch die Wasserstoffbrücke besonders verkürzt, da die  $dsp^2$ -Hybridorbitale der Ni—N-Bindungen zu einer planaren Anordnung führen.

Zum Nachweis von Wasserstoffbrücken stehen viele Methoden zur Verfügung. Eindeutige Aussagen gestattet im allgemeinen das Infrarotabsorptionsspektrum. Die relativ scharf ausgeprägte O—H-Valenzbande der freien Hydroxylgruppe liegt bei 3600 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Fungiert das Wasserstoff-Atom der Gruppe aber als Brückenatom, so tritt eine breite Bande bei kleineren Wellenzahlen auf. Die Größe der Verschiebung ist ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung.

Eine weitere wichtige Methode ist die kernmagnetische Protonenresonanz, die eine Veränderung der chemischen Verschiebung zeigt, wenn sich das Wasserstoffatom an einer Brückenbindung beteiligt.

Die Wasserstoffbrückenbindung verursacht eine Reihe charakteristischer Eigenschaften. Zunächst führt die Molekülassoziation zu wesentlichen höheren Schmelz- und Siedepunkten, als man aus dem Gang der entsprechenden Temperaturen der homologen Verbindungen erwarten sollte. Das zeigt der Vergleich der Siedepunkte der binären Hydride der Elemente der vierten bis siebenten Hauptgruppe (s. Bild D.13.). Der normale Gang der Siedepunkte der Hydride der Elemente der vierten Hauptgruppe beweist, daß hier keine Wasserstoffbrücken vorliegen.

Von Bedeutung ist ferner die Erhöhung der Polarität der Molekülaggregate, die in relativ hohen Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten zum Ausdruck kommt, in denen polymere Molekeln vorliegen:  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\epsilon = 78,5$ ),  $\text{HF}$  ( $\epsilon = 60$ ),  $\text{HCN}$  ( $\epsilon = 107$ ).

Auf einem anderen Prinzip beruht die gute Lösefähigkeit des Acetons  $\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$ , dessen Dielektrizitätskonstante zwar klein ist. Es ist aber in der

Lage, mit vielen OH- und NH-haltigen Substanzen Wasserstoffbrücken zu bilden.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist besonders stark beim Wasser ausgeprägt, weil jede Molekel zwei Wasserstoff-Atome und zwei einsame Elektronenpaare enthält, die als Wasserstoffacceptoren wirken können. Das führt dazu, daß im Kristallgitter des Eises jedes Sauerstoff-Atom von vier Wasserstoff-Atomen umgeben ist, und zwar von zwei kovalent gebundenen und von zwei Brückenwasserstoff-Atomen. Hieraus resultiert die tetraedrische Struktur des Wassers, die zu einer ungewöhnlich aufgelockerten Packung führt (s. Bild D.14.). Beim Schmelzen des Eises werden die Wasserstoffbrücken teilweise aufgespalten; es

entsteht dadurch eine dichtere Koordination des Wassers. Die Folge ist die anomale Dichtezunahme beim Übergang vom festen zum flüssigen Wasser. Beim Erwärmen des Wassers von 0 auf 4 °C wird durch die Zuführung thermischer Energie die lockere Tetraederstruktur weiter abgebaut, so daß die Dichte zunächst weiter zunimmt. Erst oberhalb 4 °C überwiegt die übliche Ausdehnung durch zunehmende Molekularbewegung diesen Effekt. Die Dichte des Wassers nimmt dann, dem üblichen Verlauf entsprechend, allmählich ab.

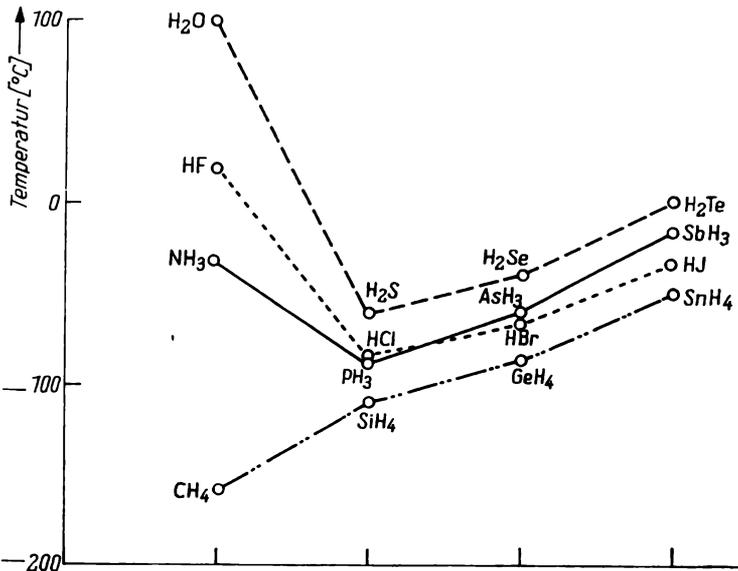


Bild D.13. Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf die Siedepunkte der binären Hydride der Elemente der vierten bis siebten Hauptgruppe

Bei der Aufklärung von Flüssigkeitsstrukturen werden häufig die aus der Röntgenstrukturanalyse gewonnenen radialen Verteilungskurven herangezogen. In diesen Kurven ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der umgebenden Partikeln in einem Volumenelement gegen den Abstand von dem im Mittelpunkt befindlichen Teilchen aufgetragen. Aus den Maxima kann man auf die Lage der einzelnen Koordinationssphären, aus der integrierten Fläche auf die Zahl der Teilchen in der jeweiligen Koordinationsschale schließen. In Bild D.15. ist die entsprechende Kurve des Wassers bei 1,5 °C aufgezeichnet. Wegen der geringen Streuintensitäten der Wasserstoff-Atome werden nur die Positionen der Sauerstoff-Atome durch die Röntgenmethode ermittelt. Man erkennt deutlich ein Maximum bei 2,9 bis 3,0 Å. Das ist der mittlere Abstand der ersten Hydrathülle. Die integrierte Fläche unter dem scharfen Maximum entspricht der Anwesenheit von vier bis fünf nächsten Nachbarn. Bei etwa 5 und 7 Å lassen sich andeutungsweise weitere Maxima erkennen, die auf weiter entfernte Hydrathüllen hinweisen.

Die Assoziation des Wassers bei tiefen Temperaturen bedingt auch die besondere Struktur des hydratisierten Protons und Hydroxid-Ions, welche bei Säure-Base-

Vorgängen in wäßrigen Lösungen die wirksamen Teilchen sind. Die zuweilen für das Dissoziations- bzw. Protolysegleichgewicht des Wassers verwendeten Formulierungen



können deshalb nur als symbolische Darstellungen gelten. Auf Grund vieler eingehender Untersuchungen in der letzten Zeit<sup>1)</sup> liegt aller Wahrscheinlichkeit nach das Proton als  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Ion, das Hydroxid-Ion als  $\text{H}_7\text{O}_4^-$  vor. Die möglichen Strukturen dieser Teilchen sind in Bild D.16. dargestellt.

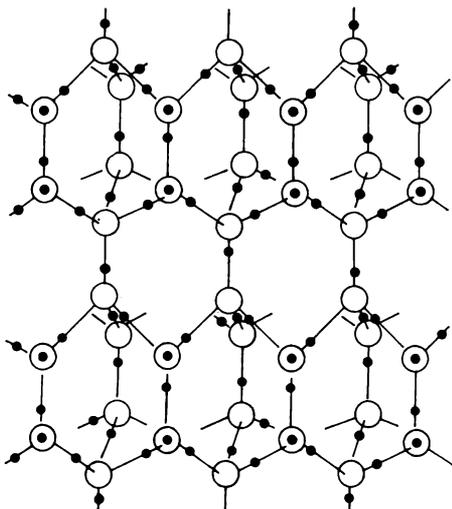


Bild D.14. Tetraederstruktur des Eisens

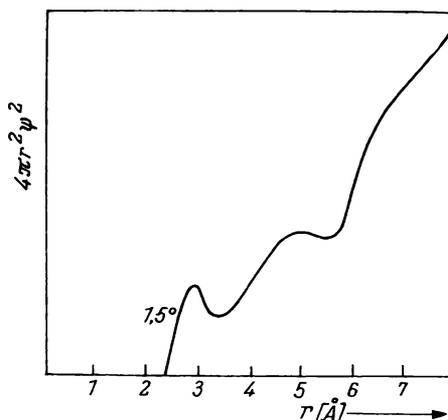


Bild D.15. Radiale Verteilungskurve des Wassers bei 1,5 °C

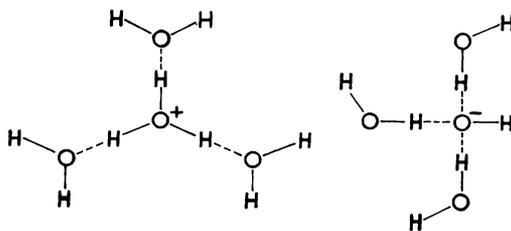


Bild D.16. Mögliche Strukturen für das  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ - und  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ -Ion

Von den vielen experimentellen Methoden, die zu diesem Ergebnis geführt haben, seien als Beispiel die Extraktionsversuche erwähnt. Beim Ausschütteln starker wäßriger Säurelösungen mit basischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wie Tri-n-butylphosphat ändert sich deutlich das Volumen der beiden Phasen. Gleichzeitig mit einem Mol Säure werden dabei vier Mole Wasser in die organische Phase übergeführt.

<sup>1)</sup> EIGEN, M., Angew. Chem. 75, 489 (1963).

Durch das IR-Spektrum wurde bewiesen, daß das Anion in der organischen Phase keinerlei Hydrathülle zeigt. Die Ergebnisse wurden ebenfalls durch direkte Wasserbestimmungen gestützt.

Die angegebene Struktur erklärt auch die ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der beiden Ionensorten im elektrischen Feld, die für Leitfähigkeitsuntersuchungen von größter Bedeutung sind. WICKE, EIGEN und ACKERMANN<sup>1)</sup> diskutieren einen Übergangsmechanismus, bei dem die Protonenladung durch geringfügige Umgruppierungen der Wasserstoffbrückenatome durch eine Kette assoziierter Wassermolekeln weiter gereicht wird, ohne daß eine effektive Wanderung der hydratisierten Teilchen erfolgt.

### 3.2.3. Polymere Verbindungen

In den niederpolymeren Substanzen mit Wasserstoffbrückenbindung haben wir Übergänge vor uns, die zu den hochpolymeren Verbindungen überleiten. Wir wollen diesen Begriff dabei nur für Stoffe mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter verwenden, obwohl man auch ein Salzkristall oder ein Metallgitter als hochpolymere Gebilde betrachten könnte. Gleichzeitig soll dieser Name nichts über den Bildungsmechanismus aussagen. Für die charakteristischen Eigenschaften ist es unwesentlich, ob der Aufbau aus den monomeren Einheiten durch Kondensation oder echte Polymerisation vonstatten ging (s. D.I.4.7.).

Die Vernetzung der Atome in den polymeren Substanzen kann entweder in allen drei Raumrichtungen (Raumnetzstrukturen), innerhalb einer Ebene (Schichtstrukturen) oder nur in eindimensionaler Richtung (Ketten- oder Faserstrukturen) erfolgen.

#### 3.2.3.1. Raumnetzstrukturen

Die typischen Vertreter dieser Gruppe besitzen das Diamant- oder Zinkblendegitter (s. Bild D.17.). Beide Gitter unterscheiden sich nur dadurch, daß in einem Fall Atome der gleichen Art, im anderen Falle Atome verschiedener Art die Gitterpunkte einnehmen. Besonders charakteristisch ist die stets gleichbleibende tetraedrische Koordination durch das ganze Gitter. Es entsteht auf diese Weise eine relativ dichte und symmetrische Packung von Atomen. In diesem Gitter kristallisieren auch Siliciumcarbid, Silicium, Germanium und graues Zinn. Allerdings unterscheiden sich die Bindungskräfte erheblich. Im Diamant liegen starke unpolare kovalente Bindungen vor. In den anderen Substanzen zeigen sich im zunehmenden Maße metallische Eigenschaften, kenntlich an der wachsenden

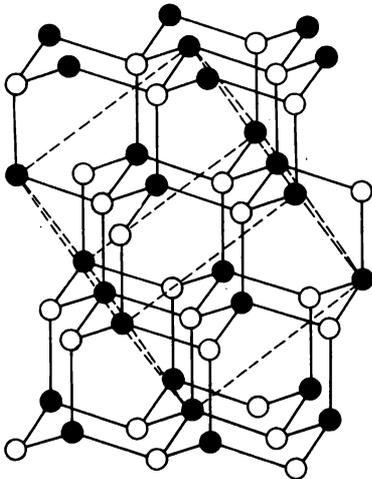


Bild D.17. Diamant- oder Zinkblendestruktur  
(entnommen aus: Kleber, Einführung in die Kristallographie, Berlin 1964)

<sup>1)</sup> WICKE, E., M. EIGEN und TH. ACKERMANN, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 1, 340 (1954).

elektrischen Leitfähigkeit. Die Hauptvertreter der sog. Halbleitersubstanzen kristallisieren in der Zinkblendestruktur.

In den verschiedenen Modifikationen des Siliciumdioxids  $\text{SiO}_2$  (Quarz, Tridymit, Cristobalit) liegt ebenfalls eine Raumnetzstruktur vor. Hier ist jedes Silicium-Atom mit vier Sauerstoff-Atomen und jedes Sauerstoff-Atom von zwei Silicium-Atomen durch polare kovalente Bindungen verknüpft. Die Struktursubstanzformel lautet also  $\text{SiO}_{4/2}$ .

Aus der Struktur der dreidimensional vernetzten, kovalenten Verbindungen lassen sich sofort die wichtigsten Eigenschaften ableiten: extrem hohe Härte, sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte und Unlöslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Nur durch chemische Reaktionen kann das Lösen dieser Substanzen erzwungen werden, wobei ein weitgehender Abbau und Umbau der Atombindungen erfolgen muß.

### 3.2.3.2. Schichtstrukturen

Die zweite wichtige Modifikation des Kohlenstoffs — der Graphit — zeigt eine typische Schichtstruktur (s. Bild D.18.). Man erkennt deutlich die charakteristischen sechsgliedrigen ebenen Kohlenstoffringe, die wabenartig bestimmte Schichtebenen aufbauen. Im  $\alpha$ -Graphit liegen die Atome der übernächsten Schicht

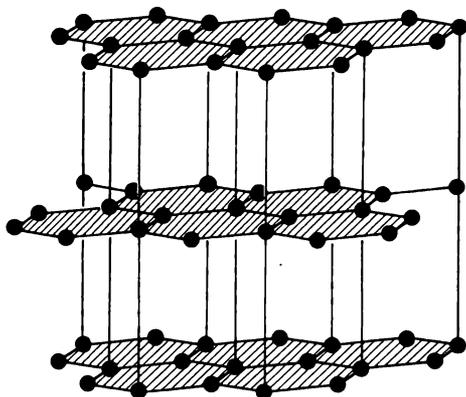


Bild D.18. Graphitstruktur

(entnommen aus: Kleber, Einführung in die Kristallographie, Berlin 1964)

genau über der ersten Schicht; die Folge der Schichten ist also ABAB. Der  $\beta$ -Graphit zeigt eine andere Schichtfolge. Innerhalb der Ebenen beträgt der Kohlenstoffabstand  $1,41 \text{ \AA}$ ; der Abstand zwischen den Schichten ist viel größer ( $3,35 \text{ \AA}$ ). Das deutet auf die geringe Bindung zwischen den Schichten hin, während die Verkürzung der Kohlenstoffabstände in der Ebene im Vergleich zur C—C-Einfachbindung ( $1,54 \text{ \AA}$ ) auf  $\pi$ -Bindung beruht.

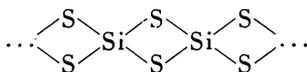
Insgesamt ist die Packung im Graphit weniger dicht. Die schwache Bindung zwischen benachbarten Schichten bedingt auch die leichte Spaltbarkeit längs der Schichtebene und erklärt die Weichheit des Materials. Auch der Elektronenzustand beider Kohlenstoffmodifikationen unterscheidet sich erheblich und führt zu verschiedenen elektrischen und optischen Eigenschaften.

Schichtengitter finden wir auch bei salzartigen Verbindungen vom Typ  $AB_2$  mit großen polarisierbaren Anionen, wie sie z. B. im  $CdJ_2$  und  $PbJ_2$  vorliegen. In den Gittern finden wir Schichtpakete, die aus einer Kationenschicht und zwei Anionenschichten bestehen. Die Schichtfolge ist BAB BAB. Die Abstände zwischen den gleichartigen Anionenschichten, die einzelne Schichtpakete abgrenzen, sind relativ groß. Hier sind wieder die bevorzugten Spaltebenen der Substanz. Innerhalb der Schichtpakete sind dagegen die Abstände durch Polarisierungseffekte verkürzt, wenn man sie mit der Summe der Ionenradien vergleicht. Auch deuten die Valenzwinkel  $Cd—J—Cd$   $90^\circ$  auf eine Überlappung der  $p$ -Orbitale des Anions mit Orbitalen des Kations hin.

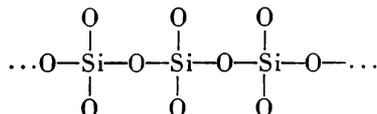
Aus der Schichtstruktur einiger silicatischer Minerale ergeben sich eine Reihe äußerst wertvoller Eigenschaften. So beruht die Quellfähigkeit und Plastizität der Tone auf der Möglichkeit, daß zwischen die Doppelschichten von Silicium-Sauerstoff-Ringen Wassermolekeln eindringen können. In den Glimmern werden die Schichten durch Kationen zusammengehalten. Die Fähigkeit, diese Kationen wie  $Na^+$  und  $Ca^{2+}$  gegen die größeren  $K^+$ -Ionen bevorzugt auszutauschen, ist von großer Bedeutung für die Landwirtschaft. Hierdurch wird das für den Aufbau der Pflanzen erforderliche Kalium angereichert und kann im Bedarfsfalle der wachsenden Pflanze zur Verfügung gestellt werden.

### 3.2.3.3. Ketten- oder Faserstrukturen

Verbindungen dieser Art enthalten lange Molekülketten, die in Kristallgittern durch VAN-DEER-WAALSSche Kräfte verbunden sind. Wir haben hier einen typischen Übergang zu den Molekülsubstanzen vor uns. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören z. B. die kettenartig aufgebauten Isopolysäuren und deren Anionen, die durch Kondensation monomerer Säuren entstehen. Ferner zeigen diesen Aufbau z. B. die asbestartige Modifikation des Schwefeltrioxids und die seidig glänzenden Fäden des Siliciumdisulfids (anorganische Faser). Im  $SiS_2$  besteht die Kette aus  $SiS_4$ -Tetraedern, wobei zwei benachbarte Tetraeder je eine gemeinsame Kante besitzen. Es ergibt sich folgendes Strukturschema:



Im Gegensatz hierzu sind die  $SiO_4$ -Tetraeder in den Polysilicaten über eine gemeinsame Tetraederecke verbunden.



Von großer praktischer Bedeutung sind die linear vernetzten makromolekularen Atomketten aus organischem Material wie Cellulose, Eiweiß, Kautschuk, Polyäthylen und Perlon, die viele Naturstoffe aufbauen oder Kunststoffe mit äußerst wertvollen Eigenschaften sind. Parallel gelagerte oder verdrehte Molekülketten ergeben einen biegsamen Faden. Die Elastizität der gummiartigen Stoffe beruht auf der unregelmäßigen Vernetzung der Ketten untereinander.

### 3.2.4. Metallische Substanzen

Bei den metallischen Substanzen unterscheiden wir:

1. Metallische Elementverbindungen,
2. Intermetallische Verbindungen oder Phasen und
3. Metallegierungen.

Alle metallischen Substanzen leiten sich von Elementen ab, deren Atome eine relativ geringe Elektronegativität besitzen und die deshalb leicht positive Ionen bilden. Außerdem verfügen diese Atome im allgemeinen über wenig Valenzelektronen. Das ist eine wesentliche Ursache für die Besonderheit des metallischen Zustandes. Hierdurch werden die zahlreichen Energiezustände des obersten Energiebandes (s. S. 151) nicht vollständig durch Elektronen aufgefüllt. Das führt zu dem typisch elektronenungesättigten Verhalten der metallischen Substanzen. Nichtmetallverbindungen zeigen dagegen völlig besetzte Energiebänder.

Die typischen Metalle gehören in die Gruppe der metallischen Elementverbindungen. Die überwiegende Anzahl aller Elemente besitzt die Fähigkeit zur Bildung metallischer Modifikationen. Insbesondere gehören hierzu die Elemente der ersten vier Hauptgruppen und alle *d*- und *f*-Elektronenelemente. Einige Elemente können sowohl metallische als auch nichtmetallische Modifikationen bilden, z. B. C (Graphit), P (schwarzer Phosphor), As, Sb und Se. Die Existenz derartiger Modifikationen hängt stark von den äußeren Bedingungen ab. Der Einfluß des Druckes bei der Umwandlung von Modifikationen ist in letzter Zeit eingehend untersucht worden. Daraus läßt sich folgendes ableiten: die heteropolare Bindung einer Substanz wird durch Druckerhöhung zunächst in einen kovalenten Bindungszustand übergeführt und bei weiterem Ansteigen des Druckes in einen metallischen Zustand umgewandelt. Danach wird jede Substanz bei genügend hohem Druck metallisch. Nach Schätzungen müßte zur Umwandlung des Wasserstoffs in den metallischen Zustand ein Druck von 18000 Kilobar angewendet werden.

Auch bei den metallischen Substanzen lassen sich die charakteristischen Eigenschaften aus dem Bindungscharakter und der Struktur ableiten.

Das wichtigste physikalische Kriterium für den metallischen Zustand ist die elektrische Leitfähigkeit. Metalle sind Leiter 1. Klasse, deren Charakteristikum die Elektronenleitung ist. Bei den Leitern 2. Klasse, zu denen beispielsweise Salzschnmelzen oder Elektrolytlösungen gehören, erfolgt die Stromleitung durch Ionen.

Die metallische Leitfähigkeit beruht auf dem Vorhandensein teilweise besetzter Elektronenbänder, in welchen die Elektronen große Beweglichkeit besitzen. Im Gegensatz dazu besitzen die Nichtleiter (Isolatoren) völlig besetzte Energiebänder. Gleichzeitig ist der Energieunterschied zu dem durch eine verbotene Zone getrennten freien Energieband relativ groß (s. Bild B.59.). Bei den Eigenhalbleitern ist der Unterschied nur noch gering, so daß durch Zufuhr von thermischer Energie Elektronen in das höhere Energieband gelangen. Im Gegensatz zu den metallischen Leitern bewirkt hier Temperaturerhöhung zunehmende Elektronenleitung. Auch Zufuhr von Lichtenergie kann diesen Effekt bewirken. Das erklärt die Photoleitfähigkeit des Selens.

Mit der metallischen Leitung stehen in engem Zusammenhang die hohe Wärmeleitfähigkeit und die optischen Eigenschaften der metallischen Substanzen. So

können Elektronen in Gebieten hoher Temperatur ihre kinetische Energie vergrößern und auf Grund ihrer hohen Beweglichkeit den Wärmetransport zu Stellen niedriger Temperatur übernehmen. Die hohe Absorptions- und Reflexionsfähigkeit der Metalle für Strahlungsenergie beruht auf der Anwesenheit der dicht aufeinanderfolgenden besetzten und freien Energiezustände in den Bändern. Das führt zu dem metallischen Glanz und gleichzeitig zur Undurchsichtigkeit. In fein verteilter Form sehen alle Metalle schwarz aus.

Andere wichtige Metalleigenschaften leiten sich aus der Struktur ab. Auffallend sind die hohen Koordinationszahlen bei den drei typischen Metallstrukturen (s. Abb. B.3., B.4., B.5.). Während im Kristallgitter der kubisch und hexagonal dichtesten Packung jedes Metallatom von 12 nächsten Nachbarn umgeben wird, liegen im raumzentrierten Würfel acht nächste Nachbarn vor. Dazu kommen hier noch sechs weitere Atome, die nur wenig weiter entfernt sind und die Ecken eines Oktaeders besetzen. Das ergibt insgesamt 14 Atome in der näheren Umgebung eines Atoms. Auch hieraus kann man ableiten, daß wegen der wenigen verfügbaren Valenzelektronen jedes Metallatom mit den anderen Metallatomen durch viele delokalisierte Bindungen verknüpft sein muß.

Die Metallatome haben dabei ihren chemisch spezifischen Charakter durch Abgabe ihrer Valenzelektronen in starkem Maße verloren. Deshalb können leicht fremde Atome oder Ionen an die Stelle der eigenen treten, besonders wenn sie die gleiche Größe und Ladung aufweisen. Hierauf beruht die Möglichkeit zur Darstellung vielfältiger Legierungen, die häufig außerordentlich wertvolle Eigenschaften aufweisen. Das erklärt aber auch die Schwierigkeiten bei der Reinigung von Metallen von Fremdmetallen.

Da die Bindungen im gesamten Kristallgitter gleichartig sind, können Metalle relativ leicht durch mechanische Bearbeitung verformt werden. Besonders weich sind die reinen Metalle, deren Atomschichten sich störungsfrei gegeneinander verschieben lassen. (s. Bild D.19.). Durch Einbau von kleinen Atomen in die Lücken eines Metallgitters kann man jedoch diese Eigenschaft stark verändern.

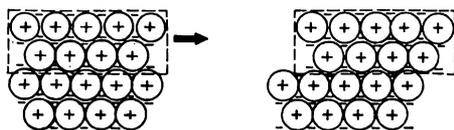


Bild D.19.  
Wirkung einer deformierenden Kraft auf die Schichtebenen eines Metallgitters

Hiervon wird bei der technischen Darstellung von Legierungen in großem Maße Gebrauch gemacht. Besondere Härte und hohe Schmelzpunkte besitzen die Einlagerungsverbindungen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Bors. TaC und HfC besitzen die höchsten bekannten Schmelzpunkte (4150 bzw. 4160 °C).

Eine starke Eigenschaftsänderung ist auch bei den intermetallischen Verbindungen und Phasen zu erkennen. Besonders die unedlen Alkali- und Erdalkalimetalle bilden mit den elektronegativeren *p*-Elementen der vierten und fünften Hauptgruppe stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen (s. D.II.8.2.). Die Sprödigkeit, die geringe elektrische Leitfähigkeit und die ungewöhnlich hohen Schmelzpunkte der Verbindungen deuten auf den Übergang zu heteropolaren Substanzen hin. So schmilzt z. B. die Verbindung Li<sub>3</sub>Bi bei 1145 °C, obwohl die

Schmelzpunkte des metallischen Lithiums ( $F$ : 180 °C) und des metallischen Wismuts ( $F$ : 272 °C) viel niedriger liegen.

### 3.3. Stöchiometrische und nichtstöchiometrische Verbindungen

Alle Substanzen, bei denen im Rahmen der analytischen Genauigkeit das Gesetz von den konstanten Proportionen erfüllt ist, werden daltonide Verbindungen genannt. Das erinnert an den englischen Wissenschaftler DALTON (1766—1844), dessen Atomhypothese diese Gesetzmäßigkeit erklärte. Die meisten Molekülsubstanzen und Ionenverbindungen gehören zu diesem Verbindungstyp. Sie besitzen konstante Zusammensetzung und ganzzahlige Atomverhältnisse.

Daneben existieren aber auch eine Reihe von Substanzen, deren Zusammensetzung in bestimmten nachweisbaren Grenzen schwankt, ohne daß merkliche Veränderungen der Struktur und Eigenschaften zu beobachten sind. Diese Substanzen werden nach dem französischen Forscher BERTHOLLET (1748—1822), der diese Erscheinung bei einer Reihe von Stoffen entdeckte, als berthollide Verbindungen bezeichnet. Die Zusammensetzung hängt dabei meist von den Herstellungsbedingungen ab. So läßt sich beispielsweise beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen durch Variation der Mengenverhältnisse eine kristalline Phase gleicher Struktur erhalten, deren Atomzusammensetzung zwischen  $\text{Fe:S} = 1:1,00$  bzw.  $1:1,12$  liegt. Vergrößert man die Schwefelmenge über dieses Verhältnis, so bildet sich neben der ersten Phase etwas  $\text{FeS}_2$  (Pyrit). Diese Verbindung besitzt eine völlig verschiedene Struktur und veränderte magnetische Eigenschaften.

Nichtstöchiometrische Substanzen sind relativ häufig bei Verbindungen zwischen verschiedenen Metallen (intermetallische Phasen) und bei Verbindungen zwischen Metallen und einigen Nichtmetallen wie Sauerstoff und Schwefel.

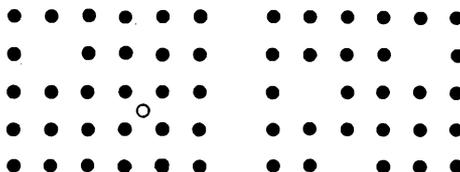


Bild D.20. Gitterdefekte vom FRENKEL- und SCHOTTKY-Typ  
(entnommen aus: Kleber, Einführung in die Kristallographie, Berlin 1964)

In Zusammenhang mit der Anwendung nichtstöchiometrischer Verbindungen in der Industrie als Transistor- oder Masermaterial hat man sich in den letzten Jahren sehr intensiv der Erforschung dieses Gebietes zugewandt. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, daß eine kondensierte Phase selbst im Gleichgewicht im allgemeinen keine einheitliche Zusammensetzung aufweist. Ausgenommen sind allein Zustände in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur. Auf Grund des Entropieeffektes verlassen bei Temperaturen oberhalb 0 °K stets einige Atome oder Ionen ihre normalen Gitterplätze und nehmen entweder Zwischengitterplätze ein oder wandern an die Oberfläche, so daß Leerstellen im Innern des Gitters entstehen. Je nach der Fehlordnung des Gitters unterscheiden wir Gitterdefekte vom FRENKEL- oder SCHOTTKY-Typ (s. Bild D.20.).

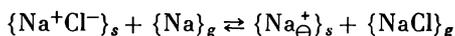
FRENKEL-Defekte sind begünstigt bei kleinen Kationen in Kombination mit polarisierbaren Anionen. Im AgBr-Gitter besetzen beispielsweise bei 300 °C 0,4% aller  $\text{Ag}^+$ -Ionen Zwischengitterplätze. Diese Gitterdefekte führen hier zwar nicht zu merklichen Abweichungen in der Stöchiometrie, sind aber die Ursache einer geringen Ionenleitung im festen Zustand. Die Kationen wandern dabei auf Zwischengitterplätze.

Nichtstöchiometrie ist dagegen prinzipiell bei Gitterdefekten vom SCHOTTKY-Typ zu erwarten. Sie treten in Kristallen auf, in denen Kationen und Anionen etwa die gleiche Größe besitzen und deshalb keine Möglichkeit zur Besetzung von Zwischengitterplätzen besteht. Ein Beispiel hierfür ist die Wüstitphase des Eisen(II)-oxids. Eine stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung ist hier weder thermodynamisch noch strukturell stabil. Deshalb zerfällt das beim Erhitzen von  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  zunächst entstehende FeO beim langsamen Abkühlen in Fe und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit). Dabei bildet sich aber zunächst unter Ausscheidung von Eisen eine eisenarme Phase (Wüstit), die durch schnelles Abkühlen metastabil erhalten werden kann. Der Wüstit kristallisiert im NaCl-Gitter, wobei bis zu 5% der Kationenplätze nicht besetzt sind. Die Elektroneutralität wird dadurch erreicht, daß im Gitter neben  $\text{Fe}^{2+}$ - auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorkommen. Der Eisengehalt der strukturell einheitlichen Phase kann zwischen 76,77 und 76,08% liegen. Das entspricht den Formeln  $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$  bis  $\text{Fe}_{0,91}\text{O}$ .

Die Zahl der Leerstellen ergibt sich aus dem Vergleich der pyknometrisch und der röntgenographisch ermittelten Dichte.

Bei  $\alpha$ -TiO ist der Phasenbereich noch größer. Das O:Ti-Verhältnis kann hier Werte zwischen 1:0,69 und 1:1,33 annehmen.

Ein interessanter Fall tritt auch beim NaCl auf, wenn die kristalline Substanz bei 500 °C mit Natriumdampf behandelt wird. Gemäß der Reaktion



werden rund  $10^{-4}$  Mol-% der Chlorid-Ionen von den im Dampf vorliegenden Natrium-Atomen unter Bildung von NaCl-Molekeln aus dem Gitter entfernt. An ihre Stelle treten freie Elektronen ein, die durch Lichtabsorption nachgewiesen werden können.

Nichtstöchiometrische Verbindungen können auch durch den Ersatz der Atome oder Ionen in einem Gitter durch Fremtteilchen entstehen. Die Bildung derartiger Phasen ist besonders häufig bei Metallegierungen, wo die Verteilung der Bausteine im Gitter allgemein statistisch erfolgt.

Zur Kennzeichnung kristalliner Phasen mit variabler Zusammensetzung bestehen nach den Richtlinien für die Nomenklatur folgende Möglichkeiten:

- Man verwendet keine Namen, sondern vorzugsweise Formeln, welche die charakteristische Zusammensetzung angeben, selbst wenn das hierdurch angegebene genaue Atomverhältnis nicht im Homogenitätsbereich liegt.
- Die Schwankung der Zusammensetzung wird durch das Zeichen  $\sim$  (gelesen: „ungefähr“ oder „zirka“) vor oder über der Formel angedeutet.

Beispiele:  $\sim \text{FeO}$ ;  $\widetilde{\text{CuZn}}$

Die Richtung der Abweichung kann folgendermaßen angegeben werden:

$\sim \text{FeS}$  (Eisenunterschub),  $\sim \text{MoC}_2$  (Kohlenstoffüberschub)

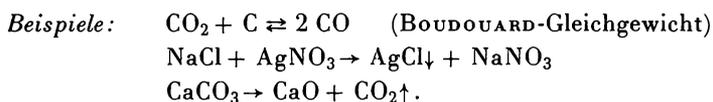
- c. Bei Substitutionsmischkristallen werden die Atome oder Atomgruppen, die sich gegenseitig vertreten, durch Kommata getrennt und gemeinsam in Klammern gesetzt. So bedeutet beispielsweise (Ag, Au) den ganzen Bereich vom reinen Silber bis zum reinen Gold.
- d. Bei komplizierten Fällen werden in einer Formel die Variablen angegeben, welche die Zusammensetzung bestimmen. In der  $\gamma$ -Phase des Messings mit der charakteristischen Formel  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  können sich die Kupfer- und Zink-Atome bis zu einem gewissen Umfang gegenseitig ersetzen. Man bringt das durch die Schreibweise  $\text{Cu}_{5\pm x}\text{Zn}_{8\pm x}$  zum Ausdruck.

## D.4. Die wichtigsten Reaktionstypen in der anorganischen Chemie

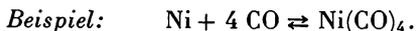
### 4.1. Die Formulierung chemischer Reaktionen

Unter einer chemischen Reaktion verstehen wir einen Vorgang, bei dem ein chemisches System in ein neues chemisches System übergeführt wird. Die Definition beschränkt sich nicht nur auf Vorgänge, bei denen die einzelnen Bausteine des Systems (Atome, Ionen und Molekeln) sich zu neuen Kombinationen zusammenlagern, sondern umfaßt auch die Vorgänge, die zur wesentlichen Veränderung der Bindungen und Strukturverhältnisse zwischen diesen Teilchen führen. Thermodynamisch betrachtet, ist jede chemische Reaktion von der Änderung der chemischen Potentiale der Komponenten begleitet, die das entsprechende System bilden. Bei der Formulierung chemischer Reaktionen sind folgende allgemeine Gesichtspunkte zu beachten:

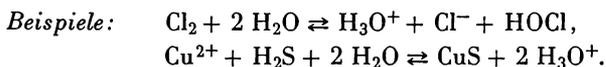
1. Die linke Seite der Reaktionsgleichung enthält gewöhnlich die Ausgangsstoffe oder Reaktanten; die rechte Seite die Formeln der Endstoffe oder Produkte. Die beiden Seiten werden durch einen Pfeil getrennt, der auf die Endprodukte hinweist. Soll ein Reaktionsgleichgewicht zum Ausdruck gebracht werden, in dem alle Komponenten des Systems in endlicher Konzentration nebeneinander vorliegen, wird ein Doppelpfeil verwendet. Werden im Verlaufe einer Reaktion in homogener Lösung schwerlösliche Stoffe ausgefällt oder aus einer kondensierten Phase leichtflüchtige, gasförmige Substanzen entbunden, besteht die Möglichkeit der Kennzeichnung durch senkrecht nach unten bzw. oben gerichtete Pfeile.



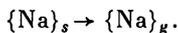
2. Die beiden Seiten der chemischen Reaktionsgleichung müssen die gleiche Art und Zahl der Elementsymbole enthalten, wenn auch in neuer Kombination (Gesetz von der Erhaltung der Elemente). Damit diese Bedingung erfüllt ist, werden die Formeln der Ausgangs- und Endstoffe mit geeigneten Faktoren (Äquivalenzzahlen) versehen.



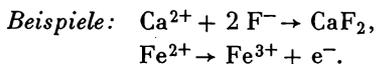
3. Zur Veranschaulichung des Reaktionszustandes werden die reagierenden Teilchen durch die Ionen- oder Molekularformel in der Reaktionsgleichung berücksichtigt. Dabei ist zu beachten, daß feste Phasen (auch Salze) im allgemeinen mit ihrer Substanzformel, Nichtelektrolyte und schwache Elektrolyte mit ihrer Molekularformel und starke Elektrolyte durch die Ionenformel symbolisiert werden.



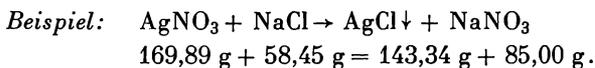
Soll der Phasencharakter einer Verbindung besonders hervorgehoben werden, so benutzt man geschweifte Klammern, wobei der Aggregatzustand durch den Index  $s = \text{solidus}$  (fest),  $l = \text{liquidus}$  (flüssig),  $g = \text{gasförmig}$  gekennzeichnet wird. Der Verdampfungsvorgang des metallischen Natrium kann folgendermaßen symbolisiert werden:



4. Treten in einer Reaktionsgleichung Ionen oder freie Elektronen auf, muß die Summe der Ladungen auf beiden Seiten gleich sein.

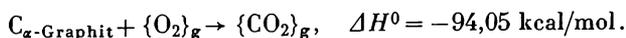
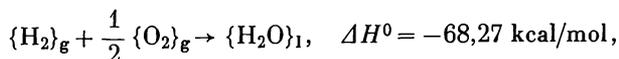
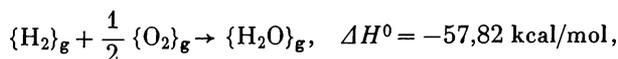


5. Mit jeder Symbolgleichung, die einen bestimmten Reaktionsschritt zwischen reagierenden Teilchen ausdrückt, wird gleichzeitig ein bestimmter Massenumsatz verbunden. Man bezieht sich hierbei auf die Molmengen.



Da wegen der geringen Energieeffekte bei normalen chemischen Reaktionen praktisch keine Masse verlorengeht, muß die Summe der Masse auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen (Gesetz von der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen).

6. Reaktionsenthalpien, welche die Änderung der inneren Energie bei konstantem Druck während eines Formelumsatzes angeben, werden als gesonderte Beziehung neben die Reaktionsgleichung geschrieben. Der Aggregatzustand und die Struktur fester Phasen muß hierbei genau angegeben werden.



Die  $\Delta H^0$ -Werte beziehen sich auf Standardbedingungen (25 °C und 1 atm Druck).

## 4.2. Reaktionen unter Beibehaltung der stöchiometrischen Zusammensetzung

### 4.2.1. Reine Phasenübergänge

Die Übergänge reiner Verbindungen in verschiedene Aggregatzustände sind mit einer starken Änderung der Kräfte verbunden, die das Gefüge der Substanz bestimmen. Mit zunehmender Temperaturerhöhung werden die Bausteine eines festen Stoffes zu immer stärkeren Schwingungen um die Nullpunktslagen angeregt. Bei bestimmten Temperaturpunkten werden bestimmte Bindungen im Gitter gespalten. Dadurch entstehen Zustände geringerer struktureller Ordnung (höherer Entropie), in der die Teilchen größere Beweglichkeiten besitzen. Wir unterscheiden den Übergang fest-flüssig (Schmelzen), fest-gasförmig (Sublimation) und flüssig-gasförmig (Verdampfen). Beim Abkühlen können die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge vor sich gehen.

Alle Phasenübergänge sind mit einer sprunghaften Änderung verschiedener Eigenschaften, wie Dichte, Energieinhalt, Lichtabsorption usw., verbunden. Die Entropie von einem Mol Wasser ändert sich beispielsweise beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand um rund 28 cal/grad. Dieser Wert liegt viel höher als bei normalen Flüssigkeiten, deren Verdampfungsentropie pro Mol bei 21 cal/grad liegt (s. S. 230). Die Ursache ist die zusätzliche Überwindung der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers beim Übergang in den Dampfzustand.

Auch in anderer Hinsicht unterliegen Phasenübergänge den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie andere chemische Reaktionen. So besteht Gleichgewicht zwischen zwei Phasen nur dann, wenn das chemische Potential des Stoffes in beiden Phasen den gleichen Wert angenommen hat. Das entspricht dem Massenwirkungsgesetz chemischer Reaktionen.

### 4.2.2. Modifikationsumwandlungen

Die verschiedenen Modifikationen polymorpher Elementverbindungen und Verbindungen können in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ineinander umgewandelt werden. Auch hierbei treten im allgemeinen deutliche Veränderungen der Anordnung der Teilchen im Kristallgitter auf, die von veränderten Bindungsverhältnissen begleitet sind. Thermodynamisch haben wir ein Einkomponentensystem, bestehend aus zwei festen Phasen, zu betrachten. Der Umwandlungspunkt ist durch das Gleichgewicht der beiden Phasen gekennzeichnet. Im Zustandsdiagramm entspricht das der Temperatur, bei der beide Modifikationen den gleichen Dampfdruck besitzen (Schnittpunkt der Dampfdruckkurven). Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die Form mit dem niedrigeren Energieinhalt und der kleineren Entropie, oberhalb dieses Punktes die Modifikation mit dem höheren Energieinhalt und dem größeren Entropiewert beständig.

Wenn die Umwandlung in beiden Richtungen erreicht werden kann, spricht man von enantiotropen Modifikationen. Dieser Fall liegt bei den Elementverbindungen des Schwefels vor. Der bei gewöhnlicher Temperatur beständige rhombische Schwefel wandelt sich bei 95,5 °C unter Wärmeaufnahme (rd. 90 cal/mol) und geringer Volumenvergrößerung (0,42 ml/mol) in den monoklinen Schwefel um. Die Rückverwandlung des monoklinen Schwefels in die rhombische Modifikation bei Temperaturen

unterhalb des Umwandlungspunktes ist häufig verzögert, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit sich mit abnehmender Temperatur verringert.

Bei Elementverbindungen des Phosphors tritt die Erscheinung der Monotropie auf. Hier gelingt die Umwandlung der Modifikationen nur in einer Richtung, und zwar meist über den geschmolzenen Zustand. Ein Gleichgewicht zwischen den beiden festen Formen ist hier nicht möglich, da die instabile Form schmilzt, ehe der Umwandlungspunkt der festen Phasen erreicht ist. So kann man beispielsweise den aus  $P_4$ -Tetraedern aufgebauten weißen Phosphor (Schmelzpunkt  $44^\circ C$ ) durch Erwärmen auf  $220^\circ C$  unter gleichzeitiger Anwendung eines Druckstoßes (12000 at) in die schwarze Modifikation überführen. Nach KREBS<sup>1</sup>) bewirkt auch fünftägiges Tempern bei  $380^\circ C$  in Gegenwart von flüssigem Quecksilber diese Umwandlung. Der schwarze Phosphor ist bis  $550^\circ C$  die thermodynamisch und strukturell stabilste Form. Er besitzt ein polymeres Schichtengitter, in dem sich gewellte Sechsringebenen erkennen lassen. Wie im  $P_4$ -Tetraeder betätigt jedes Phosphor-Atom drei kovalente Bindungen. Beim Abkühlen bleibt diese Modifikation als stabile Form erhalten. Eine Umwandlung in die weiße Modifikation gelingt nur über den Gaszustand. Beim Kondensieren des aus  $P_4$ -Molekeln bestehenden Dampfes entsteht die energetisch höhere und gleichzeitig weniger kompakte Form des weißen Phosphors. Das entspricht der OSTWALD'schen Stufenregel, nach der im allgemeinen der Übergang in die energieärmste Form stufenweise erfolgt. Es gibt aber auch Ausnahmen zu dieser Regel. Zum Beispiel scheidet sich bei der thermischen Zersetzung von Siliciumcarbid Graphit ab, obwohl die Diamantmodifikation um etwa  $0,4 \text{ kcal/mol}$  energiereicher ist.

Die rote oder violette Form des Phosphors kann nicht als definierte polymorphe Modifikation gelten. Das Gitter besteht aus einem unregelmäßigen Netzwerk, bei dem auch Fremdatome statistisch eingebaut sein können.

Zum Verständnis der Modifikationsumwandlungen sind auch kinetische Betrachtungen von entscheidender Bedeutung. Nach BUEGER können vom strukturellen Standpunkt im wesentlichen folgende Umwandlungsarten unterschieden werden:

#### 1. Umwandlung in erster Koordination

In diesem Falle wird die Anordnung der nächsten Nachbarn eines betrachteten Zentralatoms stark verändert. Bei metallischen Elementverbindungen ist z. B. der Übergang von der kubisch-raumzentrierten Modifikation mit der Koordinationszahl 8 in die kubisch-flächenzentrierte Form mit der Koordinationszahl 12 relativ häufig. Positionen und Bindungen der Atome ändern sich hierbei nur gering, so daß die Umwandlung bei der entsprechenden Temperatur schnell vor sich geht. Dagegen muß bei der völligen Umstrukturierung des Aragonitgitters beim Übergang zum Calcit eine erhebliche Aktivierungsenergie aufgewendet werden. Der Umwandlungsprozeß verläuft deshalb relativ langsam.

#### 2. Umwandlung in zweiter Koordination

Bei derartigen Vorgängen bleiben die Koordinationsverhältnisse in bezug auf die nächsten Nachbarn konstant. Dagegen ändern sich im Gitter die Zahl und

<sup>1</sup>) KREBS, H., Z. anorg. allg. Chem. 280, 119 (1955).

Abstände der übernächsten Teilchen. Derartige Vorgänge sind bei Modifikationsumwandlungen sehr häufig und meist nur mit einem geringen Energieaufwand verbunden.

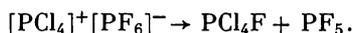
### 3. Umwandlung unter gleichzeitiger Veränderung des Bindungscharakters

Hierzu gehören die Übergänge des Graphits in den Diamant oder des weißen Phosphors in die schwarze Modifikation. Während der weiße Phosphor z. B. eine typische Molekülsubstanz ist, zeigt der schwarze Phosphor deutlich Übergänge zur metallischen Bindung.

## 4.2.3. Umwandlung bindungsisomerer Substanzen

Als bindungsisomere Substanzen werden nach KOLDITZ<sup>1)</sup> Verbindungen bezeichnet, die bei gleicher Bruttozusammensetzung verschiedene Bindungsarten aufweisen. Diese Erscheinung wurde besonders häufig bei Halogenverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons in der Oxydationsstufe +5 beobachtet. Hier existieren oft zwei verschiedene Verbindungen gleicher Bruttoformel, wobei in der einen Substanz der kovalente Bindungscharakter, in der anderen der Ionenbindungscharakter überwiegt. Beispielsweise leiten sich von der Atomzusammensetzung P:F:Cl = 1:3:2 eine Molekülsubstanz PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> und eine Ionenverbindung [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ab, die sich deutlich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Beim PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> handelt es sich um ein Gas, das bei +7,1 °C kondensiert. Die dazu isomere heteropolare Verbindung [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ist dagegen ein festes Salz mit einem Sublimationspunkt von +135 °C, das sich in wasserfreien, polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril löst. Die entstehende Lösung zeigt auf Grund der vorliegenden Ionen elektrische Leitfähigkeit. Die beiden Substanzen sind bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, die zu einer sofortigen hydrolytischen Zersetzung führt, nebeneinander beständig. In diesem Fall sprechen wir von direkter Bindungsisomerie.

Ein weiteres Beispiel ist die Verbindung PCl<sub>4</sub>F, die bei der thermischen Zersetzung von [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> neben gasförmigem PF<sub>5</sub> (K<sub>p</sub> = -75 °C) entsteht. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



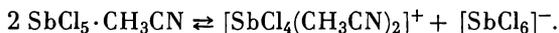
Die beiden entstehenden Verbindungen lassen sich wegen der verschiedenen Siedepunkte leicht trennen. PCl<sub>4</sub>F kondensiert bei 67 °C zu einer Flüssigkeit. Sie zeigt praktisch keine Leitfähigkeit, was auf das Vorliegen von Molekeln oder Molekülaggregaten schließen läßt. Bei Zimmertemperatur wandelt sich die Molekülsubstanz PCl<sub>4</sub>F in einer Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 35 Stunden in eine salzartige Form um. Die Verbindung, die im festen Zustand als [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>F<sup>-</sup> oder als [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[PCl<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]<sup>-</sup> vorliegen kann, schmilzt bei +175 °C und zeigt in polaren Lösungsmitteln Leitfähigkeit. Der Übergang von PCl<sub>4</sub>F in [PCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>F<sup>-</sup> ist die Umwandlung einer kovalenten bindungsisomeren Substanz in die energetisch begünstigte heteropolare Form.

Derartige Umwandlungen sind auch relativ häufig bei der Änderung des Aggregatzustandes. Phosphor(V)-chlorid ist nach der Röntgenstrukturanalyse und

<sup>1)</sup> KOLDITZ, L., Z. Chem. 3, 291 (1963).

RAMAN-Untersuchungen aus  $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen und  $[\text{PCl}_6]^-$ -Anionen aufgebaut. Im Dampf liegen dagegen  $\text{PCl}_5$ -Molekeln vor. In der Schmelze, die man beim Erwärmen der festen Substanz unter Druck herstellen kann, sind Molekülaggregate nachgewiesen worden, die über Chlorbrücken assoziiert sind. Auch andere Verbindungen zeigen derartige Erscheinungen. Die wasserfreie Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  enthält  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen, die zu einer relativ hohen Leitfähigkeit ( $= 3,7 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) der Flüssigkeit führen. Im Dampf liegen dagegen  $\text{HONO}_2$ -Molekeln vor.

In einigen Fällen kann man die Umwandlung der bindungsisomeren Substanzen auch durch die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln erzwingen. So gelingt es durch den Einfluß polarer Lösungsmittel, eine Reihe von Molekülsubstanzen, die in reiner Form nur wenig Neigung zur Aufspaltung in Ionen zeigen, in heteropolare Formen zu überführen. Ein Beispiel ist das Antimon(V)-chlorid, das in allen drei Aggregatzuständen aus Molekeln aufgebaut ist. Mit Acetonitril bildet sich eine Anlagerungsverbindung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , die bei weiterer Zugabe des Lösungsmittels in einer Gleichgewichtsreaktion Komplexe bildet:



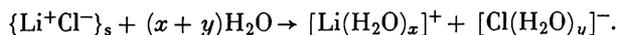
Derartige Reaktionen werden als bindungsisomere Gleichgewichte bezeichnet. Die Gleichgewichtslage ist stark von der Art des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur abhängig.

### 4.3. Abbau und Aufbau von Ionengittern

#### 4.3.1. Der Lösungsvorgang

Beim Lösen eines Salzes wird ein Ionengitter unter der Einwirkung eines polaren Lösungsmittels abgebaut. Dabei lagern sich die Dipolmolekeln mit ihrem entsprechenden Pol an die Kationen und Anionen der Kristalloberfläche an. Dadurch erfolgt eine Ablösung der äußeren Ionen. Das Lösungsmittel dringt tiefer ein und umhüllt die Ionen. Dieser Vorgang der Anlagerung von Dipolmolekeln (Solvatation) ist eine Komplexbildungsreaktion. Die Zahl der gebundenen Solvatmolekeln ist variabel und hängt von verschiedenen Faktoren ab.

Die Auflösung des Lithiumchlorids in Wasser können wir folgendermaßen formulieren:



Beim Lösen eines Salzes können sich auch andere Reaktionsarten, wie Protolysen oder Redoxvorgänge, abspielen ( $\text{BaCO}_3 + \text{Säure}$ ,  $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Beurteilung der Frage, ob ein gegebener Stoff sich in einem bestimmten Lösungsmittel löst, kann exakt nur durch eine thermodynamische Betrachtung entschieden werden. Wenn man konstante Temperatur und konstanten Druck voraussetzt, ist die Änderung der freien Enthalpie entscheidend, die gemäß der Beziehung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  alle Enthalpieeffekte (Lösen und Knüpfen von Bindungen) und Entropieeffekte (Veränderung im Ordnungszustand) berücksichtigt.

Die Enthalpieänderung kann als Lösungswärme experimentell ermittelt werden. Sie ist die Differenz von Hydratationsenergie und Gitterenergie. Wasserfreie Salze zeigen häufig eine positive Lösungswärme, während die entsprechenden Hydrate, die auch im kristallisierten Zustand eine Solvathülle besitzen, sich meist unter Abkühlung des Systems lösen. Das läßt sich an folgendem Beispiel gut beobachten:

*Versuch 5:* Lösungswärme von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

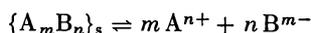
Zwei 20-ml-Meßzylinder werden mit je 10 ml Wasser gefüllt, dessen Temperatur gemessen wird. Es werden gleiche Molmengen des wasserfreien  $\text{CaCl}_2$  (beispielsweise 5 g) und von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (entsprechende Menge berechnen!) möglichst rasch in den beiden Meßzylindern gelöst und die Temperatur- und Volumenänderung der Lösungen beobachtet. Wie lassen sich die Unterschiede erklären?

In den meisten Fällen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, da einmal durch die verstärkte Zufuhr von Wärmeenergie die Gitterenergie einer größeren Menge des kristallisierten Stoffes überwunden werden kann und ferner der Entropieeffekt gemäß der Größe  $-T\Delta S$  stark mit der Temperatur zunimmt. Wenn allerdings durch Temperaturerhöhung die relativ schwache Dipolbindung der Solvatmolekeln an die Gitterbausteine gelockert wird, kann auch umgekehrt die Löslichkeit abnehmen, da die stabilisierende Wirkung der Solvathülle verringert wird.

Die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges hängt darüber hinaus noch von anderen Faktoren wie Verteilungsgrad, Rührgeschwindigkeit ab.

Bleibt beim Auflösen eines Salzes ein Rückstand als unlöslicher Bodenkörper zurück, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Lösung ein. Dieses Gleichgewicht ist dynamisch, d. h., es erfolgt ein ständiger Austausch der Ionen des Kristallgitters und der in Lösung befindlichen Ionen. Man kann dies mit Hilfe radioaktiver Nuklide exakt nachweisen.

In einer gesättigten Lösung, in der als feste Phase ein Salz der Zusammensetzung  $A_m B_n$  vorliegt, liefert die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das heterogene Gleichgewicht



folgende Beziehung:

$$a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = K_L. \quad (8)$$

Hierin bedeuten  $a_{A^{n+}}$  und  $a_{B^{m-}}$  die Aktivitäten des  $m$ -fach geladenen Kations bzw.  $n$ -fach geladenen Anions.  $K_L$  ist das thermodynamische Löslichkeitsprodukt, welches für jedes System eine charakteristische Konstante darstellt, die nur von der Temperatur abhängt (s. Tabelle D.8.). Die Aktivität des Bodenkörpers tritt in Gleichung (8) nicht in Erscheinung, da ihr Wert wie bei allen reinen kondensierten Phasen den Wert eins besitzt. Doch ist stets zu beachten, daß die Beziehung nur dann gültig ist, wenn die feste Phase existiert.

Ist das Produkt der Ionenaktivitäten in der Lösung kleiner als  $K_L$ , so löst sich ein weiterer Teil des Bodenkörpers, bis die Gleichgewichtsaktivitäten erreicht sind. Ist dagegen das Produkt der Ionenaktivitäten größer als  $K_L$  (Zustand der übersättigten Lösung), bildet sich so lange Bodenkörper, bis der Gleichgewichtszustand des Systems erreicht ist.

Tabelle D.8.  
 $pK_L$ -Werte der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher  
 anorganischer Verbindungen bei 25 °C<sup>1)</sup>

		$pK_L$			$pK_L$
Bromide	AgBr	12,4	Jodide	AgJ	16,0
	CuBr	7,4		CuJ	11,3
Carbonate	BaCO <sub>3</sub>	8,5	Oxalate	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,1
	CaCO <sub>3</sub> (Calcit)	8,3		MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,1
	CdCO <sub>3</sub>	13,6	Phosphate	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	19,9
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,4		MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	12,6
	SrCO <sub>3</sub>	9,5		Sulfate	BaSO <sub>4</sub>
Chloride	AgCl	9,96	CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O		4,6
	CuCl	6	PbSO <sub>4</sub>		8,0
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17,5	SrSO <sub>4</sub>		6,6
	PbCl <sub>2</sub>	4,8	Sulfide	Ag <sub>2</sub> S	49
	Chromate	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		11,7	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
BaCrO <sub>4</sub>		9,7		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	96
PbCrO <sub>4</sub>		13,8		CdS	27
Fluoride		CaF <sub>2</sub>		10,5	CoS
	MgF <sub>2</sub>	8,2		CuS	41
	Hydroxide	Al(OH) <sub>3</sub>		32,7	HgS
Ca(OH) <sub>2</sub>		5,1		MnS	15
Cr(OH) <sub>3</sub>		30,2		NiS	24
Fe(OH) <sub>2</sub>		16,0		PbS	28
Fe(OH) <sub>3</sub>		37,4	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	93	
Mg(OH) <sub>2</sub>		10,9	SnS	28	
			*SnS <sub>2</sub>	70	
		ZnS	25		

<sup>1)</sup> Wegen der Abweichungen in der Literatur handelt es sich bei den Angaben teilweise um Richtwerte.

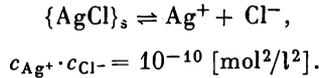
In verdünnten Lösungen kann man in erster Näherung die Aktivitäten durch die molaren Konzentrationen und das thermodynamische Löslichkeitsprodukt durch das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt ersetzen:

$$c_{A^{n+}}^m \cdot c_{B^{m-}}^n = K_L^c. \quad (9)$$

Die vereinfachte Beziehung (9) gestattet näherungsweise, die molare Löslichkeit des Salzes in einer gesättigten Lösung zu berechnen. Darunter versteht man die Bruttokonzentration des gelösten Stoffs, unabhängig davon, in welcher Form die gelösten Teilchen vorliegen. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Löslichkeit und  $K_L^c$  besteht allerdings nur dann, wenn die Ionen an keinem anderen Gleichgewicht teilnehmen. In diesem Fall gilt für die molare Löslichkeit des Salzes  $A_mB_n$

$$C_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_L^c}{m^m \cdot n^n}}. \quad (10)$$

Der allgemeine Fall soll an einem Beispiel erläutert werden. Wir wollen die molare Konzentration der Silber-Ionen in einer gesättigten Silberchlorid- bzw. Silberchromatlösung berechnen. Die Löslichkeitsprodukte betragen bei 25 °C für AgCl:  $K_L = 1 \cdot 10^{-10}$  [mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>] und für Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:  $K_L = 2 \cdot 10^{-12}$  [mol<sup>3</sup>/l<sup>3</sup>]. Der Vergleich der absoluten Werte darf nicht zu der Annahme verleiten, daß die Löslichkeit des Silberchromats geringer ist als die des Silberchlorids. Dieser Schluß ist nicht zulässig, da die Löslichkeitsprodukte verschiedene Dimensionen besitzen. Für das AgCl-Gleichgewicht gilt:

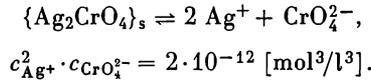


Da beide Ionensorten in der gesättigten Lösung in gleicher Konzentration vorliegen, gilt:  $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-}$ .

Daraus folgt:

$$c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ [mol/l]}.$$

Entsprechend gilt für Silberchromat:



Laut Reaktionsgleichung ist die Konzentration der Silber-Ionen doppelt so groß wie die Chromatkonzentration. Also gilt:  $c_{\text{Ag}^+} = 2 c_{\text{CrO}_4^{2-}}$ . Damit ergibt sich:

$$c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \frac{1}{2} c_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot 10^{-12} \quad \text{und} \quad c_{\text{Ag}^+} = \sqrt[3]{4 \cdot 10^{-12}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/l]}.$$

Die Konzentration an Silber-Ionen ist also in diesem System größer als im Sättigungsgleichgewicht von AgCl.

Die Anwendung der Formel (10) führt zum gleichen Ergebnis. Im Fall von Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ist die Bruttokonzentration des Salzes gleich der Konzentration der CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen:

$$C_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = c_{\text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 1}} = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/l]}.$$

Daraus folgt für  $c_{\text{Ag}^+} = 2 c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$  [mol/l].

Das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt  $K_L^c$  ist genau genommen keine Konstante, sondern hängt von den Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  der Ionen ab, die von der Ionenstärke der gesamten Elektrolytlösung bestimmt werden. Der Zusammenhang ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$K_L^c = K_L \cdot \frac{1}{f_{\text{A}^{n+}}^m \cdot f_{\text{B}^{m-}}^n}. \quad (11)$$

Für den Aktivitätskoeffizienten der Ionensorte  $i$  folgt aus der DEBYE-HÜCKEL'schen Theorie für wäßrige Systeme bei 20 °C bis etwa zu Ionenstärken von  $I = 0,1$ :

$$\lg f_i = - \frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (12)$$

( $z_i$  = Ladung der Ionensorte  $i$ ).

Die Ionenstärke errechnet sich dabei nach:

$$I = 0,5 \cdot \sum z_i^2 c_i. \quad (13)$$

In Tabelle D.9. sind die nach (12) berechneten Aktivitätskoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle D.9.  
Aktivitätskoeffizienten von Ionen in  
wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit von der  
Ionenstärke  $I$  und von der Ionenladung  $z_i$

$I$	$z_i = 1$	$z_i = 2$	$z_i = 3$
0,001	0,97	0,87	0,73
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,40
0,05	0,81	0,43	0,15
0,1	0,76	0,33	0,1

Bei der genauen Berechnung der Löslichkeit von Salzen müssen die hier beschriebenen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden. Ganz allgemein nehmen die Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Ionenstärke ab. Die Löslichkeit steigt deshalb mit zunehmender Fremdionenkonzentration und ist außerdem stark von der Ladung der Fremdionen abhängig.

Selbst bei geringen Ionenstärken (0,001) kann dieser sog. Neutralsalzeffekt sich merklich auswirken. Bei einem aus zweiwertigen Ionen bestehenden Salz wie  $\text{BaSO}_4$  kann die Löslichkeit bei Ionenstärken von 0,1 auf das Dreifache steigen. Bei einwertigen Salzen ist die Erhöhung der Löslichkeit allerdings bei gleicher Ionenstärke geringer, wie folgendes Beispiel zeigt:

Wir geben zu einer gesättigten  $\text{AgCl}$ -Lösung, die das feste Salz als Bodenkörper enthält, eine 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ -Lösung. Die Ionenstärke läßt sich dann nach Formel (13) wie folgt berechnen:  $I = 0,5(1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = 0,1$ . Auf Grund der geringen Konzentration der  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen ( $= 10^{-5}$  [mol/l]) ist der Beitrag dieser Ionen zur Ionenstärke zu vernachlässigen. Die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sind nach Tabelle D.9.  $f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,76$ .

Hiermit erhalten wir nach (11) für den  $K_L^\ominus$ -Wert bei der vorliegenden Ionenstärke:

$$K_L^\ominus = \frac{K_L}{f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}} = \frac{10^{-10}}{0,76^2} = 1,73 \cdot 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{l}^2].$$

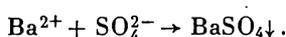
Für die Löslichkeit von AgCl ergibt sich dann:

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K_L^c} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/l]}.$$

Durch den Zusatz der Fremdionen ist also die Löslichkeit des Silberchlorids um rund 30% vergrößert worden.

### 4.3.2. Der Fällungsvorgang

Aus einer Ionenlösung fällt ein schwerlösliches Salz aus, wenn das Produkt der Ionenaktivitäten das Löslichkeitsprodukt überschreitet. Für die BaSO<sub>4</sub>-Fällung lautet die entsprechende Ionengleichung:



Es handelt sich in diesem Fall um die Umkehrung des Lösungsvorganges, und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt den Ausdruck:

$$K_F = \frac{1}{a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{1}{K_L} \quad \text{bzw.} \quad pK_F = -pK_L. \quad (14)$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist danach der reziproke Wert des Löslichkeitsproduktes. Die pK-Werte von Fällungs- und Lösungsreaktion unterscheiden sich also nur im Vorzeichen.

Die Beeinflussung der Fällung durch gleich- oder fremdionige Zusätze und die Kinetik der Bildung des Salzkristalles werden in Abschnitt G.I.4.4. näher beschrieben. Diese Faktoren sind bei der quantitativen Analyse von großer Bedeutung.

Wir wollen im folgenden die Wirkung des gleichionigen Zusatzes am Beispiel der Erdalkalisulfatfällung studieren, weil die hierbei auftretenden Effekte auch bei der qualitativen Analyse eine Rolle spielen.

#### *Versuch 6:*

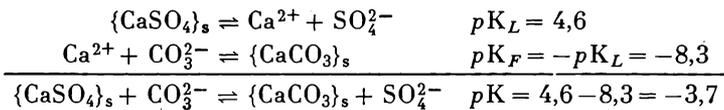
Zunächst werden gesättigte Lösungen von CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> und BaSO<sub>4</sub> hergestellt. Damit sich die Sättigungsgleichgewichte möglichst rasch einstellen, geht man zweckmäßig von frisch gefällten Niederschlägen aus. Dazu versetzt man beispielsweise je 1 ml einer 0,5 M BaCl<sub>2</sub>-, 0,5 M SrCl<sub>2</sub>- und 0,5 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung tropfenweise mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure. Die entstehenden Fällungen werden durch Zentrifugieren säurefrei gewaschen. Dann werden die reinen Sulfate in etwa 5 bis 10 ml Wasser aufgeschlämmt und die Suspensionen unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen trennt man die klaren gesättigten Lösungen durch Dekantieren, Zentrifugieren oder Filtrieren ab. Wie groß ist die molare Löslichkeit der Salze bei 25 °C?

Zu 0,5 ml der gesättigten Erdalkalisulfatlösungen werden 0,5 ml einer 0,5 M BaCl<sub>2</sub>-, 0,5 M SrCl<sub>2</sub>-, 0,5 M CaCl<sub>2</sub>- und 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung hinzugefügt.

Beobachte alle Reaktionen genau und formuliere sie als Ionengleichungen! Wie groß ist die Konzentration der Sulfat-Ionen in den einzelnen Systemen nach der Fällung? Bei der Rechnung sollen die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden.

Wir wollen uns weiter mit dem Vorgang der gekoppelten Salzlösung und Salzfällung beschäftigen. Hierunter versteht man die Umwandlung eines schwerlöslichen in ein noch schwerer lösliches Salz. Wird beispielsweise ein  $\text{CaSO}_4$ -Niederschlag mit einer Natriumcarbonatlösung behandelt, so erfolgt eine Umsetzung zum schwerer löslichen  $\text{CaCO}_3$ .

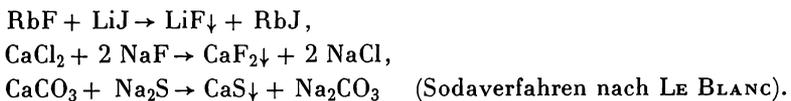
Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion läßt sich durch Zerlegung in die Teilvorgänge berechnen, wobei sich der  $pK$ -Wert der Gesamtreaktion als Summe der  $pK$ -Werte der Einzelreaktionen ergibt.



Die Gleichgewichtskonstante beträgt danach  $K = 10^{3,7} \approx 5000$ , d. h., das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Lösung beträgt:  $c_{\text{SO}_4^{2-}} : c_{\text{CO}_3^{2-}} = 5000:1$ . Die Umsetzung liegt also weit auf der Seite der Carbonatbildung.

Die Überführung schwerlöslicher Salze in Carbonate ist ganz allgemein von großer Bedeutung in der analytischen Chemie, weil die zu untersuchende Probe in der Form leicht weiter verarbeitet werden kann (s. Sodaauszug F.2.1.5.1.). Der Effekt läßt sich verstärken, wenn die Verdrängungsreaktion in einer Carbonatschmelze vorgenommen wird. Während sich  $\text{BaSO}_4$  ( $pK_L = 10,0$ ) durch Sodaauslösung nur teilweise zum löslicheren  $\text{BaCO}_3$  ( $pK_L = 8,5$ ) umwandelt, gelingt hier die quantitative Umsetzung. Eine Berechnung des Gleichgewichtes auf Grund der  $pK$ -Werte ist hier nicht möglich, da sich diese auf wäßrige Systeme beziehen.

Die Richtung doppelter Umsetzungen von Salzen in Lösungssystemen kann auch aus Betrachtungen der Gitterenergie abgeschätzt werden. Danach bilden in einem System mit zwei Ionenpaaren zunächst die Ionen mit dem höchsten Ionenpotential das stabilste Salzgitter. Das Ionenpotential ist der Quotient von Ladung und Ionenradius und damit ein Maß der Ladungskonzentration. Die Ionen mit dem niedrigeren Ionenpotential bleiben meist zunächst in Lösung und ergeben erst beim Einengen des Lösungsmittels eine stabile kristalline Phase. Beispiele für diesen Reaktionstyp:



## 4.4. Säure-Base-Reaktionen

### 4.4.1. Die Grundlagen der BRÖNSTEDSchen Säure-Base-Theorie

#### 4.4.1.1. Die Grenzen der klassischen Säure-Base-Theorie

Nach der klassischen Definition von ARRHENIUS (1887) werden als Säuren bzw. Basen alle diejenigen Stoffe bezeichnet, die in wäßriger Lösung unter Bildung von Wasserstoff-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen dissoziieren. Diese Begriffsbestim-

mung war ein großer Fortschritt gegenüber den empirischen Kriterien, die bis zu dieser Zeit vorwiegend zur Bestimmung der Säure-Base-Eigenschaften verwendet wurden. Nach dieser Theorie wird die charakteristische Neutralisationsreaktion zwischen Säuren und Basen, die zur Aufhebung der typischen Eigenschaften der beiden Stoffkomponenten führt, durch den Zusammentritt zu undissoziiertem Wasser verursacht. Beim Einengen der Lösung bildet sich aus den Kationen der Base und den Anionen der Säure das undissoziierte Salz. Die Theorie erklärt auch die elektrische Leitfähigkeit, die gefundenen Werte für die Gefrierpunktserniedrungen und die osmotischen Effekte der entstehenden Elektrolytlösungen.

In der Folgezeit erwies sich die Theorie aber hauptsächlich aus folgenden Gründen als unzureichend:

1. Die Annahme von freien Protonen in wäßrigen Lösungen, wie sie die Dissoziationstheorie fordert, ist nicht gerechtfertigt. Der enorm kleine effektive Radius dieses Teilchens ( $10^{-13}$  cm) führt zu einem außergewöhnlich hohen Ionenpotential und zu starker Bindung an andere Teilchen, z. B. an Molekeln des Lösungsmittels.
2. Die Theorie gestattet nicht die Erweiterung der Säure-Base-Definition für das wichtige und ausgedehnte Gebiet der nichtwäßrigen Lösungsmittel.

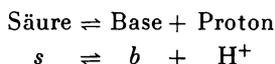
#### 4.4.1.2. Der BRÖNSTEDSche Säure-Base-Begriff

Im Jahre 1923 wurde unabhängig voneinander von I. N. BRÖNSTED<sup>1)</sup> in Dänemark und T. LOWRY<sup>2)</sup> in England eine umfassendere Definition für Säuren und Basen vorgeschlagen:

Säuren sind Stoffe, die Protonen abgeben können,

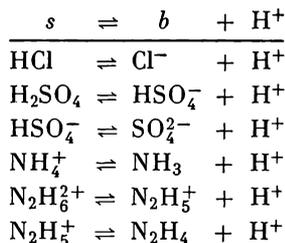
Basen sind Stoffe, die Protonen aufnehmen können.

Säuren und Basen stehen dabei gemäß folgender postulierter Grundreaktion in einem funktionalen Zusammenhang:



Der Protonenübergang ist reversibel. Deshalb läßt sich jeder Säure eine Base zuordnen, die durch Abgabe eines Protons aus ihr entsteht. Säure und Base des gleichen Protolytsystems werden als korrespondierendes Säure-Base-Paar bezeichnet.

*Beispiele:*



1) BRÖNSTED, I. N., Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 718 (1923).

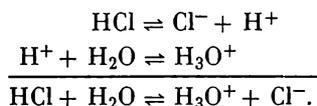
2) LOWRY, T., Chem. and Ind. 42, 43 (1923).

Der BRÖNSTEDSche Säurebegriff umfaßt nicht nur neutrale Molekeln wie HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sondern auch geladene Teilchen wie HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Demgemäß können wir zwischen Neutralsäuren (Molekülsäuren), Kationsäuren und Anionsäuren unterscheiden. Entsprechendes gilt auch für Basen. Das Hydrazinium (1+)-Ion (=N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) ist zum Beispiel im protolytischen Gleichgewicht mit dem Hydrazinium-(2+)-Ion (=N<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>2+</sup>) eine Kationbase. Ferner gibt es Teilchen, wie HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, die sich sowohl als Säure wie auch als Base verhalten können. Man nennt sie Ampholyte.

#### 4.4.1.3. Das Grundprinzip der Protolysereaktionen

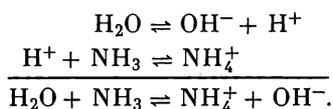
Die nach Gleichung (14) formulierte Reaktion hat nur hypothetischen Charakter. Da freie Protonen in chemischen Systemen nicht existieren können, vollziehen sich Säure-Base-Reaktionen nur zwischen zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren. Betrachten wir diesen Vorgang an einigen Beispielen.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung die Bildung von Salzsäure. Dabei wird ein Proton der HCl-Molekel auf eine Wassermolekel übertragen. Die Gesamtreaktion setzt sich folgendermaßen zusammen:



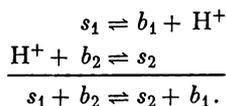
In diesem Fall wirkt H<sub>2</sub>O als Protonenacceptor (Base). Die exotherme Reaktion wird durch die Protonenanlagerung und durch die Hydratisierung der entstehenden Hydronium-Kationen und Chlorid-Ionen bewirkt.

Entsprechend gilt für die Reaktion von Ammoniak mit Wasser:

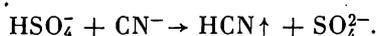


Hier wirkt H<sub>2</sub>O als Protonendonator (Säure). Auch diese Reaktion verläuft stark exotherm.

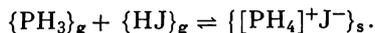
Der protolytische Vorgang zwischen zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren läßt sich folgendermaßen formulieren:



Dieses Schema gilt allgemein für alle protolytischen Reaktionen. Dabei können außer Wassermolekeln auch andere Teilchen als Protonendonatoren bzw. Protonenacceptoren wirken. Ein Beispiel ist die Reaktion beim Verreiben eines Alkalicyanids mit KHSO<sub>4</sub>:

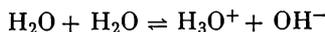


Protonenübertragungen erfolgen auch zwischen Säure- und Basemolekeln im gasförmigen Zustand, wie die Bildung des salzartigen Phosphoniumjodids zeigt:



#### 4.4.1.4. Die Autoprotolyse des Wassers

Die amphotere Eigenschaft des Wassers hat zur Folge, daß in reinem Wasser gemäß der Reaktionsgleichung



in geringem Ausmaß eine protolytische Reaktion abläuft. Derartige Protonenübertragungen zwischen Teilchen der gleichen Art werden als Autoprotolyse oder als Säure-Base-Disproportionierung bezeichnet. Die Existenz von Ionen läßt sich an der geringen Eigenleitfähigkeit des Wassers nachweisen ( $4,41 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $18^\circ\text{C}$ ). In reinem Wasser ist die Konzentration der beiden Ionensorten gleich.

Die spezielle Gleichgewichtskonstante für diese protolytische Reaktion ist das Ionenprodukt des Wassers (s. C.II.6.3.10.)

$$K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}. \quad (15)$$

Man kann sie auch als Autoprotolysekonstante des Wassers bezeichnen. Bei  $22^\circ\text{C}$  besitzt sie den Wert  $1,00 \cdot 10^{-14}$ .  $K_W$  ist stark temperaturabhängig.

In der Aktivitätenschreibweise gilt die Gleichung für alle wäßrigen Systeme, auch wenn sich darin noch andere Protolyte befinden. Die Aktivitätskoeffizienten werden auch in diesem Fall durch die Ionenstärke bestimmt. Ionenstärken  $I > 10^{-3}$  wirken sich schon merklich auf die  $p\text{H}$ -Werte aus und müssen deshalb unbedingt berücksichtigt werden, wenn die berechneten Werte mit den potentiometrisch ermittelten übereinstimmen sollen.

In reinem Wasser und in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen können wiederum die Aktivitäten durch die molaren Konzentrationen ersetzt werden. Es gilt dann:

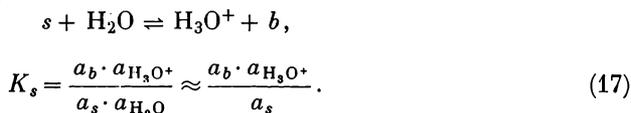
$$K_W^c = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} [\text{mol}^2/\text{l}^2]. \quad (16)$$

In dieser Form wird das Ionenprodukt meist auch zur Abschätzung von  $p\text{H}$ -Werten bei höheren Ionenstärken angewendet.

#### 4.4.1.5. Die Stärke der Säuren und Basen in wäßrigen Systemen

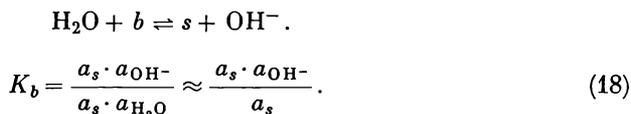
Die verschiedenen Säuren und Basen protolysieren in Wasser in verschiedenem Ausmaß. Starke Protolyte führen nahezu zur vollständigen Umsetzung mit dem Lösungsmittel. Bei schwachen Protolyten reagiert nur ein Bruchteil, so daß der Ausgangsstoff im Gleichgewichtsgemisch zum Teil unverändert vorliegt. So sind beispielsweise in einer Salzsäurelösung praktisch alle  $\text{HCl}$ -Molekeln in hydratisierte  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aufgespalten. In einer 1 M Essigsäure liegt dagegen nur rund 1% der Ausgangskonzentration in Form von Acetat-Ionen und Hydroxonium-Ionen vor; der überwiegende Teil der Essigsäuremolekeln befindet sich unverändert in der wäßrigen Lösung. Exakte Maßzahlen für die Stärke einer Säure oder Base sind die Gleichgewichtskonstanten, die man bei Anwendung des

Massenwirkungsgesetzes auf die protolytischen Gleichgewichte erhält. Für die Protolyse einer Säure gilt:



$K_s$  heißt Säurekonstante. Den Näherungsausdruck erhält man dadurch, daß die Aktivität des Wassers in verdünnten Lösungen den Wert 1 besitzt.

Entsprechend gilt für die Protolyse einer Base:



$K_b$  heißt Basenkonstante.

Zur Rechenerleichterung werden anstelle der  $K_s$ - und  $K_b$ -Werte häufig die negativen dekadischen Logarithmen angegeben. Die  $pK$ -Werte der wichtigsten Säuren sind in Tabelle D.10. zusammengestellt.

Nach der Größe der  $pK$ -Werte kann man die Stärke der Protolyte in wäßrigen Systemen in folgende Untergruppen einteilen:

- |                  |                                      |
|------------------|--------------------------------------|
| 1. sehr starke   | Säuren und Basen: $pK < 0$           |
| 2. starke        | Säuren und Basen: $pK = 0$ bis 4,5   |
| 3. mittelstarke  | Säuren und Basen: $pK = 4,5$ bis 9,0 |
| 4. schwache      | Säuren und Basen: $pK = 9,0$ bis 14  |
| 5. sehr schwache | Säuren und Basen: $pK > 14$ .        |

Zwischen der Säure- und Basekonstante eines korrespondierenden Säure-Base-Paares besteht im wäßrigen System ein gesetzmäßiger Zusammenhang. Wenn man die Gleichungen (17) und (18) miteinander multipliziert, so folgt:

$$K_s \cdot K_b = \frac{a_b \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_s} \cdot \frac{a_s \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_b} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

$$K_s \cdot K_b = K_W. \quad (19)$$

Oder in der Schreibweise der  $pK$ -Werte:

$$pK_s + pK_b = pK_W = 14 \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}. \quad (20)$$

Auf Grund dieser Beziehung kann man bei bekanntem  $pK$ -Wert einer Säure oder Base den  $pK$ -Wert der entsprechenden korrespondierenden Base oder Säure sofort angeben. Auf den  $pK_b$ -Wert des Ammoniaks (= 9,25) folgt z. B. unmittelbar der  $pK_s$ -Wert des Ammonium-Kations (= 4,75). Man erkennt ferner, daß die Stärke einer Säure umgekehrt proportional der Stärke der korrespondierenden Base ist. Der sehr starken Perchlorsäure entspricht z. B. die sehr schwache Base  $\text{ClO}_4^-$ . Im mittleren Bereich der mittelstarken Protolyte besitzen die  $pK$ -Werte der korrespondierenden Säure und Base etwa die gleichen Werte, d. h., die Protolysereaktionen sind in beiden Richtungen annähernd gleich begünstigt.

Tabelle D.10.

Anordnung von korrespondierenden Säure-Base-Paaren  
nach der Stärke der Säuren und Basen

	$pK_s$	Säuren	Basen	$pK_b$
sehr stark	$\sim -10$	$\text{HClO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	$\sim 24$
	$\sim -10$	HJ	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{J}^-$	$\sim 24$
	$\sim -9$	HBr	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$\sim 23$
	$\sim -7$	HCl	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\sim 21$
	$\sim -3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	$\sim 17$
	$-1,74$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	15,74
	$-1,32$	$\text{HNO}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	15,32
$\sim 0$	$\text{HClO}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$	$\sim 14$	
stark	1,42	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	12,58
	1,92	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	12,08
	1,92	$\text{HSO}_4^-$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	12,08
	1,96	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	12,04
	2,0	$\text{HClO}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	12,0
	2,22	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	11,78
	2,32	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	11,68
	3,14	HF	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	10,86
	3,35	$\text{HNO}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	10,65
mittelstark	4,75	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	9,25
	4,85	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	9,15
	6,52	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	7,48
	6,92	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	7,08
	7,12	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	6,88
	7,25	HClO	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	6,75
schwach	9,24	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	4,76
	9,25	$\text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	4,75
	9,40	HCN	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	4,60
	9,5	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	4,5
	10,4	$\text{HCO}_3^-$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	3,6
	11,62	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	3,38
	12,32	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	1,68
sehr schwach	15,74	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$-1,74$
	$\sim 23$	$\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$	$\sim -9$
	24	$\text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$	$\sim -10$
	34	$\text{CH}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3^-$	$\sim -20$
	38,6	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}^-$	$-24,6$



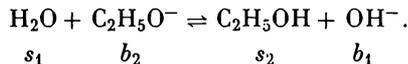
Die entsprechenden  $pK$ -Werte betragen:  $pK_s = 6,92$  und  $pK_b = 7,08$ .

Aus der thermodynamischen Betrachtung folgt für alle protolytischen Reaktionen der wichtige Satz:

*Die stärkste Säure und Base eines Protolytsystems setzt sich zur schwächsten korrespondierenden Base und Säure um.*

Diese Gesetzmäßigkeit kann man an allen angeführten Reaktionen bestätigt finden.

Ein weiteres Beispiel sei bei der Reaktion von Natriumäthylat mit Wasser betrachtet:

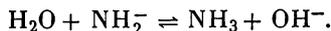


In diesem System ist  $\text{H}_2\text{O}$  eine stärkere Säure als Äthanol und das Äthoxid-Anion eine stärkere Base als das Hydroxid-Ion. Infolgedessen liegt das Protolysegleichgewicht stark auf der rechten Seite.

Das Gesetz erklärt auch den nivellierenden Effekt (leveling effect), den das Wasser auf alle Säuren ausübt, die stärker als das Hydronium-Ion sind. Die Protolyse führt in diesem Fall zu einem vollständigen Umsatz unter Bildung der schwächeren Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  und der entsprechenden schwachen Anionbase. Wäßrige Lösungen von  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  usw. zeigen deshalb das gleiche saure Verhalten, da sie alle die gleiche Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  enthalten.

Das amphotere Lösungsmittel Wasser übt auch einen nivellierenden Effekt auf starke Basen aus. Deshalb können in wäßrigen Lösungen keine stärkeren Basen als das Hydroxid-Ion existieren. Nach der BRÖNSTEDSchen Konzeption ist das feste  $\text{NaOH}$  keine Base, sondern ein Salz, dessen Ionengitter aus  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen besteht. Erst beim Lösen in Wasser entstehen freie  $\text{OH}^-$ -Ionen, die als stark basische Teilchen das große Bestreben zur Protonenaufnahme besitzen und dabei die schwache Säure  $\text{H}_2\text{O}$  bilden. Stärkere Basen als das  $\text{OH}^-$ -Ion sind Teilchen, deren korrespondierende Säure noch schwächer als das Wasser ist. Derartige sehr schwache Säuren sind beispielsweise  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$ . Die entsprechenden Basen sind das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  und das  $\text{H}^-$ -Ion.

Bei dem Umsatz von  $\text{NaNH}_2$  mit Wasser erfolgt deshalb gleichzeitig mit dem Abbau des Ionengitters die Protolyse des Amid-Ions gemäß:



Die Reaktion erfolgt sehr heftig, und der größte Teil des Ammoniaks entweicht gasförmig. Die entstehende Lösung enthält neben wenig gelöstem  $\text{NH}_3$  praktisch nur  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Auch hier wird also die Basizität auf das Niveau der Hydroxid-Ionen reduziert.

Ebenso wie die Dissoziation eines Salzes durch den Dissoziationsgrad beschrieben wird, kann man das Ausmaß der Protolyse durch den Protolysegrad ausdrücken. Unter dem Protolysegrad einer Säure  $\alpha_s$  versteht man dabei den Bruchteil der Bruttokonzentration  $C_0$  der Säure, der durch Reaktion mit Wasser in die korrespondierende Base übergegangen ist:

$$\alpha_s = \frac{c_b}{C_0}. \quad (21)$$

Die Bruttokonzentration ist die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen von gebildeter Base und unveränderter Säure:

$$C_0 = c_b + c_s. \quad (22)$$

Danach läßt sich der Protolysegrad der Säure auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\alpha_s = \frac{C_0 - c_s}{C_0}. \quad (23)$$

Entsprechend gilt für den Protolysegrad der Base:

$$\alpha_b = \frac{C_0 - c_b}{C_0}. \quad (24)$$

Bei starken Säuren ist  $c_b = C_0$ , da vollständige Protolyse eintritt; d. h.  $\alpha_s = 1$ . Bei schwachen Säuren ist dagegen  $c_b < C_0$ , so daß für  $\alpha_s < 1$  folgt.

Der Protolysegrad schwacher Protolyte ist von der Bruttokonzentration abhängig und wird durch das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz beschrieben.

$$\frac{\alpha_s^2 \cdot C_0}{1 - \alpha_s} = K_s \quad \text{bzw.} \quad \frac{\alpha_b^2 \cdot C_0}{1 - \alpha_b} = K_b. \quad (25)$$

Da  $K_s$  bzw.  $K_b$  einen konstanten Wert besitzt, wächst mit abnehmender Bruttokonzentration der Protolysegrad und nimmt bei „unendlicher“ Verdünnung den Wert eins an. In stark verdünnten Lösungen sind deshalb auch alle schwachen Protolyte durch das Wasser nahezu vollständig protolysiert. Wegen der Abhängigkeit von der Verdünnung ist der Protolysegrad im Gegensatz zu den Säure- und Basekonstanten kein geeignetes Maß zum Vergleich von Säure- und Basestärken.

## 4.4.2. Spezielle protolytische Reaktionen

### 4.4.2.1. Reaktionen zwischen starken Säuren und Basen

Als Beispiel betrachten wir die Umsetzung zwischen Salzsäure und Natronlauge. Wie wir schon festgestellt haben, enthält die wäßrige Lösung jeder starken Säure die sauren Teilchen ausschließlich in Form von Hydronium-Ionen. In der Natronlauge befinden sich dagegen die stark basischen Hydroxid-Ionen, die beim Abbau des Ionengitters des festen Natriumhydroxids durch das Lösungsmittel Wasser in Freiheit gesetzt werden. Werden äquivalente Mengen der sauren und basischen Lösung vermischt, so treten auf Grund der geringen Autoprotolysekonstante des Wassers die beiden Ionenarten nahezu vollständig zu undissoziiertem Wasser zusammen:



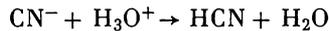
Die vorhandenen  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen sind an der Reaktion nicht beteiligt. Es entsteht eine neutrale Salzlösung mit einer geringen, gleichgroßen Konzentration an Hydronium- und Hydroxid-Ionen:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} [\text{mol/l}] \quad \text{bei } 25^\circ \text{C}.$$

Bei allen Neutralisationsreaktionen starker Säuren und Basen in wäßrigen Systemen beträgt die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^0 = -13,7$  kcal/mol.

Das ist ebenfalls ein Beweis, daß unabhängig von dem speziellen Stoffpaar die gleiche Reaktion abläuft.

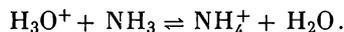
Etwas anders vollzieht sich die Reaktion zwischen starken Anionenbasen, wie  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$ , wenn sie mit stark sauren Lösungen versetzt werden. Beim Ansäuern einer Cyanidlösung entsteht durch Protolyse nach Gleichung



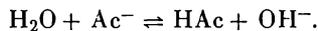
Cyanwasserstoff, der auf Grund seiner geringen Löslichkeit und hohen Flüchtigkeit aus dem System entweicht. Auch hier entsteht bei äquivalentem Umsatz eine annähernd neutrale Lösung. Ähnlich verhalten sich die anderen genannten Anionen.

#### 4.4.2.2. Reaktionen zwischen starken und mittelstarken bzw. schwachen Protolyten

Als Beispiel einer Reaktion zwischen einer starken Säure und einer mittelstarken Base wollen wir die Einwirkung einer HCl-Lösung auf eine  $\text{NH}_3$ -Lösung betrachten, die durch folgende Protolysegleichung beschrieben wird:

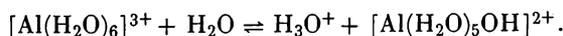


Die entstehende Ammoniumchloridlösung reagiert schwach sauer, da sie die Kationsäure  $\text{NH}_4^+$  enthält. Der pH-Wert einer 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beträgt 4,6. Ganz analog verläuft die Reaktion zwischen der relativ starken Base Acetat-Ion ( $\text{Ac}^-$ ) und der schwachen Säure  $\text{H}_2\text{O}$ :



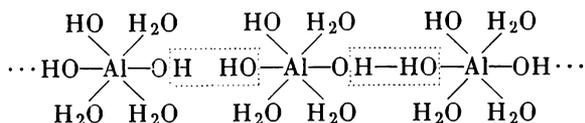
Die Umsetzung führt zu einem Gleichgewicht, in dem alle Teilchenarten in nachweisbarer Menge enthalten sind. Der pH-Wert einer 1 M NaAc-Lösung beträgt 9,4.

Nach der klassischen Säure-Base-Theorie wurde diese Reaktion als die Umkehrung einer Neutralisationsreaktion aufgefaßt, wobei das Salz unter der Einwirkung von Wasser teilweise zur Ausgangssäure und Ausgangsbasis zersetzt wird. Deshalb wurde hierfür der Ausdruck Hydrolyse geprägt. Im Rahmen der BRÖNSTEDSchen Theorie handelt es sich um die Protolyse einer Ionenbase, die nach den gleichen Gesetzen wie jede andere Protolyse verläuft. Ein besonderer Begriff ist deshalb für diesen Reaktionstyp entbehrlich. Die Bezeichnung Hydrolyse sollte nur dann angewendet werden, wenn durch die Wassermolekel eine Atombindung gespalten wird (s. S. 453). Als starke bis mittelstarke Kationsäuren reagieren mit Wasser auch die hydratisierten mehrwertigen Metallkationen. Die wäßrige Lösung von Aluminiumsalzen enthält beispielsweise das Hexaquo-Aluminium(III)-Ion  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Durch die hohe Kationenladung wird auf die Wasserstoffatome der Wassermolekeln der Hydrathülle eine abstoßende Kraft ausgeübt. Das führt zur Protonenübertragung auf die freien Wassermolekeln des Lösungsmittels unter Bildung von Hydronium-Ionen. Die erste Protolysestufe kann folgendermaßen geschrieben werden:



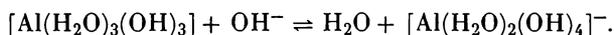
Bei dieser Reaktion bleibt die Koordinationszahl sechs des Kations erhalten. Durch Abspaltung weiterer Protonen können auch noch andere Komplexeilchen wie  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  usw. entstehen.

Die entstehenden Hydroxidgruppen am Zentralkation sind zur Kondensation befähigt. Das führt schrittweise zur Bildung vernetzter Substanzen, wie durch folgendes Schema dargestellt werden soll:



Wird die Zahl der kondensationsfähigen Hydroxidgruppen durch Zugabe schwacher Basen wie  $\text{NH}_3$  vergrößert, entstehen gelartige Hydroxidfällungen variabler Struktur, die beim Altern weiter kondensieren können.

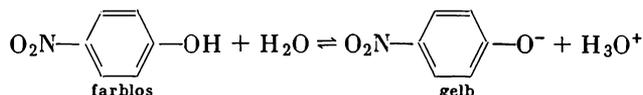
Der amphotere Charakter des Aluminiumhydroxids zeigt sich darin, daß bei Zugabe von Alkalihydroxidlösungen eine Auflösung unter Bildung von Hydroxokomplexen erfolgt. Dabei muß man annehmen, daß zunächst  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ -Bindungen hydrolytisch gespalten werden und sich gemischte Hydroxo-aquo-Komplexe des  $\text{Al}(\text{III})$  zurückbilden. Bei der folgenden Protolyse wirken  $\text{OH}^-$ -Ionen als Protonenacceptoren:



Im Prinzip sind alle hydratisierten Metallionen Aquosäuren. Allerdings zeigen die hydratisierten Alkali- und Erdalkali-Ionen praktisch keinen sauren Charakter, weil die betreffenden Metallionen großen Radius und geringe Ladung besitzen und deshalb aus den angelagerten Wassermolekeln keine Protonen abspalten können. Anders sind die Verhältnisse bei den kleinen und höher geladenen Ionen der Nebengruppenelemente: Das  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion mit einem  $pK_s$ -Wert von 2,2 gehört z. B. zur Gruppe der starken Säuren.

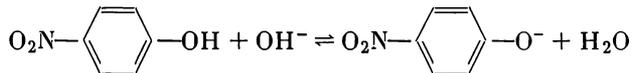
Auch die Reaktionen der Säure-Base-Indikatoren sind im allgemeinen Reaktionen zwischen mittelstarken bzw. schwachen und starken Protolyten. Die Indikatorfarbstoffe sind in der Regel organische Säuren oder Basen, die bei den reversiblen Protonenübertragungen ihre Farbe ändern. Das Prinzip sei am Beispiel des p-Nitrophenols erläutert.

Es handelt sich um eine mittelstarke Indikatorsäure ( $pK_s = 7,2$ ), die in wäßriger Lösung in folgender Weise protolytiert:



Die Molekülsäure ist farblos; ihr Anion ist dagegen auf Grund des stark veränderten Elektronenzustandes (Elektronendelokalisierung) intensiv gelb gefärbt. In der verdünnten 0,02 molaren Lösung liegen beide Formen des korrespondierenden Säure-Base-Paares nebeneinander vor. Die Anwesenheit des Anions läßt sich an der schwachen Gelbfärbung der Lösung erkennen. Bei Zugabe einiger Tropfen 2 M HCl wird die Anionenbase praktisch völlig in das farblose p-Nitro-

phenol überführt. Werden dagegen einige Tropfen 2 M NaOH hinzugefügt, so bewirken die  $\text{OH}^-$ -Ionen folgende protolytische Reaktion:



Durch Bildung des Nitrophenolat-Ions färbt sich die Lösung stark gelb.

Zur praktischen pH-Bestimmung einer Lösung verwendet man meist zweifarbige Indikatoren, welche in der Säure- und Baseform verschiedenfarbig sind. Als Umschlagspunkt eines Indikators wird der pH-Wert definiert, bei dem die Indikatorsäure  $s$  und die korrespondierende Indikatorbase  $b$  in gleicher Konzentration vorliegen. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes liefert für das Protolysegleichgewicht  $s + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons b + \text{H}_3\text{O}^+$  unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten folgende Näherungsformel für den pH-Wert:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c_b}{c_s}. \quad (26)$$

Für den Umschlagspunkt gilt wegen  $c_b = c_s$ :

$$\text{pH} = \text{p}K_s. \quad (27)$$

Der Säureexponent des Indikators gibt also den pH-Wert beim Farbumschlag des Indikators an. In der Praxis ändert sich die Farbe allerdings nicht sprunghaft an einem Punkt, sondern durchläuft innerhalb eines bestimmten pH-Bereiches eine Reihe von verschiedenen Farbtönungen, die durch das verschiedene Konzentrationsverhältnis der beiden Indikatorformen bestimmt werden. Das Umschlagsintervall beträgt in der Regel zwei pH-Einheiten. Durch Anwendung einer Reihe von Indikatoren, die sich in ihren  $\text{p}K_s$ -Werten unterscheiden, kann man innerhalb des gesamten Bereiches der pH-Skala den pH-Wert einer Lösung bestimmen.

Tabelle D.11.  
Umschlagsbereiche der wichtigsten pH-Indikatoren

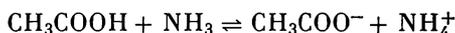
Farbindikator	Umschlagsbereich (pH-Wert)	Farbe	
		Indikator- säure	Indikator- base
Thymolblau	1,2— 2,8	rot	gelb
Dimethylgelb	2,9— 4,1	rot	gelb
Methylorange	3,1— 4,4	rot	orange
Methylrot	4,4— 6,2	rot	gelb
Bromthymolblau	6,2— 7,6	gelb	blau
Phenolphthaleïn	8,0— 9,8	farblos	rotviolett
Thymolphthaleïn	9,3—10,5	farblos	blau
Alizarin gelb R	10,0—12,1	hellgelb	braun

In Tabelle D.11. sind eine Reihe der häufig verwendeten Indikatoren aufgeführt. Um den ungefähren pH-Bereich zu ermitteln, benutzt man das Universal-

Indikatorpapier, welches Mischungen mehrerer Indikatoren für einen größeren pH-Bereich enthält. Die verfeinerte Bestimmung ist durch einzelne Papiersorten möglich, die nur in einem bestimmten pH-Bereich ansprechen. Hierdurch kann man den pH-Wert der zu untersuchenden Lösung bis auf etwa 0,5 Einheiten eingrenzen. Zur Prüfung entnimmt man der Lösung mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen und bringt ihn auf das Indikatorpapier. Sofort nach dem Tüpfeln beurteilt man die Färbung im Zentrum des Fleckes, da an den Rändern und nach dem Antrocknen verfälschte Farbtönungen auftreten können. Ferner muß man auch bedenken, daß Indikatoren als Protolyte in das Protolysegleichgewicht des untersuchten Systems eingreifen und zu pH-Änderungen führen können, besonders wenn ihre Konzentration zu hoch ist. Deshalb basieren alle exakten pH-Bestimmungen auf elektrochemischen Methoden.

#### 4.4.2.3. Reaktionen zwischen mittelstarken Protolyten

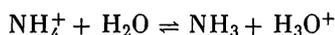
Reagieren eine mittelstarke Säure und Base miteinander, so erfolgt kein vollständiger Protonenaustausch zwischen beiden Komponenten. Wird z. B. zu einer Essigsäurelösung die äquivalente Menge Ammoniaklösung hinzugefügt, so führt die Protolyse gemäß



zu einem Gleichgewichtsgemisch, in dem rund 0,5% unveränderte Essigsäure- und Ammoniakmolekeln vorliegen. Der pH-Wert der entstehenden Ammoniumacetatlösung beträgt 7, weil beide Protolyte als Säure bzw. Base die gleiche Stärke besitzen.

#### 4.4.2.4. Pufferlösungen

Puffergemische sind Lösungen, die eine schwache oder mittelstarke Säure und ihre korrespondierende Base in einem bestimmten Mengenverhältnis enthalten. Diese Lösungen haben die außerordentlich wichtige Eigenschaft, gegen pH-Änderungen durch Zusatz kleiner Mengen von Säure oder Base und durch Verdünnung weitgehend unabhängig zu sein. Betrachten wir den Ammoniumsalzpuffer, der aus äquivalenten Mengen eines Ammoniumsalzes und einer Ammoniaklösung hergestellt wurde. Der Protonenaustausch mit dem Wasser nach den Gleichungen



wird durch die Anwesenheit des jeweils korrespondierenden Protolyten zurückgedrängt, so daß die schwache Säure  $\text{NH}_4^+$  und die schwache Base  $\text{NH}_3$  nahezu unverändert vorliegen. Gibt man in die Pufferlösung eine fremde starke Säure, so werden die Protonen auf die Pufferbase  $\text{NH}_3$  übertragen und auf diese Weise unwirksam gemacht. Entsprechend werden bei der Zugabe einer starken Base von der Puffersäure  $\text{NH}_4^+$  Protonen an diese geliefert. Auf diese Weise kann die in die Lösung gegebene Säure bzw. Base sich nicht mit Wassermolekeln unter Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen umsetzen. Die pH-Änderungen sind also nur gering, wenn die Menge an zugesetzter Säure oder Base nicht zu groß ist.

Der  $pH$ -Wert eines Puffergemisches wird im mittleren Bereich des Puffergebietes durch folgenden Näherungsausdruck beschrieben:

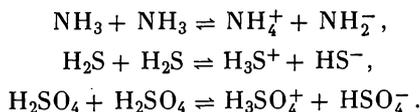
$$pH = pK_s + \lg \frac{C_b}{C_s}. \quad (28)$$

Hierin bedeuten  $pK_s$  Säureexponent der Puffersäure und  $C_b$  und  $C_s$  die Bruttokonzentration der Pufferbase bzw. Puffersäure. Im Falle des  $NH_4^+/NH_3$ -Puffers ist also für  $C_s$  die zugesetzte Molmenge des Ammoniumsalzes dividiert durch das Volumen der Lösung einzusetzen. Da im Konzentrationsquotienten die gleichen Volumina auftreten, kommt es bei  $pH$ -Berechnungen von Pufferlösungen allein auf das Molverhältnis von Pufferbase und Puffersäure an.

Die optimale Pufferwirkung besitzt eine Lösung, wenn Pufferbase und Puffersäure in äquivalenten Mengen vorhanden sind (Molverhältnis 1), denn sie ist dann gegen  $pH$ -Änderungen nach beiden Seiten gut abgesichert. Der  $pH$ -Wert derartiger Puffergemische ist gleich dem  $pK_s$ -Wert der Puffersäure. Aus dem  $pK_s$ -Wert der  $NH_4^+$ -Säure folgt deshalb für eine äquimolare Mischung von  $NH_4^+/NH_3$  der  $pH$ -Wert = 9,25. Weitere wichtige Puffergemische sind folgende korrespondierenden Säure-Base-Paare:  $HAc/Ac^-$  ( $pH = 4,7$ ),  $H_2PO_4^-/HPO_4^-$  ( $pH = 7,1$ ) und  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  ( $pH = 10,4$ ). Von großer Bedeutung ist auch die Pufferwirkung der im Blut enthaltenen Eiweißstoffe, die als schwache Ampholyte wirken und den  $pH$ -Wert innerhalb des schmalen Bereiches zwischen  $pH$  7,3 und 7,5 konstant halten.

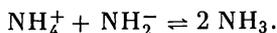
#### 4.4.2.5. Protolysereaktionen in nichtwäßrigen, protonenaktiven Lösungsmitteln

Wie Wasser können auch andere protonenaktive (= prototrope) Lösungsmittel durch autoprotolytische Reaktionen geladene Teilchen bilden. Auf Grund von Leitfähigkeitsuntersuchungen und durch Anwendung anderer physikalisch-chemischer Methoden hat man z. B. in flüssigem Ammoniak, in flüssigem Schwefelwasserstoff und in wasserfreier Schwefelsäure folgende Gleichgewichte nachgewiesen:



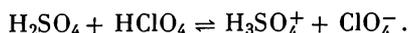
Entsprechend dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers bilden die protonierten Kationen die Säuren, die Anionen dagegen die Basen des Systems.

Ebenso wie im wäßrigen System entstehen beim Lösen von salzartigen Stoffen, die im Gitter eine Ionensorte des Lösungsmittels enthalten, saure oder basische Lösungen, weil dieses Ion dann im großen Überschuß vorliegt. Beispielsweise reagiert die Lösung von  $NH_4Cl$  in  $NH_3$  stark sauer, die Lösung des salzartigen Kaliumamids  $KNH_2$  dagegen stark basisch. Beim Vereinigen der Lösungen erfolgt durch Protonenaustausch zwischen dem  $NH_4^+$ - und  $NH_2^-$ -Ion die Rückbildung des Lösungsmittels:



Beim Abdampfen des Ammoniaks bleibt Kaliumchlorid zurück.

Besonders hoch ist die Autoprotolysekonstante der 100%igen Schwefelsäure:  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ . In diesem Lösungsmittel reagiert  $\text{HClO}_4$  als schwache Säure, dagegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als schwache Base:



An diesem Beispiel erkennt man deutlich, daß das Säure-Base-Verhalten keine absolute Stoffeigenschaft ist, sondern vom Reaktionspartner und den Eigenschaften des Lösungsmittelsystems abhängt. Es ist einer der wesentlichen Fortschritte der BRÖNSTEDSchen Theorie, daß sie den Absolutcharakter der Begriffe Neutralisation, Säure und Base aufgehoben und an dessen Stelle der Realität entsprechende relative Beziehungen gesetzt hat.

### 4.4.3. Erweiterungen der Säure-Base-Theorie

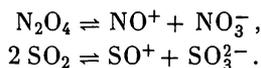
#### 4.4.3.1. Säure-Base-Verhalten durch Ionotropie

Von großer Bedeutung für die Weiterentwicklung des Säure-Base-Begriffes war die Entdeckung, daß sich Säure-Base-Reaktionen nicht nur auf den Protonenaustausch beschränken, sondern auch bei anderen Ionenaustauschreaktionen auftreten. Die entsprechenden theoretischen Vorstellungen wurden besonders von GUTMANN und LINDQUIST<sup>1)</sup> und von EBERT und KONOPIK<sup>2)</sup> entwickelt. Danach werden alle Ionenübertragungsvorgänge unter dem Namen Ionotropie zusammengefaßt. Wir haben zwischen kationenübertragenden und anionenübertragenden Lösungsmitteln zu unterscheiden. Als kationotrope Solvosysteme sind bisher nur die wasserstoffübertragenden Systeme bekannt, deren Reaktionsverhalten mit Hilfe der BRÖNSTEDSchen Anschauungen verstanden werden kann. Die Chemie in protonenfreien Lösungsmitteln wie  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{JCl}$  zeigt viele Analogien, die mit dem Austausch von Anionen wie  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{J}^-$  erklärt werden können. Diese Lösungsmittel gehören zur Klasse der anionotropen Solvosysteme.

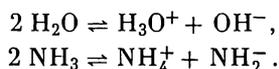
Die Säure-Base-Definition für ionotrope Systeme lautet: Säuren sind in kationotropen Solvosystemen Kationendonatoren, in anionotropen Solvosystemen sind es dagegen Anionenacceptoren. Dabei ist unter Kation bzw. Anion das übertragene Teilchen  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  usw. zu verstehen.

Die sehr allgemeinen Begriffe sollen an einigen Beispielen erläutert werden.

Zu den oxidotropen Lösungsmitteln gehören das  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{SO}_2$ . Die geringe Eigenleitfähigkeit dieser Lösungsmittel wird auf folgende Eigendissoziation zurückgeführt:



Diese Reaktionen sind unmittelbar mit den Autoprotolysegleichgewichten im Wasser- und  $\text{NH}_3$ -System zu vergleichen:



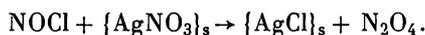
<sup>1)</sup> GUTMANN, V., und I. LINDQUIST, Z. phys. Chem. Abt. A, 183, 255 (1939).

<sup>2)</sup> EBERT, L., und N. KONOPIK, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 184 (1949).

Wie in diesen Systemen kann man auch im  $N_2O_4$ - und  $SO_2$ -System annehmen, daß die gebildeten Ionen durch Lösungsmittelmolekeln solvatisiert sind.

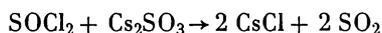
Den  $H_3O^+$ - und  $NH_4^+$ -Ionen entsprechen die säureanalogen  $NO^+$ - und  $SO^+$ -Kationen, während  $NO_3^-$ - und  $SO_3^{2-}$ -Ionen als baseanaloge Teilchen aufzufassen sind. In gleicher Weise, wie sich im  $H_2O$ - und  $NH_3$ -System die sauren und basischen Teilchen unter Protonenaustausch neutralisieren, reagieren im  $N_2O_4$ - und im  $SO_2$ -System die sauren Kationen und basischen Anionen unter Austausch von Sauerstoffionen.

Wird beispielsweise eine Lösung von  $NOCl$  in flüssigem  $N_2O_4$  mit festem  $AgNO_3$  versetzt, so vereinigen sich  $NO^+$ - und  $NO_3^-$ -Ionen unter Bildung von  $N_2O_4$ :

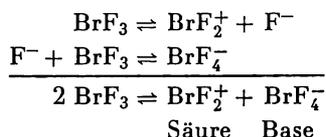


Beim Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Salz Silberchlorid.

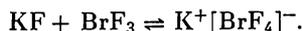
Analoge Reaktionen finden auch im  $SO_2$ -System statt. JANDER und MESECH<sup>1)</sup> fanden, daß sich Thionylverbindungen  $SOX_2$  und Sulfite  $Me_2SO_3$  in flüssigem  $SO_2$  unter starker Erhöhung der Leitfähigkeit lösen. Es kann vermutet werden, daß hierbei durch das  $SO_2$  solvatisierte  $SO^+$ - bzw.  $SO_3^{2-}$ -Ionen entstehen. Beim Vereinigen der Lösungen reagieren die säureanalogen Thionylkationen und die baseanalogen Sulfitanionen unter Bildung von undissoziiertem  $SO_2$ . Die Reaktionen können konduktometrisch verfolgt werden. Der Äquivalenzpunkt der Reaktion



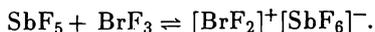
läßt sich an einem deutlichen Knickpunkt der Kurve wahrnehmen. Als Beispiel eines halogenübertragenden Lösungsmittels sei das Bromtrifluorid genannt. Es handelt sich um eine außerordentlich reaktionsfähige schwach gelbe Flüssigkeit ( $K_p = 126^\circ C$ ), die eine schwache Eigenleitfähigkeit besitzt. Es können folgende Fluoridionenübergänge angenommen werden:



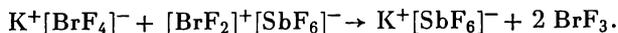
Löst man  $KF$  oder  $AgF$  in  $BrF_3$ , so entsteht eine stark leitende Lösung, welche die basischen Anionen des Lösungsmittels im Überschuß enthält:



Bringt man dagegen  $SbF_5$  oder  $SnF_4$  in  $BrF_3$ , so enthält die Lösung die sauren Kationen des Lösungsmittels im Überschuß:



Läßt man derartige Lösungen aufeinander einwirken, so bildet sich das undissoziierte Lösungsmittel zurück:

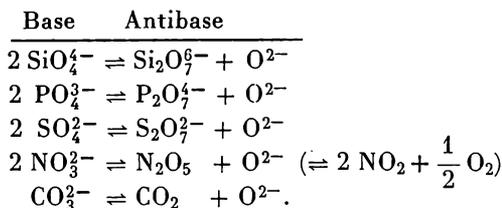


<sup>1)</sup> JANDER, G., und H. MESECH, Z. physik. Chem. 203, 250 (1954).

## 4.4.3.2. Säure-Base-Reaktionen in Schmelzen

Ionenaustauschreaktionen finden auch in sauren und basischen Salzschnmelzen statt. Bei Salzen mit sauerstoffhaltigen Anionen wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  werden dabei nach Lux<sup>1)</sup> Sauerstoffionen von basischen Teilchen auf saure Teilchen der Schmelze übertragen. Die Basen sind also  $\text{O}^{2-}$ -Donatoren, die Säuren dagegen  $\text{O}^{2-}$ -Acceptoren. Um den Unterschied zu den Protonensäuren mit ihrer  $\text{H}^+$ -Donatorfunktion deutlich hervorzuheben, wurde von Bjerrum<sup>2)</sup> für derartige Acceptorsäuren der Name Antibase geprägt.

Entsprechend wie bei anderen Acceptor-Donator-Systemen können hier korrespondierende Base-Antibase-Paare formuliert werden, die sich durch Anlagerung oder Abspaltung von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ineinander überführen lassen:



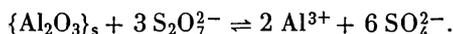
Im Silicat- und Phosphatsystem entstehen bei weiterer Abgabe von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen aus Disilicat-Ionen und Diphosphat-Ionen höher kondensierte Produkte. Voraussetzung ist die Aufnahme der abgespaltenen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen durch geeignete Acceptoren.

Beim Schmelzen des sog. Phosphorsalzes  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  werden die Sauerstoff-Ionen durch das entstehende flüchtige Wasser abtransportiert:



Die entstehenden Polyphosphat-Anionen besitzen auf Grund ihrer hohen Ladung die starke Tendenz zur Anlagerung von Kationen, wobei sich z. T. auch kovalente Bindungen auswirken. Auf diese Weise entstehen charakteristische Färbungen verschiedener Kationen, die in der Phosphorsalzprobe (s. F.2.1.2.3.) ausgenutzt werden. Ähnliche Reaktionen erfolgen auch in der Boraxperle.

Beim Aufschluß der hochpolymeren Oxide (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und ähnlicher hochvernetzter Substanzen können die Reaktionen auf Grund dieser Reaktionsschemata folgendermaßen verstanden werden: In den Gittern dieser Substanzen befinden sich die elektropositiven Atome in den Tetraeder- und Oktaederlücken der dichten Sauerstoffpackung. Die Atome oder Kationen werden von ihren Umhüllungen befreit, wenn starke Antibasen das Abfangen der Sauerstoffionen übernehmen:

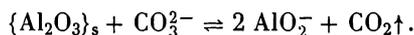


Die wäßrige Lösung der aufgeschlossenen Substanz enthält hydratisierte Aluminium-Ionen und Sulfat-Ionen.

1) Lux, H., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 303 (1939).

2) Bjerrum, I., Angew. Chem. 63, 527 (1951).

Der Abbau zu monomeren Einheiten kann bei amphoteren Metalloxiden auch durch basische Schmelzen erreicht werden, wobei sich unter Aufspaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung des polymeren Gitters Oxokomplexionen bilden:



Beim Lösen der Schmelze in Wasser entstehen hier Hydroxoaluminat-Ionen.

Entsprechend verläuft der Carbonataufschluß des Feldspates:



Das Raumnetzgitter des Silicates, in dem jedes vierte Silicium-Atom durch ein Aluminium-Atom isomorph ersetzt ist, wird hier zum Dioxoaluminat-Ion und Orthosilicat-Ion aufgespalten. Die Stärke von Basen und Antibasen bei Schmelzreaktionen wird sehr stark durch die Flüchtigkeit eines Partners des korrespondierenden Base-Antibase-Paares bestimmt. So ist z. B. das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion eine besonders starke Base, weil die entsprechende Antibase  $\text{CO}_2$  aus dem System als Gas entweichen kann.

#### 4.4.3.3. Die Säure-Base-Theorie nach LEWIS

Im gleichen Jahr wie BRÖNSTED und LOWRY formulierte G. N. LEWIS<sup>1)</sup> seine Gedanken zur Erweiterung der Säure-Base-Theorie. Nach seiner Ansicht sind für das Säure-Base-Verhalten folgende vier experimentell überprüfbaren Kriterien charakteristisch:

1. Die Umsetzung von Säure und Base zu neutralen Endprodukten erfolgt sehr rasch.
2. Eine Säure oder Base verdrängt eine schwächere Säure oder Base aus ihrer Verbindung.
3. Säuren und Basen können gegeneinander durch Anwendung von Farbindikatoren titriert werden.
4. Säuren und Basen spielen eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Beschleunigung chemischer Prozesse durch ihre katalytische Wirkung.

LEWIS begründet diese charakteristischen Eigenschaften mit der Elektronenstruktur der Säuren und Basen und der Funktion des Elektronenpaares bei der Bildung einer koordinativen, kovalenten Bindung und leitet hieraus folgende Definition ab:

*Säuren sind Teilchen, die ein Elektronenpaar unter Bildung einer kovalenten Bindung aufnehmen.*

*Basen sind Teilchen, die bei der Bildung kovalenter Bindungen ein Elektronenpaar liefern.*

Die Zurückführung auf die Elektronenkonfiguration als eine fundamentale Eigenschaft macht den Säure-Base-Begriff weitgehend vom speziellen Stoff unabhängig.

<sup>1)</sup> LEWIS, G. N., Valence and Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Comp., New York 1923.

Als LEWIS-Säuren können reagieren:

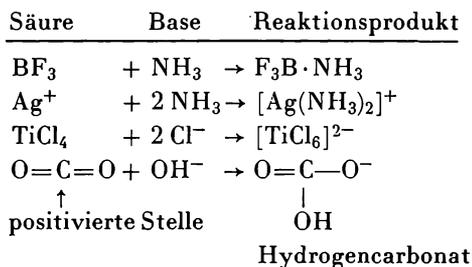
- Molekeln mit unvollständigem Elektronenoktett ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_3$ );
- Kationen, die als Zentralatome von Komplextelchen vorkommen;
- Halogenide mit ungesättigter Koordination ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ );
- Molekeln mit polarisierten Doppelbindungen, in denen das positivierete Atom die saure Stelle darstellt.

Als LEWIS-Basen können reagieren:

- Molekeln mit weit ausgreifenden Elektronenorbitalen;
- Anionen, die als Komplexliganden wirken;
- Molekeln mit Kohlenstoffmehrfachbindungen.

Hierauf beruhen z. B. die Säure-Base-Reaktionen der Olefine und Aromaten mit LEWIS-Säuren, wie z. B.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{Ag}^+$ , die zur  $\pi$ -Komplexbildung führen.

Danach können folgende Umsetzungen als Säure-Base-Reaktionen im Sinne von LEWIS betrachtet werden:



Trotz aller Fortschritte, die die Säure-Base-Theorie von LEWIS in Hinblick auf eine einheitliche Betrachtungsweise gebracht hat, besitzt sie doch einige Mängel.

Zunächst können die wichtigen Protonensäuren wie  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die der Ausgangspunkt aller Säure-Base-Theorien waren, nicht in das allgemeine Schema eingefügt werden. Diese Molekeln sind im allgemeinen nicht in der Lage, andere Teilchen unter Ausbildung kovalenter Bindungen anzulagern. Sie nehmen deshalb in dieser Theorie eine Sonderstellung ein. Ein anderer Mangel ist die Schwierigkeit, die relative Stärke der Säuren und Basen durch geeignete Maßzahlen zu kennzeichnen, wie es in so hervorragender Weise der BRÖNSTEDSchen Theorie gelingt. Richtung und Gleichgewichtslage von Reaktionen lassen sich deshalb in den meisten Fällen nicht vorausberechnen. Das liegt daran, daß der komplexere Säure-Base-Begriff eine quantitative Erfassung aller maßgeblichen Faktoren sehr erschwert.

Weitere Einwände richten sich gegen die oben angeführten experimentellen Kriterien. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit von Säure-Base-Reaktionen trifft zwar ganz allgemein für den Protonenaustausch zu, gilt aber meist nicht für die Komplexbildung, deren Reaktionskinetik wesentlich komplizierter ist. Auch die katalytische Wirksamkeit der LEWIS-Säuren ist umstritten. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß die katalytische Wirkung allein auf den Gehalt kleiner Mengen von Protonensäuren zurückgeht. In anderen Beispielen ist eindeutig nachgewiesen

worden, daß LEWIS-Säuren viel stärker reaktionsbeschleunigend wirken. Ganz allgemein sind also die katalytischen Effekte der beiden Säuretypen verschieden.

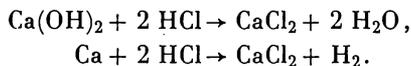
#### 4.4.3.4. Die Säure-Base-Theorie von USSANOWITSCH

Der allgemeinste Säure-Base-Begriff, der alle anderen Theorien einschließt, geht auf USSANOWITSCH<sup>1)</sup> zurück. Die Definitionen lauten:

Säuren sind Stoffe, die Kationen abspalten oder Anionen bzw. Elektronen aufnehmen können.

Basen sind Stoffe, die Anionen oder Elektronen abspalten bzw. Kationen aufnehmen können.

Durch die Einbeziehung der Elektronenübergänge in die Theorie werden alle Redoxvorgänge zu Sonderfällen von Säure-Base-Reaktionen. Daß tatsächlich ein innerer Zusammenhang zwischen beiden Reaktionstypen existiert, kann man beim Vergleich der Neutralisation einer Base und bei der Auflösung eines Metalls durch eine starke Säure erkennen. Die entsprechenden Stoffgleichungen lauten:



In beiden Fällen wird die Wirkung der Säure aufgehoben, und es entsteht eine Salzlösung.

USSANOWITSCH stellt den koordinativ ungesättigten Charakter des Zentralatoms in den Mittelpunkt. Handelt es sich um ein positiv geladenes Ion, so äußert sich die saure Funktion in der Anlagerung von Anionen. Bei negativ geladenen Zentralatomen beruht die basische Wirkung auf der Anlagerung von Kationen. Da in den meisten Verbindungen koordinativ ungesättigte Ionen beider Ladungsarten auftreten, besitzen sie amphotere Eigenschaften.

Die Theorie gestattet auch, ausgehend vom elektrostatistischen Modell, eine quantitative Abschätzung der Säuren- und Basenstärke auf Grund des Ionenpotentials. Wenn in einer Wasserstoffverbindung positive Zentralionen angenommen werden, ist die Acidität um so größer, je höher die Ionenladung und je kleiner der Ionenradius ist. Bei negativer Ionenladung wird mit wachsendem Ionenpotential dagegen die Acidität erniedrigt bzw. die Basizität erhöht. Je nachdem, welches Ionenpotential bei einer amphoteren Verbindung dominiert, besitzt ein Stoff entweder saure oder basische Eigenschaften.

Die Säure-Base-Konzeptionen von LEWIS und USSANOWITSCH unterscheiden sich in der Art des verwendeten Bindungsmodells. Die Säure-Base-Reaktionen nach LEWIS sind vorwiegend auf die Knüpfung und Spaltung kovalenter Bindungen bezogen. Das erklärt die bevorzugte Anwendung dieser Theorie in der organischen Chemie. Das Säure-Base-Verhalten heteropolar aufgebauter Verbindungen, wie sie in der anorganischen Chemie häufig auftreten, werden besser durch die Theorie von USSANOWITSCH erfaßt. Da die meisten Bindungen aber einen Zwischencharakter aufweisen, kann man hoffen, daß in Zukunft beide Betrachtungsweisen zu einer einheitlichen Theorie verschmelzen. Diese Auffassung wird z. B. von GEHLEN<sup>2)</sup> nachdrücklich vertreten.

<sup>1)</sup> USSANOWITSCH, M., J. allg. Chem. [UdSSR] 9, 182 (1939).

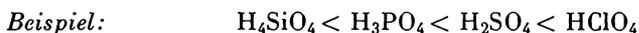
<sup>2)</sup> GEHLEN, H., Z. physik. Chem. 203, 125 (1954).

## 4.4.4. Zusammenhänge zwischen Struktur und Säurestärke

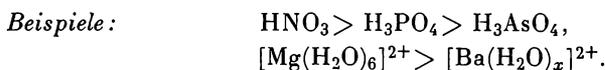
Es sind eine ganze Reihe von Regeln bekannt, welche eine Abschätzung der Säurestärke, ausgehend von der Struktur der Verbindung, gestatten. Allerdings müssen hierbei stets gleiches Solvosystem und gleiche Reaktionspartner vorausgesetzt werden, da das Säure-Base-Verhalten keine absolute Stoffeigenschaft ist. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf wäßrige Systeme.

Bei den Hydroxidverbindungen und Metallaquokomplexen läßt sich nach der Theorie von USSANOWITSCH ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Ionenpotential des positivierten Zentralatoms und der Acidität feststellen. Die Säurestärke wächst mit der abstoßenden Kraft, die von der positiven Ladung auf das Wasserstoff-Atom der OH-Gruppe ausgeübt wird. Dabei lassen sich innerhalb des Periodensystems folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. Innerhalb einer Periode steigt die Ionenladung und sinkt der Ionenradius mit zunehmender Kernladungszahl; also wächst die Säurestärke.



2. Innerhalb einer Gruppe wächst bei konstanter Ladung der Radius mit zunehmender Kernladungszahl; die Säurestärke nimmt also ab.



3. Bei dem gleichen Element sinkt der Ionenradius mit steigender Oxydationsstufe, d. h., die Säurestärke nimmt zu



Nach Ricci<sup>1)</sup> besteht bei Annahme eines Elektronenoktetts zwischen dem  $pK_s$ -Wert einer Oxosäure, der formalen Ladung  $m$  des Zentralatoms (s. S. 357) und der Zahl der Sauerstoffatome  $n$ , die keiner OH-Gruppe angehören, folgende empirische Beziehung

$$pK_s = 8 - 9m + 4n. \quad (29)$$

Die Regel ist bei den meisten Säuren innerhalb gewisser Grenzen erfüllt. Die drei Protolysestufen der Phosphorsäure ergeben danach folgende Werte:

	$m$	$n$	$pK_s$ (ber.)	$pK_s$ (exp.)
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1	1	3	2,0
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	1	2	7	7,1
$\text{HPO}_4^{2-}$	1	3	11	12,3

Die Abnahme der Säurestärke bei den einzelnen Stufen einer mehrprotonigen Säure ist auf Grund der sich ändernden elektrostatischen Kräfte leicht zu verstehen. Die Ablösung des Protons wird um so schwieriger, je höher die negative

<sup>1)</sup> RICCI, J., J. Amer. chem. Soc. 70, 109 (1948).

Ladung des Teilchens ist. Hydroxidgruppen, die sich an verschiedenen Stellen einer Säuremolekel befinden, zeigen dagegen die gleiche Acidität.

Wie vorsichtig jedoch alle Abschätzungen auf Grund eines vereinfachten Modells beurteilt werden müssen, zeigt das Beispiel der binären Hydride. Die abgerundeten  $pK_s$ -Werte sind in Tabelle D.12. aufgeführt. Die  $pK_s$ -Werte für HCl, HBr und HJ, die auf Grund des nivellierenden Einflusses des  $H_2O$  im wäßrigen System nicht bestimmt werden können, wurden durch Leitfähigkeitsmessungen im nichtwäßrigen System erhalten.

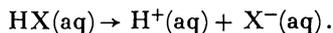
Tabelle D.12.  
 $pK_s$ -Werte einiger binärer Hydride

$H_3N$	23	$H_2O$	16	HF	3
		$H_2S$	7	HCl	- 7
		$H_2Se$	4	HBr	- 9
		$H_2Te$	3	HJ	-10

Bei der Betrachtung der Tabelle lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen. Die Abstufung der Säurestärke in der Reihe  $NH_3 \cdots H_2O \cdots HF$  folgt dem allgemeinen Prinzip, daß die Ablösung des Protons mit zunehmender Elektronegativität des Elements vergrößert wird. In den Reihen  $H_2O \cdots H_2Te$  und  $HF \cdots HJ$  ist aber gerade die entgegengesetzte Tendenz zu beobachten. Wäre die Elektronegativität allein entscheidend, müßten die Anfangsglieder der Reihe HF und  $H_2O$  die stärksten Säuren sein.

Die Theorie von USSANOWITSCH, die eine Abnahme der Säurestärke mit zunehmendem negativem Ionenpotential fordert, sagt zwar die wirklich gefundene Abstufung der Acidität voraus, da es sich bei den binären Hydriden aber um polare Molekülsubstanzen handelt, ist die ausschließliche Anwendung eines elektrostatischen Bindungsmodells nicht gerechtfertigt.

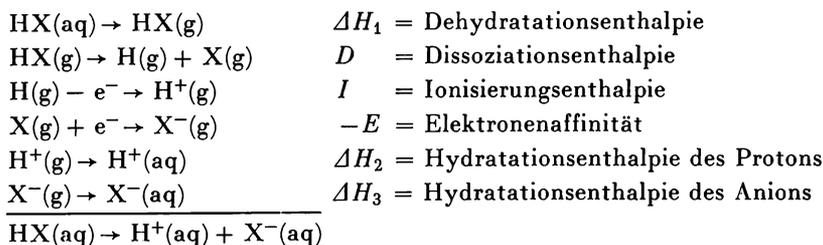
Eine genauere Analyse der Ursachen des unterschiedlichen Säure-Base-Verhaltens der Halogenwasserstoffe gelingt durch die thermodynamische Betrachtung des Protolysevorganges. Der Säure-Base-Reaktion der Halogenwasserstoffe entspricht thermodynamisch die Zustandsänderung beim Übergang der gelösten HX-Molekeln in die hydratisierten Ionen:



Die entsprechende Enthalpieänderung kann nicht direkt gemessen, aber mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses auf indirektem Wege aus bekannten Enthalpiewerten berechnet werden. Das ist möglich, da die thermodynamischen Zustandsänderungen nicht vom Wege, sondern nur vom End- und Anfangszustand abhängen.

Wir führen folgendes Gedankenexperiment durch: Zunächst werden die hydratisierten  $HX(aq)$ -Molekeln in die wasserfreie Form überführt und in die freien Atome H und X aufgespalten. Die Wasserstoff-Atome und Halogen-Atome werden darauf durch Abspaltung bzw. Anlagerung von Elektronen ionisiert und schließlich in die hydratisierte Form überführt. Die einzelnen Teilvorgänge und

die entsprechenden Enthalpieänderungen sind in folgendem Schema zusammengefaßt:



Für die Enthalpieänderung der Protolysereaktion ergibt sich also:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 + D + I - E + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Die Enthalpieänderungen der Teilvorgänge sind für die verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren in Tabelle D.13. zusammengefaßt. Es wurden die Angaben aus der Arbeit von McCoubrey<sup>1)</sup> verwendet.

Tabelle D.13.  
Enthalpie- und Entropieänderungen bei der Protolyse  
der Halogenwasserstoffe in Wasser (Enthalpiewerte in kcal/mol;  
Entropiewerte in cal/grd·mol bei Standardbedingungen)

	HF	HCl	HBr	HJ
$\Delta H_1$	11,5	4,2	5,0	5,5
$D$	134,6	103,2	87,5	71,4
$I$	315	315	315	315
$E$	82,2	87,3	82,0	75,7
$\Delta H_2 + \Delta H_3$	-381,9	-348,8	-340,7	-330,3
$\Delta S^0$	- 20,8	- 13,4	- 9,1	- 3,2

Gleichzeitig sind dort die Entropieänderungen  $\Delta S^0$  des Gesamtvorganges angegeben, d. h. die Differenz der Standardentropien von End- und Anfangszustand:

$$\Delta S^0 = S_{\text{H}^+(\text{aq})} + S_{\text{X}^-(\text{aq})} - S_{\text{HX}(\text{aq})}.$$

Aus  $\Delta H^0$ - und  $\Delta S^0$ -Werten ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (T = 298 \text{ °K}) \quad (30)$$

und hieraus die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nach:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_s = 1,364 \cdot pK_s \quad (\Delta G^0 \text{ in kcal/mol}). \quad (31)$$

Die entsprechenden Werte für  $\Delta H^0$ ,  $T\Delta S^0$  und  $\Delta G^0$  und die daraus berechneten  $pK_s$ -Werte sind in Tabelle D.14. angegeben. Wie man sieht, stimmen die berechneten und die experimentell ermittelten Werte gut überein.

<sup>1)</sup> McCoubrey, J., Trans. Faraday Soc. 51, 743 (1955).

Tabelle D.14.  
 Thermodynamische Berechnung der  $pK_s$ -Werte  
 der Halogenwasserstoffsäuren

	$\Delta H^0$	$T\Delta S^0$	$\Delta G^0$	$pK_s(\text{ber.})$	$pK_s(\text{exp.})$
HF	- 3,0	-6,2	3,2	2,4	3
HCl	-13,7	-4,0	- 9,7	-7,1	- 7
HBr	-15,2	-2,7	-12,5	-9,2	- 9
HJ	-14,0	-1,0	-13,0	-9,5	-10

Die Aufteilung in die einzelnen Effekte gestattet eine Beantwortung der Frage nach den Ursachen für das unerwartete Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren. Die Sonderstellung des HF resultiert aus dem relativ niedrigen Wert der freierwerdenden Enthalpie  $\Delta H^0$  und dem relativ hohen negativen Entropiewert  $\Delta S^0$  des Protolysevorganges. Der niedrige  $\Delta H^0$ -Wert wird durch die verhältnismäßig hohe Dissoziationsenthalpie der HF-Molekel und durch die verhältnismäßig geringe Elektronenaffinität des Fluor-Atoms verursacht. Zwar vermindert die hohe Hydratationsenthalpie des kleinen  $F^-$ -Ions diesen Effekt. Die Differenz der Enthalpiewerte von HCl und HF (11 kcal) zeigt aber, daß im Endresultat die Protolyse des HF weniger begünstigt ist. Der hohe negative Entropiewert beim HF hat vor allem seine Ursache in der starken Hydratation des  $F^-$ -Ions, die zu einem Zustand verhältnismäßig hoher Ordnung, d. h. geringer thermodynamischer Wahrscheinlichkeit, führt. Das ist ein weiterer Grund für die schwächere Protolyse-reaktion des Fluorwasserstoffs.

## 4.5. Redoxreaktionen

### 4.5.1. Die Grundlagen des Redoxprozesses

#### 4.5.1.1. Der moderne Begriff von Oxydation und Reduktion

Ebenso wie der Säure-Base-Begriff wurde der Begriff Oxydation und Reduktion erweitert, um ein größeres Gebiet verwandter Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Ursprünglich verstand man unter Oxydation die Vereinigung mit Sauerstoff. Bei der Reaktion der nichtmetallischen Elementverbindungen entstehen dabei im allgemeinen die typischen Säureanhydride (z. B.  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $P_4O_{10}$ ), die zur Klasse der polaren Molekülsubstanzen gehören. Infolge des stark elektronenanziehenden Charakters des Sauerstoffs wird dabei die Elektronendichte der bindenden Elektronenpaare stärker in der Nähe der Sauerstoff-Atome konzentriert.

Die Reaktion des Sauerstoffs mit metallischen Elementverbindungen führt dagegen bei den stark elektropositiven Elementen zu Metalloxiden, die salzartig aufgebaut sind und im Gitter Metallkationen und Sauerstoff-Ionen enthalten.

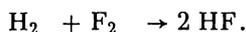
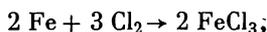
*Beispiel:* 
$$2 \text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \{\text{Hg}^{2+}\text{O}^{2-}\}_s.$$

Hierbei sind die Elektronen des Metalls völlig an den Sauerstoff unter Bildung von  $O^{2-}$ -Ionen übergegangen.

Das Gemeinsame der beiden Oxydationsvorgänge ist der mehr oder weniger starke Übergang von Elektronen vom elektropositiven zum elektronegativen Element.

Als Reduktion (von lat. *reducere* = zurückführen) wurde der umgekehrte Vorgang, die Abspaltung von Sauerstoff, bezeichnet. Beim Erhitzen von Quecksilberoxid werden beispielsweise auf Grund der veränderten Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes bei erhöhter Temperatur Elektronen vom  $O^{2-}$ -Ion auf die  $Hg^{2+}$ -Ionen übertragen; es entstehen die Ausgangsstoffe: metallisches Quecksilber und Sauerstoff.

Analoge Vorgänge sind auch bei Reaktionen zu beobachten, an denen kein Sauerstoff beteiligt ist, wie folgende Beispiele zeigen:



Auch hier erfolgen Elektronenübergänge zwischen den reagierenden Stoffen. Wie die Verbrennungsreaktionen des Sauerstoffs sind diese Umsetzungen meist von erheblicher Licht- und Wärmeentwicklung begleitet.

Deshalb definiert man im erweiterten Sinne:

Oxydation ist die Abgabe von Elektronen von einem System;

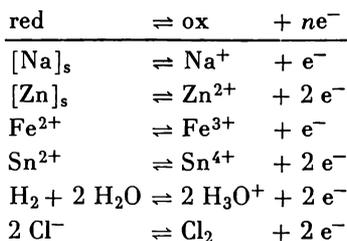
Reduktion ist die Aufnahme von Elektronen durch ein System.

Ein Stoff, welcher Elektronen aufnimmt und hierdurch dem System Elektronen entzieht, heißt Oxydationsmittel.

Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme bedingen sich gegenseitig, da freie Elektronen in chemischen Systemen nur in geringen Konzentrationen existenzfähig sind. Jede Oxydation ist deshalb mit einer Reduktion gekoppelt und umgekehrt. Bei der Bildung von  $HgO$  aus  $Hg$  und  $O_2$  wird beispielsweise das Quecksilber zum  $Hg^{2+}$  oxydiert und der Sauerstoff zum  $O^{2-}$  reduziert. Allgemein werden alle Vorgänge, bei denen Elektronen ausgetauscht werden, als Redoxprozesse bezeichnet.

#### 4.5.1.2. Korrespondierende Redoxpaare

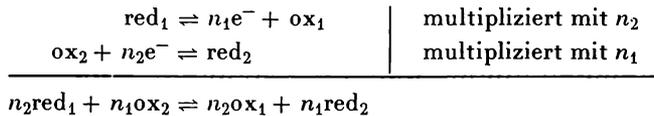
Man nennt ein Oxydationsmittel (ox) und sein ihm zugehöriges Reduktionsmittel (red) ein korrespondierendes Redoxpaar. Das Paar unterscheidet sich voneinander durch den Gehalt an Elektronen. Beispiele für wichtige korrespondierende Redoxpaare sind:



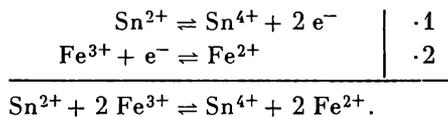
An einer Redoxreaktion sind immer zwei Paare beteiligt, ein elektronenlieferndes und ein elektronenaufnehmendes System. Diese Begriffsbildung entspricht dem

korrespondierenden Säure-Base-Paar nach BRÖNSTED, das sich durch den Protonengehalt unterscheidet.

Die Zahl der Reaktionsschritte, die zu einem äquivalenten Umsatz gehören, ergibt sich aus dem Prinzip, daß die Zahl der abgegebenen Elektronen gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen ist. Das allgemeine Schema einer Redoxreaktion lautet:



*Beispiel:*



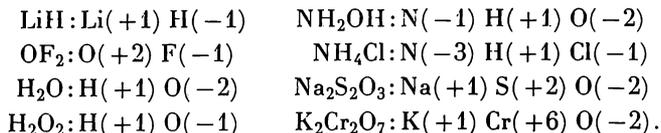
#### 4.5.1.3. Regeln über die Festlegung von Oxydationszahlen

Bei der Formulierung von Redoxvorgängen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Oxydationszustand der Elemente in ihren Verbindungen durch bestimmte Zahlenwerte, die sog. Oxydationszahlen oder Oxydationsstufen, zu kennzeichnen. Bei Atomionen ist die Oxydationszahl gleich der Ionenladung. Bei Molekeln und Komplexionen ist die Festlegung der Oxydationszahlen oft nicht eindeutig, da die Atome hier nicht als Ionen, sondern als mehr oder weniger stark negativierte oder positivierte Bestandteile auftreten. Man stellt sich nun hypothetisch vor, daß diese zusammengesetzten Teilchen aus Atomionen bestehen, und bezeichnet die Ladungszahl oder Wertigkeit der angenommenen Ionen als Oxydationszahl des Elements in der betreffenden Verbindung. Diese Betrachtungsweise entspricht zwar im allgemeinen nicht der Wirklichkeit, gestattet aber eine übersichtliche Elektronenbilanz bei Redoxvorgängen.

Bei der Auffindung von Oxydationsstufen helfen folgende Regeln:

1. In Molekeln ist die Summe der Oxydationszahlen der Atome gleich Null, bei Komplexionen gleich der Gesamtladung des Teilchens.
2. In Elementverbindungen besitzen alle Atome die Oxydationszahl Null. Zum Beispiel besitzen Kohlenstoff im Graphit und Diamant, Sauerstoff im Ozon und O<sub>2</sub> und die Metalle in ihren Elementmodifikationen die Oxydationszahl Null.
3. In Verbindungen erfolgt die Aufteilung der Ladung nach der relativen Elektronegativität der Elemente. Dabei gelten für die Oxydationszahlen häufig auftretender Elemente folgende Festlegungen: Metalle besitzen positive Oxydationszahlen. Fluor erhält stets die Oxydationszahl  $-1$ . Bei der weiteren Aufteilung der Ladung bekommt zuerst Wasserstoff den Wert  $+1$  und erst danach Sauerstoff  $-2$ . Darauf folgen die Halogene mit der Oxydationszahl  $-1$ .

Im folgenden werden einige Beispiele für die Festlegung von Oxydationszahlen angegeben:

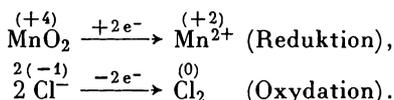


Mit Hilfe der Oxydationszahl lassen sich Oxydation und Reduktion wie folgt definieren:

*Oxydation bedeutet Erhöhung der Oxydationszahl;*  
*Reduktion bedeutet Erniedrigung der Oxydationszahl.*

#### 4.5.1.4. Formulierung von Redoxvorgängen

Der erste Schritt bei der Beschreibung eines Redoxvorganges durch eine Reaktionsgleichung ist die Kenntnis der Ausgangs- und Endprodukte. In einigen Fällen kann die Theorie auf Grund der relativen Redoxpotentiale der betreffenden Redoxpaare eine eindeutige Antwort erteilen (s. S. 435). Oft muß aber die Analyse entscheiden, welche der möglichen Reaktionsprodukte auftreten. Dabei sind in die Untersuchung auch die entweichenden Gase einzubeziehen. So deutet z. B. bei der Reaktion von Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) und Salzsäure Farbe und Geruch des entstehenden Gases auf Chlor, die Farbe und andere Eigenschaften der Lösung auf die Bildung von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen hin. Aus der Kenntnis des Reaktionssystems können nun die korrespondierenden Redoxpaare abgeleitet werden, die während des Redoxvorganges in Wechselwirkung treten. In unserem Beispiel sind das:  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ . Zunächst müssen die beiden Halbreaktionen formuliert werden. Wir beginnen mit der Feststellung der Oxydationszahlen, welche die Elemente in der oxydierten bzw. reduzierten Form besitzen. Hieraus ergibt sich die Elektronenzahl, die während eines Reaktionsschrittes ausgetauscht wird und in der Reaktionsgleichung erscheinen muß. Angewendet auf das Beispiel, ergibt sich folgendes Schema:

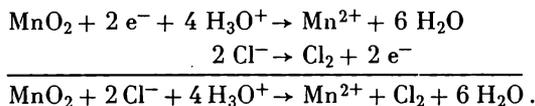


Im Fall des  $\text{MnO}_2$  tritt nur eine Änderung der Oxydationsstufe des Mangans ein, während die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen des salzartigen Stoffes am Elektronenaustausch nicht beteiligt sind. Die in Freiheit gesetzten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen protolysieren aber auf Grund ihrer großen Basenstärke vollständig mit den vorhandenen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen der Salzsäure zu Wasser:



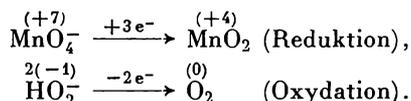
Für die zwei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen pro  $\text{MnO}_2$  werden also vier  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen benötigt.

Daraus folgen die Reaktionsgleichungen:

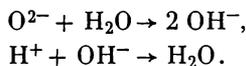


Die Gesamtreaktion ist hier gleich der Summe der Halbreaktionen, da die Zahl der aufgenommenen und abgegebenen Elektronen der beiden Teilvorgänge übereinstimmen.

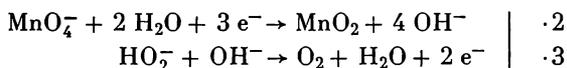
Als anderes Beispiel sei die Reaktion einer alkalischen Permanganatlösung bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrachtet. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekeln werden zunächst durch die protolytische Reaktion mit  $\text{OH}^-$ -Ionen in  $\text{HO}_2^-$ -Ionen überführt. Als Reaktionsprodukte des Redoxvorganges entstehen Sauerstoff und  $\text{MnO}_2$  in Form des Oxid-aquates. Es liegen deshalb als Redoxpaare  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  und  $\text{HO}_2^-/\text{O}_2$  im System vor. Die Änderung der Oxydationszahlen ergibt:



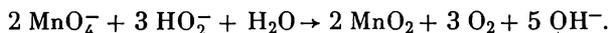
In alkalischer Lösung werden die freiwerdenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen des  $\text{MnO}_4^-$  und die freiwerdenden Protonen des  $\text{HO}_2^-$  auf die im System im Überschuß vorhandenen  $\text{OH}^-$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln übertragen:



Danach lassen sich die Halbreaktionen folgendermaßen schreiben:

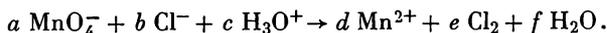


Ausgleich der Elektronenbilanz durch Multiplikation der Teilgleichungen mit geeigneten Faktoren und Summierung führt zur Reaktionsgleichung der Redoxreaktion:

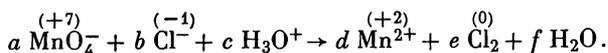


Mit etwas Übung kann man die verschiedenen Teilschritte bei der Aufstellung einer Redoxgleichung zusammenfassen. Man verfährt dabei nach folgendem Schema, wie am Beispiel der Oxydation von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{MnO}_4^-$  in saurer Lösung gezeigt werden soll:

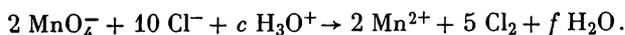
1. Ausgangs- und Endprodukte der Redoxreaktion werden durch den Reaktionspfeil getrennt aufgeschrieben, wobei die Faktoren  $a, b, \dots, f$  die zu bestimmenden stöchiometrischen Zahlen bedeuten:



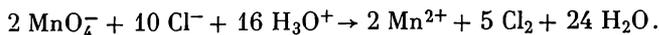
2. Die Oxydationszahlen der für den Redoxvorgang wesentlichen Elemente in den entsprechenden Verbindungen werden aufgeschrieben:



3. Aus der Differenz der Oxydationsstufen der korrespondierenden Redoxpaare folgt die Festlegung der stöchiometrischen Faktoren der Redoxkomponenten:



4. Durch Einsetzen der entsprechenden Zahl von  $\text{H}_3\text{O}^+$  (in saurer Lösung),  $\text{OH}^-$  (in alkalischer Lösung) bzw. von  $\text{O}^{2-}$  (in oxidischen Salzschnmelzen) werden die Ionenladungen auf beiden Seiten der Redoxgleichung ausgeglichen. Hieraus ergibt sich in wäßrigen Systemen gleichzeitig die Zahl der gebildeten oder verbrauchten Wassermolekeln:



Zur Kontrolle der formulierten Reaktionsgleichung wird überprüft, daß die Zahl der Ladungen und die Art und Zahl der Atome auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen.

#### 4.5.1.5. Voraussage von Redoxreaktionen auf Grund der Redoxpotentiale<sup>1)</sup>

Wie im Abschnitt C. III. 3.1. dargelegt wurde, kann man jedem korrespondierenden Redoxpaar  $\text{red} \rightleftharpoons n e^- + \text{ox}$  ein Potential zuordnen, welches nach der NERNSTschen Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (32)$$

bei gegebener Temperatur allein von den Aktivitäten der Komponenten des Systems abhängt. Bei 25 °C und bei Umrechnung der natürlichen Logarithmen in dekadische erhält diese Gleichung folgende Form:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (33)$$

Hierin bedeuten:

$\varepsilon^0$ : das Standardpotential (25 °C, 1 atm Druck, Aktivität aller am Redoxvorgang beteiligten Teilchenarten = 1);

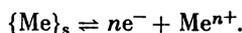
$n$ : die Zahl der pro Reaktionsschritt ausgetauschten Elektronen;

$a_{\text{ox}}$  bzw.  $a_{\text{red}}$ : die Aktivitätsprodukte aller auf der Oxydations- bzw. Reduktionsseite auftretenden Komponenten.

Für die Aktivität gelten folgende Festlegungen:

1. Die Aktivität reiner kondensierter Phasen ist definitionsgemäß gleich 1.
2. Die Aktivität von verdünnten Gasen kann ihrem Partialdruck gleichgesetzt werden.
3. Die Aktivität des Lösungsmittels ist in verdünnten Lösungen annähernd 1.
4. Die Aktivität der am Redoxvorgang beteiligten Teilchenarten ist in sehr verdünnten Lösungen gleich der molaren Konzentration  $c$ . Im Bereich mittlerer Ionenstärke gilt  $a = f \cdot c$ , wobei sich die Aktivitätskoeffizienten  $f$  aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ergeben.

Einige Beispiele sollen die Anwendung dieser Regeln zeigen: Für das Redoxgleichgewicht zwischen Metall und Metallionen gilt:

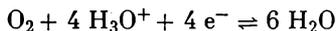


<sup>1)</sup> JOLLY, W. L., J. chem. Educat. 43, 198 (1963).

Die NERNSTSche Gleichung lautet für 25 °C:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}.$$

Für das System



ergibt sich

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{4} \lg p_{O_2} \cdot a_{H_3O^+}^4 = 1,23 - 0,059 pH + \frac{0,059}{4} \lg p_{O_2}.$$

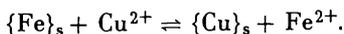
Die Oxydationskraft des Sauerstoffs in wäßriger Lösung ist also vom pH-Wert und vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängig.

Die verschiedenen Redoxsysteme lassen sich nach der Größe des Standardpotentials ordnen (s. Tabelle D.15.). Als Bezugssystem dient das Redoxpaar  $H_2/H_3O^+$ , dessen Standardpotential nach Konvention = 0 gesetzt wurde. Das Standardpotential für das Fe/Fe<sup>2+</sup>-System ( $\varepsilon^0 = -0,44$  Volt) ist also die Spannung, die zwischen der Wasserstoffelektrode und einem Fe/Fe<sup>2+</sup>-Halbelement unter Standardbedingungen gemessen werden kann. Das Vorzeichen deutet an, daß die Eisenelektrode unter diesen Bedingungen der negative Pol der elektrochemischen Kette im äußeren Stromkreis ist. Das Standardpotential ist ein exaktes Maß für die Tendenz der Metalle, als hydratisierte Ionen in Lösung zu gehen. Hierbei ist nicht nur die Gitterenergie des Metallgitters und die Ionisierungsenergie der Metallatome von Bedeutung, sondern es müssen auch die Enthalpie- und Entropieeffekte bei der Bildung der hydratisierten Metallionen berücksichtigt werden. Das erklärt z. B. die Sonderstellung des Lithiums in der Spannungsreihe der Alkalimetalle<sup>1</sup>). In erster Linie bestimmt die Differenz der Standardpotentiale die thermodynamische Gleichgewichtslage des Redoxvorganges zwischen zwei Redoxpaaren. Dabei gilt folgendes Prinzip: Das Redoxsystem mit dem höheren Potential (oxydierendes System) nimmt Elektronen von dem System mit niedrigerem Potential (reduzierendes System) auf. Dieses Gesetz bestimmt auch die Abscheidung von Metallen aus Kationenlösungen bei Zugabe unedlerer Metalle, was bei der Aufbereitung der Edelmetalle in den Zementationsvorgängen ausgenützt wird.

*Versuch 7: Abscheidung von Metallen nach der Spannungsreihe*

In eine etwa 0,1 M Lösung von FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> und Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bringt man der Reihe nach blankpolierte Draht- oder Blechproben von metallischem Zink, Eisen und Kupfer und prüft ihre Veränderung nach einiger Zeit. Die ablaufenden Redoxvorgänge sind zu begründen und zu formulieren. Die Metalle sind nach ihrem gegenseitigen Abscheidungsvermögen zu ordnen.

Die Kenntnis der Standardpotentiale ermöglicht die Berechnung der Gleichgewichtskonstante eines Redoxvorganges. Als Beispiel betrachten wir die Reaktion zwischen metallischem Eisen und Kupfer(II)-Ionen:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion lautet:

$$K = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \quad (34)$$

<sup>1</sup>) MARKOWITZ, M. M., J. chem. Educat. 40, 633 (1963).

Tabelle D.15.

Anordnung von korrespondierenden Redoxpaaren nach dem Standardpotential

Reduktionsform	Oxydationsform	$\epsilon^0$ [Volt]
Li	$\rightleftharpoons$ Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,02
Cs	$\rightleftharpoons$ Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,02
Ca	$\rightleftharpoons$ Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-2,82
Na	$\rightleftharpoons$ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,712
Mg	$\rightleftharpoons$ Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-2,34
H <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ 1/2 H <sub>2</sub> + e <sup>-</sup>	-2,24
Al	$\rightleftharpoons$ Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	-1,67
Mn	$\rightleftharpoons$ Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-1,05
Zn	$\rightleftharpoons$ Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0,762
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ 2 CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0,47
Fe	$\rightleftharpoons$ Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0,44
Cr <sup>2+</sup>	$\rightleftharpoons$ Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	-0,41
Sn	$\rightleftharpoons$ Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	-0,136
Ti <sup>3+</sup>	$\rightleftharpoons$ Ti <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup>	0,0
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	0,00
Cu <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$ Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup>	0,15
Cu	$\rightleftharpoons$ Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	0,345
2 J <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ J <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	0,535
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ O <sub>2</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	0,68
Fe <sup>2+</sup>	$\rightleftharpoons$ Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	0,771
Ag	$\rightleftharpoons$ Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0,800
2 Br <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	1,065
6 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ O <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 4 e <sup>-</sup>	1,23
Mn <sup>2+</sup> + 6 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ MnO <sub>2</sub> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	1,28
2 Cl <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	1,358
2 Cr <sup>3+</sup> + 21 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup>	1,36
Mn <sup>2+</sup> + 12 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 5 e <sup>-</sup>	1,52
MnO <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	1,68
4 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	1,78
Co <sup>2+</sup>	$\rightleftharpoons$ Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup>	1,84
2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\rightleftharpoons$ S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2 e <sup>-</sup>	2,06
O <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$ O <sub>3</sub> + 2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	2,07
2 F <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$ F <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	2,82

Während des Redoxvorganges nimmt die Konzentration und damit die Aktivität des Fe<sup>2+</sup> ständig zu, die Aktivität des Cu<sup>2+</sup> dagegen infolge Verarmung der Kupferlösung ständig ab. Deshalb verändern sich die Redoxpotentiale der korrespondierenden Redoxpaare:

$$\epsilon_{\text{Fe}} = \epsilon_{\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\epsilon_{\text{Fe}} \text{ nimmt ab}), \quad (35)$$

$$\epsilon_{\text{Cu}} = \epsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (\epsilon_{\text{Cu}} \text{ nimmt zu}). \quad (36)$$

Wenn Gleichheit der Potentiale erreicht ist, also  $\varepsilon_{\text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Cu}}$  gilt, erreicht die Reaktion einen Gleichgewichtszustand. Subtraktion der Gleichung (35) von Gleichung (36) führt zu:

$$\varepsilon_{\text{Fe}}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}}^0 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Aus (34) folgt:

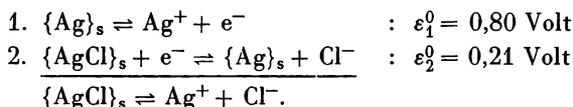
$$\lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = -\lg K.$$

Damit ergibt sich:

$$-\lg K = \frac{2(\varepsilon_{\text{Fe}}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}}^0)}{0,059} = \frac{2(-0,44 - 0,35)}{0,059} \approx -27.$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt also  $K = 10^{27}$ , das heißt, die Reaktion verläuft praktisch quantitativ.

Auf gleiche Weise kann man aus entsprechenden Standardpotentialen das Löslichkeitsprodukt schwerlöslicher Salze für die Standardtemperatur 25 °C berechnen. Im Fall des Silberchlorids werden folgende Halbreaktionen kombiniert, deren Redoxpotentiale bekannt sind:



Für die Redoxpaare der entsprechenden Halbreaktionen gilt:

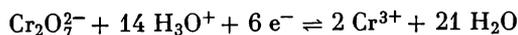
$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= 0,80 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}, \\ \varepsilon_2 &= 0,21 + 0,059 \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}. \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht gilt  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ , und daraus folgt:

$$\lg K = \lg (a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = \frac{0,21 - 0,80}{0,059} = -10.$$

Für das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids ergibt sich danach  $K = 10^{-10}$  [ $\text{mol}^2/\text{l}^2$ ].

Bei Redoxvorgängen, die mit protolytischen Reaktionen gekoppelt sind, ist das Redoxpotential vom pH-Wert abhängig. Als Beispiel betrachten wir das Potential des  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Redoxpaares. Die Anwendung der NERNSTschen Gleichung auf den Redoxvorgang



ergibt

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}, \\ \varepsilon &= 1,36 - 0,14 \text{ pH} + 0,01 \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}. \end{aligned}$$

Hieraus erhält man:

$$\text{für } pH = 0 \text{ (z. B. } 1 \text{ M HCl)}: \varepsilon = 1,36 + 0,01 \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2},$$

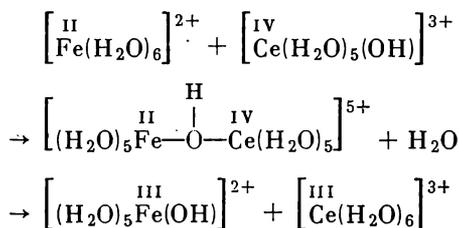
$$\text{für } pH = 3 \text{ (z. B. } 0,1 \text{ M HAc)}: \varepsilon = 0,94 + 0,01 \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

Infolgedessen ist dieses Redoxpaar bei  $pH = 0$  in der Lage, Chloride, Bromide und Jodide zu oxydieren. Bei  $pH = 3$  werden nur noch Jodide oxydiert.

#### 4.5.1.6. Kinetik von Redoxvorgängen

Im Gegensatz zu den sehr rasch verlaufenden Protonenübertragungen sind Redoxreaktionen sehr häufig gehemmt, so daß die auf Grund der Gleichgewichtskonstante zu erwartende Reaktion nicht beobachtet werden kann. Hierauf beruhen z. B. die sehr wichtigen Passivierungserscheinungen einiger Metalle gegenüber Säure. Über die Ursachen dieser Erscheinung und die Möglichkeit ihrer Aufhebung durch Katalyse und Induktion informiere man sich in Lehrbüchern der Elektrochemie. An dieser Stelle soll auf einige Ergebnisse bei der Erforschung der Kinetik des Redoxvorganges hingewiesen werden (s. C.10.4.1.).

Es werden zwei Möglichkeiten des Elektronenüberganges diskutiert, die häufig zur gleichen Zeit verwirklicht sein können. Der eine Weg ist die Bildung eines Brückenkomplexes zwischen Oxydations- und Reduktionsmittel. Bei der Oxydation von Fe(II)- durch Ce(IV)-Ionen im homogenen, wäßrigen System erfolgt z. B. durch Abspaltung von Wasser zwischen den hydratisierten und z. T. protolysierten Ionen die Bildung einer OH-Ligandenbrücke. Nach dem Elektronenaustausch (Tunnelmechanismus) dissoziiert der Zwischenkomplex unter hydrolytischer Aufspaltung der Brücke:



Als Brückenliganden fungieren sehr häufig auch Chlor-Atome. Der Elektronenaustausch erfolgt um so besser, je symmetrischer der Zwischenkomplex aufgebaut ist.

Daneben ist auch in einigen Fällen die direkte Übertragung von Elektronen möglich. Sie ist das Ergebnis der starken Näherung der reagierenden Teilchen durch gelegentliche Zusammenstöße.

## 4.5.2. Spezielle Redoxvorgänge

### 4.5.2.1. Redoxvorgänge in homogenen und heterogenen Systemen

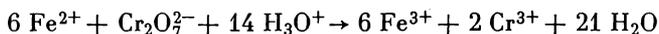
Die Elektronenübertragung kann zwischen den in Lösung befindlichen Teilchen eines homogenen Systems stattfinden oder auch an der Grenzfläche zwischen

fester Phase und Lösung. Beispiele homogener Redoxvorgänge sind die Umsetzung der Lösungen von  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  oder die Reaktion zwischen  $\text{FeSO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen. Derartige Reaktionen werden häufig zur quantitativen Bestimmung von reduzierenden oder oxydierenden Stoffen verwendet. Bei der potentiometrischen Titration (s. G.II.6.) wird der Äquivalenzpunkt an der sprunghaften Änderung des Redoxpotentials erkannt.

*Versuch 8:*

Verlauf des Redoxpotentials bei der Umsetzung von zwei korrespondierenden Redoxpaaren im homogenen System.

Es soll die Änderung des Potentials während der Reaktion



mit Hilfe einer potentiometrischen Anordnung gemessen werden. Als Indikator-elektrode dient ein Platindraht (positiver Pol), als Vergleichselektrode eine Kalomel-elektrode (negativer Pol).

Zunächst werden aus p.A.  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (MOHR'sches Salz) und p.A.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N Lösungen bereitet. Die Normalität bezieht sich in diesem Fall auf Redoxäquivalente. Dabei entspricht einem Redoxäquivalent die Menge, die in der betrachteten Reaktion 1 Mol Elektronen aufnehmen bzw. abgeben kann. Es werden also  $\frac{1}{10}$  Mol  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\frac{1}{60}$  Mol  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pro Liter benötigt.

In einem Becherglas werden 10 ml der 0,1 N Fe(II)-Lösung mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100 ml aufgefüllt. Nach Einbringen und Befestigen der Elektroden wird der entsprechende Meßbereich des Meßinstruments (z. B. eines Röhrenvoltmeters) eingestellt. Danach wird aus einer Bürette nach und nach je 1 ml der 0,1 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung hinzugegeben und nach dem vorsichtigen Durchmischen der Lösung die Skalenänderung notiert. Im Bereich größerer Potentialänderungen werden geringere Volumina zugesetzt. Insgesamt werden 20 ml Lösung zugegeben. Die Skalenänderungen sind auf Millimeterpapier gegen die zugegebenen Milliliter 0,1 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung aufzutragen.

*Frage:*

Welchen Grenzwert nimmt das Redoxpotential an, wenn eine reine Fe(II)-Lösung vorliegt. Ist ein derartiges System praktisch zu verwirklichen?

Entsprechende Messungen können auch an anderen homogenen Redoxsystemen vorgenommen werden ( $\text{Fe}^{2+}$  gegen  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  gegen  $\text{Ce}^{4+}$  usw.).

Ein Beispiel für eine heterogene Redoxreaktion ist die Reaktion der Metalle mit Lösungen, die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen enthalten. Der Redoxvorgang kann folgendermaßen formuliert werden:



Das Metall liefert danach Elektronen an die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und reduziert die hydratisierten Protonen der Oxydationsstufe +1 zu Wasserstoff der Oxydationsstufe 0. Der durch die Elektronenbindung bewirkte Zusammenhalt der Atomrümpfe des Metallgitters wird dadurch zerstört; das Metall geht in Form von hydratisierten Kationen in Lösung.

Die Oxydationskraft des  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ -Systems hängt vom pH-Wert ab:

$$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = -0,059 \text{ pH} \quad (\varepsilon^0 = 0, p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}). \quad (37)$$

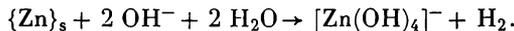
In neutralem Wasser ( $\text{pH} = 7$ ) beträgt das Redoxpotential:

$$\varepsilon = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ Volt.}$$

Infolgedessen sollten alle Metalle, die in der Reihe der Redoxsysteme ein negatives Standardpotential besitzen, von den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen des Wassers oxydiert werden. Das trifft auch für die Alkali- und Erdalkalimetalle zu, die außerordentlich heftig mit Wasser reagieren. Bei einer Reihe anderer Metalle, wie Aluminium, Magnesium und Zink, ist die Reaktion durch die hohe Überspannung des  $\text{H}_2$  stark gehemmt. Dabei spielt auch die Passivierung eine Rolle, die durch eine dünne, festhaftende Oxidschicht auf der Metalloberfläche bedingt ist.

Bei  $\text{pH} = 0$  beträgt das Potential  $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$ . Die Oxydationskraft des Redoxsystems ist also gestiegen, so daß im Prinzip alle Metalle mit negativem Standardpotential durch Säuren, deren Aktivität an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen eins beträgt, gelöst werden. Reaktionshemmungen, wie sie z. B. beim Lösen von reinen Metallen durch Überspannung des  $\text{H}_2$  auftreten, können durch Zugabe von Spuren bestimmter edlerer Metalle behoben werden. Es entsteht ein kurzgeschlossenes Lokalelement, bei dem die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen an den edleren Metalleinschlüssen infolge geringerer Überspannung bevorzugt entladen werden, während das unedlere Metall in der Umgebung dieser Katode in Lösung geht.

Einige Metalle lösen sich auch in alkalischer Lösung unter Wasserstoffentwicklung, obwohl unter diesen Bedingungen die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen sehr gering ist. In einer 1 M Natronlauge ( $\text{pH} = 14$ ) beträgt sie  $10^{-14}$  [mol/l]. Das Redoxpotential  $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}$  sinkt dann auf den Wert  $-0,83$  Volt, wenn wir von dem Einfluß der Aktivitätskoeffizienten absehen. Das Potential ist immer noch positiv genug, um Metalle wie Zink und Aluminium zu oxydieren. Die Redoxreaktion wird gleichzeitig durch die Bildung von Hydroxokomplexen begünstigt:



Hierdurch wird die Konzentration und damit die Aktivität an  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen verringert, so daß das Redoxpotential

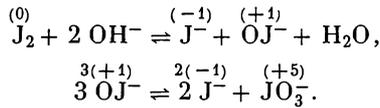
$$\varepsilon = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

erniedrigt wird. Ganz allgemein wird das Redoxpotential durch Komplexbildung stark beeinflußt (s. D.I.4.6.3.).

#### 4.5.2.2. Disproportionierung und Synproportionierung

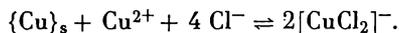
Eine Disproportionierung ist ein besonderer Fall einer Redoxreaktion. Man versteht hierunter den Übergang einer mittleren Oxydationsstufe in eine höhere und niedrigere Oxydationsstufe. Der Stoff oxydiert und reduziert sich also selbst.

Man nennt diese Erscheinung auch Redoxamphoterie. Dieser Reaktionstyp kommt häufig in der Chemie der Halogene vor. Lösen wir beispielsweise Jod in Natronlauge, so disproportionieren die Jodmolekeln zunächst zur Stufe des Jodids und Hypojodits. Das instabile Hypojodit disproportioniert rasch weiter unter Bildung von Jodid und Jodat:

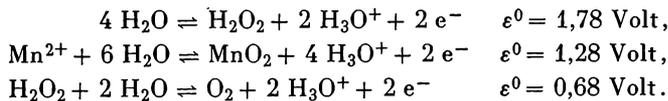


Es entsteht eine farblose Lösung. Beim Ansäuern der Lösung wird durch Verbrauch der  $\text{OH}^-$ -Ionen Jod zurückgebildet. Dieser umgekehrte Vorgang, die Bildung einer mittleren Oxydationsstufe des Elements aus einer höheren und niedrigeren Stufe, wird Syn- oder Konproportionierung genannt.

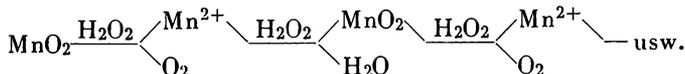
Auch bei verschiedenen Nebengruppenelementen, wie Mangan, Quecksilber und Kupfer, können derartige Reaktionen beobachtet werden. Metallisches Kupfer bildet mit den hydratisierten  $\text{Cu}^+$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zwei verschiedene Redoxpaare mit folgenden Standardpotentialen:  $\text{Cu}/\text{Cu}^+ = 0,52$  Volt,  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = 0,35$  Volt. Danach besitzt das  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ -System das höhere Potential.  $\text{Cu}^+$ -Ionen können sich deshalb, wenn sie in höheren Konzentrationen in wäßriger Lösung vorliegen, selbst unter Bildung von  $\text{Cu}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen oxydieren. Deshalb können Salze wie  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuNO}_3$  im wäßrigen System nicht hergestellt werden. In den Lösungen schwerlöslicher  $\text{Cu(I)}$ -Verbindungen wie  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuJ}$  oder stabiler Komplexsalze wie  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  ist die Konzentration der hydratisierten  $\text{Cu}^+$ -Ionen nur gering. Der NERNSTschen Gleichung entsprechend ist das Redoxpotential verringert und sinkt unter das Potential des  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ -Systems. Deshalb bildet sich auch aus metallischem Kupfer und Kupfer(II)-salzen bei Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ -Ionen durch Synproportionierung das Dichlorocuprat(I)-Ion (s. D.III.16.1.2.):



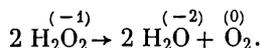
Interessant ist auch das Verhalten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegen  $\text{Mn(II)}$ -Salze und  $\text{MnO}_2$  infolge der Abstufung der Potentiale folgender Systeme:



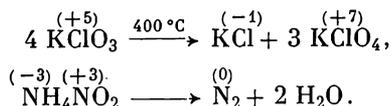
Danach kann  $\text{H}_2\text{O}_2$  einmal  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{MnO}_2$  oxydieren, andererseits aber auch  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduzieren. Das erklärt auch die katalytische Selbstzersetzung des „metastabilen“  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Zusatz von geringen Mengen  $\text{MnO}_2$  oder Mangan(II)-Salzen:



$\text{H}_2\text{O}_2$  geht dabei unter Disproportionierung in die thermodynamisch stabileren Oxydationsstufen 0 und  $-2$  des Sauerstoffs über:

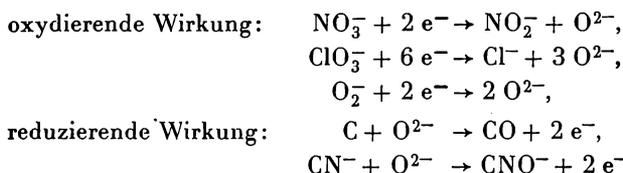


Disproportionierungen und Konproportionierungen werden häufig auch durch Erhitzen der Substanzen ausgelöst:

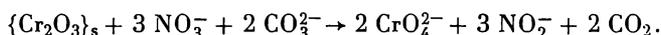


#### 4.5.2.3. Redoxvorgänge in Salzschnmelzen

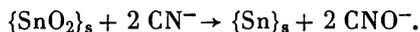
Besondere Redoxprozesse erfolgen in den Salzschnmelzen, in denen Oxydationsmittel wie  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder Reduktionsmittel wie  $\text{KCN}$  oder Kohlenstoff anwesend sind. Hier ist der Elektronenaustausch gleichzeitig mit einer Übertragung von Sauerstoff-Ionen gekoppelt:



Bei Oxydationsschnmelzen werden stets  $\text{O}^{2-}$ -Ionen von dem oxydierten Element verbraucht. Auf diese Weise wird die höhere Ladung durch eine höhere Koordination von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen kompensiert. Deshalb wird auch die Aufschlußwirkung erhöht, wenn gleichzeitig basische Stoffe wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugesetzt werden, die zusätzlich  $\text{O}^{2-}$ -Ionen liefern. Der Aufschluß von Chrom(III)-oxid in einer kombinierten Nitrat-Carbonat-Schnmelze ist hierfür ein Beispiel:



Beim Aufschluß von Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ), der ähnlich wie  $\text{SiO}_2$  eine hochvernetzte, schwerlösliche Substanz ist, müssen umgekehrt die Sauerstoff-Atome der Sn—O—Sn-Bindungen herausgespalten werden. Diese Aufgabe übernehmen z. B. Cyanid-Ionen, welche hierbei in Cyanat-Ionen übergehen. Gleichzeitig erfolgt die Reduktion zum metallischen Zinn:



#### 4.5.2.4. Elektrochemische Redoxvorgänge

##### 4.5.2.4.1. Elektrolyse

Unter Elektrolyse verstehen wir die Zersetzung eines Stoffes durch den elektrischen Strom. Die Elektrolyseapparatur besteht aus zwei Elektroden, einer äußeren Gleichstromquelle und dem Gefäß zur Aufnahme der Elektrolytlösung oder Salzschnmelze (Bild D.21.). Die Katode ist mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden und wird von dieser mit Elektronen versorgt. Sie ist ein unerschöpfliches Elektronenreservoir und wirkt als Reduktionsmittel. Der Anode werden dagegen durch den positiven Pol der Stromquelle Elektronen entzogen. Sie ist deshalb eine Stelle der Elektronenaufnahme und wirkt als Oxydationsmittel. Das Besondere des elektrolytischen Redoxvorganges besteht darin, daß die beiden gekoppelten Teilvorgänge, die Reduktion und Oxydation, räumlich

getrennt verlaufen. An der Katode erfolgt die Entladung von Kationen, die bei Metallionen zur Metallabscheidung führt oder im Fall von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zur Wasserstoffentwicklung. An der Anode werden dagegen im allgemeinen Anionen entladen, wobei im wäßrigen System sehr häufig Sauerstoffentwicklung zu beobachten ist. Werden angreifbare Elektroden wie Kupfer verwendet, kann auch anodische Auflösung des Metalls unter Bildung von Kationen eintreten.

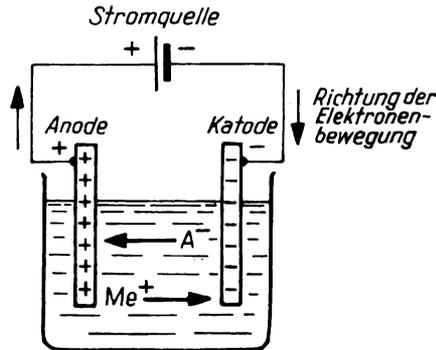


Bild D.21. Schema einer Elektrolyseapparatur

Im einzelnen hängt der Redoxprozeß hauptsächlich von der Spannung und der Art der vorhandenen Ionen ab. Zunächst muß die an den Elektroden liegende Spannung, die sog. Klemmenspannung, einen bestimmten Mindestwert überschreiten. Elektrolysieren wir beispielsweise eine verdünnte Salzsäure zwischen Platinelektroden, so geht bei kleinen Spannungen zunächst ein Stromstoß durch die Lösung, durch den an der Katode Wasserstoff, an der Anode Chlor abgeschieden wird. Es entstehen auf diese Weise die beiden Redoxsysteme  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ , welche die Halbzellen einer elektrochemischen Kette bilden, deren Potential der äußeren Spannung entgegengerichtet ist. Deshalb kommt der anfängliche Strom bald zum Erliegen. Erst wenn mit wachsender Klemmenspannung  $U_{\text{Kl}}$  der Partialdruck der abgeschiedenen Gase den äußeren Druck erreicht und die Gase entweichen können, beginnt ein dauernder Strom zu fließen und somit die Zersetzung des Elektrolyten. Diese Spannung heißt deshalb *Zersetzungsspannung*. Sie entspricht bei Standardbedingungen der Differenz der Standardpotentiale der beiden Redoxpaare. Da das Standardpotential des Systems  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  Null beträgt, ergibt sich für Salzsäure der Aktivität 1 als Zersetzungsspannung das Standardpotential des  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ -Systems (= 1,36 Volt). Bei Überspannungseffekten kann die Zersetzungsspannung auch erheblich über dem berechneten Wert liegen. Bei weiterer Steigerung der Spannung wächst der Strom  $i$  nach dem OHMSchen Gesetz

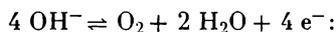
$$i = \frac{U_{\text{Kl}} - U_{\text{Z}}}{R}, \quad (38)$$

wobei  $R$  dem Widerstand zwischen den beiden Elektroden entspricht. Die effektive Spannung ist also die Differenz zwischen Klemmen- und Zersetzungsspannung.

Die Art der entladenen Ionen ist in erster Linie von dem Potential der Redoxpaare abhängig, die sich im System bilden können, und erst in zweiter Linie von

der Konzentration. Dabei wird an der Katode diejenige Kationenart zuerst entladen, die zum System mit dem höchsten Redoxpotential gehört; an der Anode dagegen dasjenige Anion, welches das Redoxsystem mit dem niedrigsten Potential bildet. Betrachten wir z. B. die Elektrolyse einer 1 M NaCl-Lösung. In der Lösung befinden sich  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen neben  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen im Molverhältnis 1:10<sup>-7</sup>. Alle Ionenarten beteiligen sich am Stromtransport. An der Katode sind zwei Redoxpaare zu betrachten: Das Na/Na<sup>+</sup>-System, dessen Potential bei der gewählten Konzentration der Na<sup>+</sup>-Ionen annähernd dem Standardpotential  $\varepsilon^0 = -2,71$  Volt entspricht, und das System  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ , welches infolge der geringen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration ein negatives Redoxpotential  $\varepsilon = -0,059 \text{ pH} = -0,41$  Volt aufweist. Da dieses Potential jedoch höher liegt als das des Redoxpaares Na/Na<sup>+</sup>, entwickelt sich an der Katode Wasserstoff. Die verbrauchten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden durch das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers ständig nachgebildet, so daß im Verlauf der Elektrolyse eine alkalische Lösung entsteht.

An der Anode stehen  $\text{OH}^-$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Konkurrenz. Das Potential des  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ -Redoxpaares ist  $\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = \varepsilon^0 = 1,36$  Volt, da die Aktivität  $a_{\text{Cl}^-}$  zunächst annähernd eins ist. Das Potential des  $\text{OH}^-/\text{O}_2$ -Systems ergibt sich durch Anwendung der NERNSTschen Gleichung auf die Halbreaktion



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} = 0,40 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} = 0,40 + 0,059 \cdot 7 = 0,83 \text{ Volt.}$$

Danach sollte sich bei der Elektrolyse an der Anode Sauerstoff entwickeln. Infolge der hohen Überspannung des  $\text{O}_2$  am Platin (in der Regel 0,50 bis 0,70 Volt), ist aber die Entladung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen bevorzugt. Erst wenn im Verlaufe der Elektrolyse die Konzentration an  $\text{Cl}^-$  abnimmt und sich die Zahl der  $\text{OH}^-$ -Ionen vergrößert, entwickelt sich neben Chlor auch Sauerstoff.

#### 4.5.2.4.2. Redoxvorgänge in galvanischen Elementen

Bei galvanischen Elementen erfolgen die Oxydations- und Reduktionsvorgänge ebenfalls an den Phasengrenzen zwischen Elektroden und Elektrolyten in räumlich getrennten Gebieten. Beim DANIELLSchen Element (Bild D.22.) taucht ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung und ein Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung. Beide Lösungen sind durch ein Diaphragma  $D$  (poröser Tonzylinder) getrennt. Das Gesamtsystem besteht aus zwei Redoxpaaren:  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ . Das Paar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  ist gemäß seines Standardpotentials ( $\varepsilon^0 = -0,76$  Volt) das elektronenliefernde System:

$\{\text{Zn}\}_s \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ . Das System  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ( $\varepsilon^0 = 0,345$  Volt) nimmt Elektronen auf:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \{\text{Cu}\}_s$ .

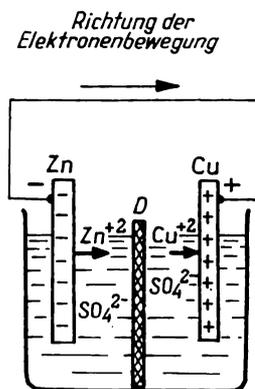


Bild D.22.  
DANIELLSches Element

Verbinden wir beide Halbelemente durch einen Metalldraht über ein Amperemeter, so beobachten wir als Folge der Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden

einen Stromfluß. Die aus den beiden Halbreaktionen erzeugte Energie kann auf diesem Wege zu Arbeitsleistungen verwendet werden. Es fließen dabei Elektronen

von der Zinkanode zur Kupferkatode. Die Spannung der Zelle ist bei Standardbedingungen die Differenz der Standardpotentiale der beiden Redoxpaare (Bild D.23.).

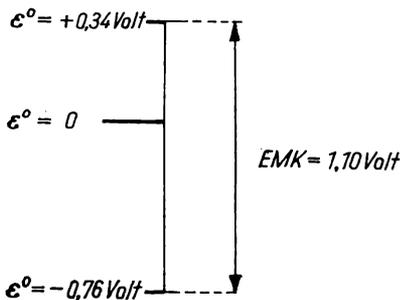


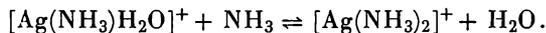
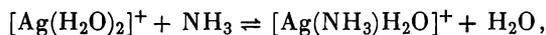
Bild D.23.

Spannung des DANIELLSCHEN Elements

## 4.6. Komplexreaktionen

### 4.6.1. Komplexbildung und Komplexdissoziation

Wird zur Lösung eines Silbersalzes Ammoniak hinzugefügt, so wird das am Silber-Ion gebundene Wasser schrittweise gegen Ammoniak ausgetauscht:



Die Überführung der hydratisierten Ionen in Komplexe mit anderen Liganden wird im allgemeinen als Komplexbildung bezeichnet, obwohl es sich im eigentlichen Sinne um einen Ligandenaustausch handelt.

Auf die reversiblen Stufenreaktionen läßt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden. Da es sich um verdünnte wäßrige Lösungen handelt, kann die Aktivität des Wassers näherungsweise eins gesetzt werden. Wir erhalten dann für die erste und zweite Bildungskonstante des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ions:

$$K_1 = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{NH}_3}} = 4,8 \cdot 10^{-4}, \quad K_2 = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} \cdot a_{\text{NH}_3}} = 1,4 \cdot 10^{-4}.$$

Das komplex gebundene Wasser wird nach Übereinkunft in den Formeln meist nicht mitgeschrieben.

Die Gleichgewichtskonstante, welche den Vorgang  $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  als Einstufenprozeß beschreibt, ist die *Bruttobildungs- oder Stabilitätskonstante*  $K_B$  des Komplexes

$$K_B = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{NH}_3}^2}.$$

Wie sich leicht nachweisen läßt, erhält man diese Konstante durch Produktbildung von  $K_1$  und  $K_2$ . Die Stabilitätskonstante des  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ions beträgt also  $K_B = K_1 \cdot K_2 = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ [l}^2/\text{mol}^2\text{]}$ .

Die hier abgeleiteten Beziehungen gelten allgemein für jede Komplexbildung. Für einen Komplex mit  $n$  Liganden ist die Bruttobildungskonstante das Produkt der  $n$  Einzelkonstanten:

$$K_B = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n. \quad (39)$$

Der  $K_B$ -Wert ist die Maßzahl für die thermodynamische Stabilität des Komplexes. In Tabelle D.16. sind die  $\lg K_B$ -Werte einiger wichtiger Komplexe aufgeführt.

Tabelle D.16.  
 $\lg K_B$ -Werte der Bruttobildungskonstanten  
 einiger Komplexe

Komplexbildungsgleichgewicht	$\lg K_B$ = $pK_D$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,1
$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13,6
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	21,0
$\text{Au}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	28
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,0
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	16,9
$\text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	5,1
$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35,2
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	13,3
$\text{Cu}^+ + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	27,3
$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	44
$\text{J}_2 + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{J}_3^-$	2,9
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	15,3
$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	40,5
$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{J}^- \rightleftharpoons [\text{HgJ}_4]^{2-}$	30,3
$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	9,0

Die Umkehrung der Komplexbildung ist die Komplexdissoziation. Auch diese Reaktion verläuft stufenweise, wobei im allgemeinen unter Erhaltung der Koordinationszahl Komplexliganden gegen Wassermolekeln ausgetauscht werden. Zwischen den Gleichgewichtskonstanten und den  $pK$ -Werten der beiden Reaktionsarten bestehen folgende Beziehungen:

$$K_B = \frac{1}{K_D} \quad \text{und} \quad pK_B = -pK_D \quad (40)$$

( $K_D$  = Bruttodissoziationskonstante).

Die Einzelkonstanten sind notwendig, wenn man die komplizierten Verhältnisse in einer Komplexlösung beurteilen möchte. Ein anschauliches Bild vermittelt die graphische Darstellung, in der das prozentuale Verhältnis der Molmenge des  $n$ -ten Stufenkomplexes zur gesamten Molmenge des Zentralions gegen den Logarithmus der Konzentration des Komplexbildners aufgetragen ist. Im

Bild D.24. sind die entsprechenden Existenzbereiche des  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Systems abgebildet. Im Gebiet von  $C_{\text{NH}_3} = 10^{-6}$  bis  $10^{-1}$  [mol/l] erkennt man deutlich die stufenweise Bildung des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexes. Im allgemeinen liegen bei einer bestimmten Ammoniakkonzentration mehrere Komplexarten nebeneinander vor. Zum Beispiel liegen bei  $C_{\text{NH}_3} = 10^{-2}$  [mol/l] der Di-, Tri- und Tetramminkomplex in folgenden Molprozenten vor:

$$[\text{CuA}_2]^{2+} = 3\%, \quad [\text{CuA}_3]^{2+} = 32\%, \quad [\text{CuA}_4]^{2+} = 65\%.$$

Im Bereich von  $C_{\text{NH}_3} = 10^{-2}$  bis 1 [mol/l] wird vorwiegend  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  gebildet. Bei noch höheren Ammoniakkonzentrationen ist die Existenz von  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  nachgewiesen worden. Hierbei ändert sich die Koordinationszahl des Kupfers von vier auf fünf. Das erklärt auch den relativ großen Existenzbereich des  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexes.

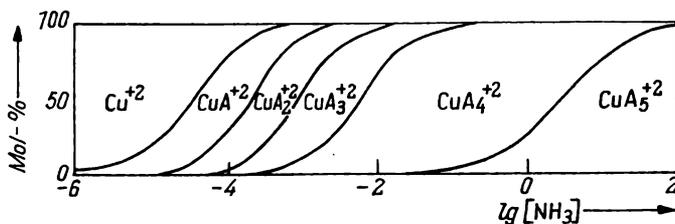


Bild D.24. Existenzbereiche der Kupferammin-Komplexe

Für viele praktische Zwecke sind die Bruttokonstanten ausreichend. Bei stabilen Komplexen und bei großem Überschuß des Komplexbildners kann mit ihrer Hilfe die Konzentration der freien (hydratisierten) Zentralionen in wässrigen Lösungen berechnet werden. Diese Konzentration ist für die meisten präparativen und analytischen Zwecke ausschlaggebend. Unter den genannten vereinfachenden Voraussetzungen kann man annehmen, daß sich die überwiegende Anzahl der Zentralionen in einem definierten Komplex (meist in dem mit der höchsten Koordinationszahl) befindet und die Konzentration der freien Liganden praktisch gleich der Bruttokonzentration des Komplexbildners ist.

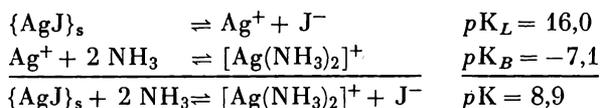
*Beispiel:* Wir wollen die Gleichgewichtskonzentration der hydratisierten Kupfer-Ionen berechnen, wenn folgende Bruttokonzentrationen vorliegen:  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-3}$  [mol/l] und  $C_{\text{NH}_3} = 10^{-1}$  [mol/l]. Wie Bild D.24. zeigt, liegt bei dieser Ammoniakkonzentration fast ausschließlich der  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex vor, dessen Konzentration deshalb annähernd der Bruttokonzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen entspricht ( $\approx 10^{-3}$  [mol/l]). Die Konzentration des Ammoniaks wird bei der Komplexbildung nur unwesentlich verringert:  $C_{\text{NH}_3} \approx C_{\text{NH}_3} - 4C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,100 - 0,004 \approx 0,1$  [mol/l]. Mit der Bruttobildungskonstante des Tetramminkomplexes  $K_B = 10^{13,3}$  [l<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>] ergibt sich dann:

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{c_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{K_B \cdot c_{\text{NH}_3}^4} = \frac{10^{-3}}{10^{13,3} \cdot 10^{-4}} = 10^{-12,3} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ [mol/l]}.$$

#### 4.6.2. Kombinierte Fällungs- und Komplexbilddgewichte

Die Auflösung schwerlöslicher Salze durch Komplexbildung wird in der analytischen Chemie häufig angewendet. Hierbei wird das Gleichgewicht zwischen gesättigter Lösung und Bodenkörper durch die Verringerung einer Ionenart beeinflusst. Das gestörte Gleichgewicht stellt sich durch Auflösung des festen Bodenkörpers wieder ein. Bei Zugabe eines Überschusses des Komplexbildners löst sich der gesamte Niederschlag auf. Die Richtung der Gesamtreaktion hängt vom Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Verbindung und von der Stabilitätskonstante des Komplexes ab.

*Beispiel:* Wir wollen berechnen, ob sich AgJ durch eine Ammoniaklösung in den Diammin-Silber(I)-komplex überführen läßt. Die Gesamtreaktion kann aus folgenden Teilvorgängen kombiniert werden, deren  $pK$ -Werte sich addieren:



Die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion beträgt:

$$K = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot a_{\text{J}^-}}{a_{\text{NH}_3}^2} = 10^{-8,9} \approx 1,3 \cdot 10^{-9}.$$

Deshalb findet auch bei hohen Ammoniakkonzentrationen keine merkliche Löse-reaktion statt.

Behandeln wir dagegen AgJ mit einer Cyanidlösung, so erfolgt auf Grund der hohen Stabilitätskonstante des  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ions ( $pK_B = -21$ ) vollständige Auflösung des Salzes. Die analoge Rechnung ergibt für die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion:

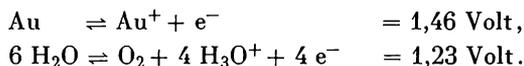
$$K = \frac{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} \cdot a_{\text{J}^-}}{a_{\text{CN}^-}^2} = 10^5.$$

Die Reaktion läuft demnach in Richtung der Komplexbildung ab.

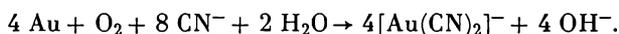
#### 4.6.3. Komplexbildung und Redoxpotential

Durch Komplexbildung kann das Redoxpotential eines korrespondierenden Redoxpaares stark erniedrigt werden. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der Aufbereitung des Goldes durch die Cyanidlaugerei ausgenutzt.

Aus der praktischen Erfahrung ist bekannt, daß das Edelmetall Gold unter Standardbedingungen von Sauerstoff nicht oxydiert wird. Das folgt theoretisch auch aus der Lage der Standardpotentiale der beiden korrespondierenden Redoxpaare:



Bei Behandlung mit sauerstoffhaltiger KCN-Lösung geht das metallische Gold als  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex in Lösung:



Der Sauerstoff wirkt dabei als Oxydationsmittel, der das Metall in die Oxydationsstufe +1 überführt. Die Ursache ist die enorme Herabsetzung des Potentials des Au/Au<sup>+</sup>-Redoxpaares durch die verringerte Au<sup>+</sup>-Konzentration, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt:

$$K_B = \frac{c_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}}{c_{\text{Au}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}^2} = 10^{28} \text{ [l}^2/\text{mol}^2\text{]}.$$

Wir nehmen an:  $c_{\text{CN}^-} = 1 \text{ [mol/l]}$  und  $c_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 10^{-2} \text{ [mol/l]}$ .

Daraus folgt:

$$c_{\text{Au}^+} = \frac{10^{-2}}{10^{28} \cdot 1^2} = 10^{-30} \text{ [mol/l]},$$

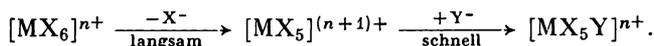
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,059 \lg c_{\text{Au}^+} = 1,46 - 30 \cdot 0,059 = -0,31 \text{ Volt.}$$

Das Potential des O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Systems ist damit in der Lage, selbst bei geringen Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs die Oxydation des Goldes zu bewirken.

#### 4.6.4. Ligandenaustausch bei Komplexen

Aus der thermodynamischen Stabilität eines Komplexes kann nicht die Geschwindigkeit abgeleitet werden, mit der die Liganden am Zentralion gegen andere ausgetauscht werden (s. S. 377). Die Kinetik der Austauschreaktion wird vielmehr von den verschiedenen Möglichkeiten des Reaktionsweges und den hiermit verknüpften Aktivierungsenergien bestimmt. Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse werden zwei Grenzmodelle benutzt, die am Beispiel der oktaedrischen Komplexe erläutert werden sollen. Diese Konfiguration tritt in der anorganischen Chemie besonders häufig auf.

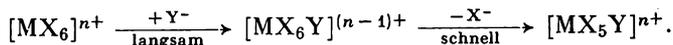
Beim S<sub>N</sub>1-Mechanismus ist der erste Schritt die Abspaltung eines Liganden, wodurch ein instabiler Zwischenkomplex entsteht, der entweder die Konfiguration einer trigonalen Bipyramide oder einer quadratischen Pyramide aufweisen kann. Der koordinativ ungesättigte Zustand wird durch Anlagerung eines neuen Liganden aufgehoben:



Der erste Schritt bedarf einer besonders hohen Aktivierungsenergie und verläuft deshalb am langsamsten. Der letzte Schritt wird dagegen sehr schnell vollzogen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zwar von der Konzentration des Ausgangskomplexes, jedoch nicht von der Konzentration des substituierenden Liganden Y<sup>-</sup> beeinflusst. Die Kurzbezeichnung S<sub>N</sub>1 bedeutet: Substitution — nucleophil (Y<sup>-</sup> kann als Base betrachtet werden) — monomolekular (in der Geschwindigkeitsgleichung tritt nur die Konzentration des einen Partners auf).

Beim S<sub>N</sub>2-Mechanismus handelt es sich dagegen um eine bimolekulare Reaktion. Zunächst erfolgt Anlagerung eines Liganden an den oktaedrischen Komplex. Voraussetzung hierfür ist die Existenz eines frei verfügbaren Orbitals, dessen Energie nicht zu stark über dem Niveau der übrigen sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-Hybridorbitale liegt. Es entsteht ein aktivierter Zwischenkomplex mit der Koordinationszahl sieben

(pentagonale Bipyramide). Die Reaktion wird durch den Ausstoß eines Liganden beendet:



Auch hier ist der erste Teilschritt der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt hier von der Konzentration der beiden Partner  $[\text{MX}_6]^{n+}$  und  $\text{Y}^-$  ab, verläuft also bimolekular.

Häufig läßt sich bei den bisher untersuchten Systemen experimentell und theoretisch keinerlei eindeutige Entscheidung treffen, welcher der beiden diskutierten Mechanismen verwirklicht ist. Man kann annehmen, daß in vielen Fällen ein gleitender Austausch der Liganden stattfindet, bei dem Dissoziation und Anlagerung gleichzeitig erfolgen:

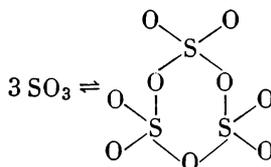


Auch die Bildung eines Ionenpaares  $[\text{MX}_6]^{n+} \text{Y}^-$  kann angenommen werden. Der Reaktionsmechanismus wird ferner häufig durch die Beteiligung des Lösungsmittels am Austauschvorgang beeinflusst.

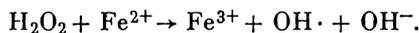
#### 4.7. Polymerisation und Kondensation

Unter *Polymerisation* versteht man die Zusammenlagerung gleichartiger Atome oder Molekeln. Die Molmasse des Polymerisats ist ein ganzzahliges Vielfaches der monomeren Einheit.

Polymerisationen treten einmal bei koordinativ ungesättigten Molekeln auf. So führt die Vereinigung von Schwefeltrioxidmolekeln auf Grund des freien Orbitals am Schwefel zur Bildung des trimeren, ringförmigen  $\gamma\text{-SO}_3$ , in dem der Schwefel die Koordinationszahl vier besitzt

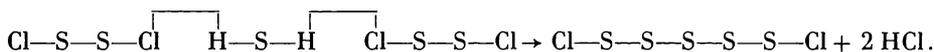
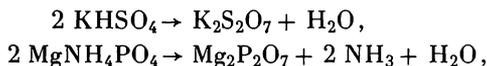


Besonders häufig sind Polymerisationsreaktionen, die über Radikale verlaufen. Radikalteilchen, die sich durch ungepaarte Elektronen auszeichnen, entstehen bei der homolytischen Spaltung von Atombindungen, besonders bei der Pyrolyse von vielen Verbindungen und bei einigen Redoxreaktionen. So führt die Reduktion von Wasserstoffperoxid durch  $\text{Fe(II)}$ -Ionen zu freien Hydroxylradikalen:



Deshalb ist eine derartige Lösung in der Lage, die Polymerisation von Acrylnitril  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  zu Polyacrylnitril zu katalysieren, während weder  $\text{H}_2\text{O}_2$  noch  $\text{Fe}^{2+}$  für sich allein wirksam sind.

*Kondensation* ist die Zusammenlagerung gleichartiger oder verschiedenartiger Molekeln unter gleichzeitiger Abspaltung einfacher Molekeln wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Halogenwasserstoffe und Alkohole. Die Molmasse des Kondensationsproduktes ist deshalb geringer als die Summe der Molmassen der Ausgangskomponenten. In der anorganischen Chemie sind Kondensationsreaktionen sehr häufig:



Die Kondensation von Oxo- und Hydroxokomplexen unter Wasserabspaltung kann in Lösung zu Polykationen führen, wie am Beispiel der Hydroxo-aquo-komplexe des Aluminiums gezeigt wurde (s. S. 417). In ähnlicher Weise verläuft die Bildung basischer Salze beim Erhitzen von Salzhydraten:

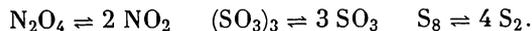


Eine andere Möglichkeit ist die Kondensation zu Polyanionen, die, wie wir bei den polymeren Substanzen gesehen haben, zu den mannigfaltigsten stofflichen Zusammensetzungen und Strukturen führt. Zu diesem Gebiet gehören z. B. die Isopolysäuren des Bors, Siliciums, Phosphors, Molybdäns und Wolframs, die Schicht- und Raumnetzstrukturen der Silicate und das ausgedehnte Gebiet der Heteropolysäuren.

Im Gegensatz zur intermolekularen Kondensation erfolgt bei der intramolekularen Kondensation die Abspaltung aus kondensationsfähigen Gruppen der gleichen Molekel. Ein Beispiel ist der Ringschluß der Triphosphorsäure durch Kondensation der endständigen Hydroxidgruppen und Bildung von Trimetaphosphorsäure (s. S. 381).

#### 4.8. Thermische Dissoziation und solvolytische Spaltung

Zur thermischen Dissoziation zählen alle Reaktionen, bei denen unter dem Einfluß von thermischer Energie Bindungen gespalten werden und Verbindungen in Bruchstücke zerlegt werden. Im engeren Sinne verstehen wir hierunter die Umkehrung der Polymerisation, wobei in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht polymere Molekeln in niedermolekulare oder monomere Einheiten zerfallen:

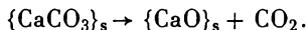


Bei der thermischen Dissoziation der Molekeln können auch Atome entstehen. Der Dissoziationsvorgang ist nicht nur von der Dissoziationsenthalpie abhängig, die ein Maß für die Stärke der Bindung in der Molekel ist. Er wird auch in starkem Maße von der Entropieänderung während der Reaktion bestimmt. Ganz allgemein wächst die Zahl der möglichen Energiezustände und damit die Entropie während der Dissoziation stark. Bei Molekeln wird die Zahl der Energieniveaus von den erlaubten Schwingungs- und Rotationszuständen festgelegt.

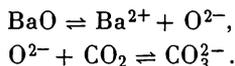
Dazu kommt noch die Energiespeicherung durch Aufnahme von Translationsenergie. Die Energieniveaus liegen bei der Translationsenergie wesentlich dichter als bei der Schwingungs- und Rotationsenergie. Bei der Dissoziation der Molekeln in Atome fallen zwar die Schwingungs- und Rotationssterme weg, durch die vergrößerte Teilchenzahl werden aber die Möglichkeiten zur Aufnahme von Translationsenergie stark vermehrt, so daß im Endeffekt die Entropie wächst, d. h.  $\Delta S > 0$  wird. Mit steigender Temperatur verläuft die Dissoziation unter Gewinn von freier Enthalpie, weil gemäß  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  die positive Dissoziationsenthalpie  $\Delta H$  vom Entropieglied  $-T\Delta S$  überspielt wird.

Der Vergleich der Dissoziation der Halogenmolekeln durch WICKE und FRANCK<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die Änderung der Entropie im Falle der Fluormolekeln größer ist als bei den anderen Halogenen. Die starke Entropieänderung beim Übergang von  $F_2 \rightleftharpoons 2 F$  kann auf die besondere Elektronenstruktur der Fluormolekel zurückgeführt werden. Durch den starren Elektronenaufbau (s. D.II.4.) ist die Zahl der Schwingungs- und Rotationsniveaus stark vermindert und der Entropiewert verhältnismäßig niedrig. Beim Übergang zu den Atomen und der vermehrten Möglichkeit zur Aufnahme von Translationsenergie wächst hier die Entropie besonders stark. Deshalb liegt der Dissoziationsgrad des Fluors bei gleicher Temperatur höher als der des Joddampfes, obwohl die Dissoziationsenthalpie des  $F_2$  ( $D_0 = 37,4$  kcal/mol) um rund 2 kcal höher liegt als die des  $J_2$  ( $D_0 = 35,6$  kcal/mol). Die relativ starke Dissoziation der Fluormolekeln ist eine der Ursachen für die besondere Reaktionsfähigkeit des Fluors.

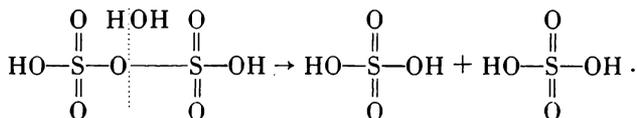
Im weiteren Sinne gehören zur thermischen Dissoziation auch Reaktionen, die zur Veränderung des Oxydationszustandes führen:  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$  und die Abspaltung von flüchtigen Produkten aus festen Verbindungen:



Die Thermolyse der Erdalkalicarbonate ist eine Gleichgewichtsreaktion, auf die das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann (s. S. 245). Die Zersetzungstemperatur wird erreicht, wenn der Partialdruck des abgespaltenen  $CO_2$  den Außendruck erreicht. In der Reihe  $MgCO_3$ - $CaCO_3$ - $BaCO_3$  steigt die thermische Stabilität, weil mit zunehmender Kationengröße die  $O^{2-}$ -Donator-Wirkung der Oxide wächst. Hierdurch wird der Zerfall des Carbonat-Ions zurückgedrängt:



Eine andere Abbaureaktion ist die Solvolyse. Hierbei werden unter dem Einfluß des Lösungsmittels polare oder polarisierte Atombindungen gespalten, wobei sich im allgemeinen Bestandteile des Lösungsmittels an die Bruchstücke anlagern. Bei der Dischwefelsäure erfolgt die hydrolytische Spaltung zu Schwefelsäure schon bei Zugabe von Wasser:



<sup>1)</sup> WICKE, E., und E. U. FRANCK, Angew. Chem. 66, 701 (1954).

Bei hochkondensierten Verbindungen gelingt die Spaltung der polaren Brückenbindungen nur durch Aufschlußreaktionen in der Schmelze (s. S. 423 u. S. 443).

Auch die „Verseifung“ der Blausäure durch warme konzentrierte Schwefelsäure ist im Endergebnis eine hydrolytische Spaltung. Man kann annehmen, daß die Angriffspunkte der Reaktion der negativierte Stickstoff und der positivierte Kohlenstoff der polaren Molekel sind, an die sich schrittweise Protonen und Hydroxid-Ionen des Wassers anlagern. Hierbei werden insgesamt pro HCN drei Wassermolekeln verbraucht. Bei der Anlagerung der letzten H<sub>2</sub>O-Molekel erfolgt Spaltung der Bindung. Das Schema des Abbaus läßt sich folgendermaßen darstellen:



Die entstehende Orthoameisensäure HC(OH)<sub>3</sub> ist instabil. Die intramolekulare Wasserabspaltung führt zu Ameisensäure HCOOH, die unter dem wasserentziehenden Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure in ihr Anhydrid CO überführt wird. Die Endprodukte der Reaktion sind demnach Kohlenmonoxid und Ammoniumsulfat. In konzentrierter warmer Natronlauge, in der die hydrolytische Spaltung ebenfalls beschleunigt abläuft, entsteht aus NaCN dagegen Natriumformiat (Salz der Ameisensäure) und NH<sub>3</sub>.

Solvolytische Reaktionen unter Verwendung nichtwäßriger Lösungsmittel werden in der präparativen Chemie häufig angewendet.

Ein Beispiel ist die Darstellung des Diamids der schwefligen Säure durch Ammonolyse von Thionylchlorid in flüssigem Ammoniak:



## D.II. NICHTMETALLE

### Allgemeine Betrachtung

Der Nichtmetallcharakter eines Elements ist im allgemeinen um so stärker ausgeprägt, je leichter die entsprechenden Atome Elektronen aufnehmen. Bedingt wird das durch einen kleinen Atomradius (s. D.I. 2.1.5.1.), außerdem durch eine wirksame, nicht so stark durch innere Elektronen abgeschirmte Kernladung. Meist sind in den Atomen noch wenig freie Orbitale vorhanden. Die Nichtmetalle stehen deshalb gesondert rechts und oben im Periodensystem. Der größte Teil der Nichtmetalle zeichnet sich durch Reaktivität aus. Von ihnen kommen nur Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff als Elementverbindungen in der Natur vor.

In allen diesen Elementverbindungen wird die Verknüpfung der Atome durch starke kovalente Bindungen bewirkt. In Festverbindungen müssen wir zwischen zwei verschiedenen Gittertypen unterscheiden, den VAN-DER-WAALSSchen Molekül-

gittern und den Gittern vom Diamanttyp. Zwischen beiden Typen gibt es eine Reihe von Übergängen (Faser-, Ring-, Netzstrukturen) (D.I.3.1.).

Bei den Verbindungen der Nichtmetalle untereinander entstehen polare kovalente Verbindungen (D.I.3.2.2.), wie z. B.  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  und  $\text{PCl}_3$ .

Die wichtigsten Verbindungsklassen der Nichtmetalle sind die Nichtmetallhydride, Nichtmetalloxide und die Halogenverbindungen der Nichtmetalle. An diesen Verbindungen lassen sich die wichtigsten Reaktionstypen der anorganischen Chemie (D.I.4.) in allen Beziehungen studieren.

Bei den Verbindungen der Nichtmetalle mit Metallen entstehen die salzartigen Verbindungen:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ . Salzartige Verbindungen entstehen aber auch durch die sog. bindungsisomere Umlagerung der Nichtmetallhalogenverbindungen:



## D.1. Das $1s^1$ -Element - der Wasserstoff

Die Besonderheiten des Atomaufbaus des Wasserstoffs bestimmen sein gesamtes physikalisches und chemisches Verhalten. Es wären zu nennen:

1. Die Kapazität der Außenschale ( $n = 1$ ) ist mit zwei Elektronen abgesättigt, da auf Grund der Beziehungen der Quantenzahlen  $l$  und  $m = 0$  sein müssen.
2. Der Wasserstoff geht vor allem eine kovalente Elektronenpaarbindung ein, wobei seine Valenzschale vollständig abgesättigt wird. Die Elektronenpaarbindung ist aber keine Voraussetzung, da auch im  $\text{H}_2^+$  eine Einelektronenbindung vorhanden ist (B.6.2.3.).
3. Das Fehlen der inneren Schalen bewirkt, daß der Abschirmeffekt gleich Null ist und die Elektronen deshalb in starker Wechselwirkung mit dem Kern stehen.

*Frage:*

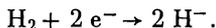
Welche Ähnlichkeiten und Unterschiede bestehen in der Elektronenkonfiguration des Wasserstoffs im Vergleich mit den Elementen der ersten, vierten und siebenten Hauptgruppe?

Das Wasserstoff-Atom bildet im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand unter normalen Bedingungen eine  $\text{H}_2$ -Molekel. Es handelt sich um eine unpolare kovalente Verbindung, deren Gitter im festen und flüssigen Zustand durch besonders schwache VAN-DEER-WAALSsche Kräfte zusammengehalten wird. Schmelz- und Siedepunkt sind deshalb extrem niedrig.

Bei einer Reaktion muß die  $\text{H}_2$ -Molekel, die außerordentlich stabil ist, durch große Energiezufuhr aufgespalten werden. Nach folgenden Möglichkeiten tritt eine Spaltung ein:

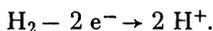
1. Es werden durch homolytische Spaltung Wasserstoffradikale, d. h. atomarer Wasserstoff gebildet.

2. Es kommt zur Bildung eines  $H^-$ -Ions durch Anlagerung eines Elektrons. Nur starke Elektronendonatoren, wie z. B. die Alkalimetalle, sind dazu befähigt:



Die  $H^-$ -Ionen können als isolierte Einheiten in salzartigen Verbindungen auftreten.

3. Bildung von  $H^+$  (Protonen) durch Entzug des Elektrons



Bei den chemischen Reaktionen des Wasserstoffs ist besonders seine Mittelstellung in der Reihe der Redoxpartner hervorzuheben. Die Molekel  $H_2$  kann als Reduktions- oder Oxydationsmittel wirken.

In Abhängigkeit von der Größe der Elektronegativität der Bindungspartner in binären Wasserstoffverbindungen kann man eine Einteilung der Verbindungen nach ihrer Bindungspolarität (s. D.I. 2.2.3.7.) treffen. Da Wasserstoff eine Mittelstellung in der Elektronegativitätsskala einnimmt, bilden sich kovalente, salzartige Verbindungen sowie eine Vielzahl von Zwischentypen, wobei auch die Einschlußverbindungen des Wasserstoffs mit Metallen zu nennen sind. Die gebildeten Verbindungen haben ein ganz bestimmtes Redox-, Säure-Base-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Kondensationsverhalten.

## 1.1. Der Wasserstoff als Oxydationsmittel

Das Wasserstoff-Atom erhält eine negative Ladung, wenn es als Oxydationsmittel wirkt. Es bestehen verschiedene Abhängigkeiten vom Wert der erworbenen Ladung (s. Tabelle D.17.), besser gesagt von der Größe der Polarität der Bindung in der gebildeten Verbindung.

1. Die Wasserstoffverbindungen assoziieren bei gleichzeitiger Zunahme des Schmelzpunktes und Abnahme der Flüchtigkeit und bilden schließlich heteropolare Verbindungen mit einem ionischen Kristallgitter, wenn die negative Ladung des Wasserstoffs zunimmt.

*Versuch 1:* Darstellung von Lithiumhydrid

Man führe die Darstellung von  $LiH$  nach der im präparativen Teil gegebenen Vorschrift durch (s. E.4.1.).

Die Alkali- und Erdalkalimetallhydride sind heteropolar gebaut. In den weniger polaren Verbindungen bilden sich „hydridische“ Wasserstoffbrücken aus, so daß hochpolymere Verbindungen mit unterschiedlicher Flüchtigkeit und unterschiedlichen Schmelzpunkten entstehen  $(BeH_2)_x$ ,  $(MgH_2)_x$ ,  $(AlH_3)_x$ ,  $(InH_3)_x$ . Außerdem können sich leichtflüchtige dimere Molekeln bilden, wie Diboran (s. S. 367).

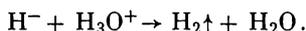
2. Redoxreaktionen des Hydrid-Ions

Je stärker negativ der Wasserstoff bei seiner Oxydationsreaktion geworden ist, desto weniger wirkt er oxydierend. Er wird im Hydrid-Ion zum potentiellen Reduktionsmittel. Für die Reduktionskraft ist neben der Größe der Partialladung des Wasserstoffs der jeweilige Reaktionsmechanismus mit verantwort-

lich. Gegenüber dem Wasser und auch vielen organischen Verbindungen ist das Hydrid-Ion ein wirksames Reduktionsmittel. Dabei ist mit einer Synproportionierungsreaktion



eine Säure-Base-Reaktion gekoppelt. Durch den Verbrauch von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen wird die Lösung alkalischer:



Für das Standardpotential gilt:  $\text{H}^- \rightarrow \text{e}^- + 1/2 \text{H}_2 \quad \epsilon^0 = -2,24 \text{ V}.$

Tabelle D.17.  
Partialladung des Wasserstoffs in binären Hydriden

positive Ladung		fast neutral		negative Ladung	
HF	0,25	AsH <sub>3</sub>	0,02	SiH <sub>4</sub>	-0,05
HCl	0,16	H <sub>2</sub> Te	0,01	InH <sub>3</sub>	-0,05
H <sub>2</sub> O	0,12	CH <sub>4</sub>	0,01	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0,05
HBr	0,12	SbH <sub>3</sub>	-0,01	ZnH <sub>2</sub>	-0,06
NH <sub>3</sub>	0,06	PH <sub>3</sub>	-0,01	CaH <sub>2</sub>	-0,09
H <sub>2</sub> Se	0,06	GeH <sub>3</sub>	-0,01	AlH <sub>3</sub>	-0,12
H <sub>2</sub> S	0,05	SnH <sub>4</sub>	-0,02	BeH <sub>2</sub>	-0,13
HJ	0,04			MgH <sub>2</sub>	-0,18
				CaH <sub>2</sub>	-0,29
				SiH <sub>2</sub>	-0,31
				BaH <sub>2</sub>	-0,33
				LiH	-0,50
				NaH	-0,50
				KH	-0,58
				RbH	-0,58
				CsH	-0,59

### Versuch 2:

Eine kleine Spatelspitze Calciumhydrid (oder LiH) wird in eine Schale mit Wasser geworfen. In heftiger Reaktion entsteht Wasserstoff, der sich manchmal selbst entzündet. Man prüfe sofort nach dem Einbringen des Hydrids den pH-Wert der Lösung!

### 3. Säure-Base-Reaktion

Der Wasserstoff wirkt um so stärker basisch, je negativer er ist. Das Hydrid-Ion ist eine starke Base ( $pK_b = -24,6$ ), während die Wasserstoffmolekel selbst eine sehr schwache Säure ist ( $pK_s = 38,6$ ).

### Versuch 3:

Man bringe etwas polymeres  $(\text{AlH}_3)_x$  in Wasser und stelle fest, daß die Redoxreaktion, aber auch die Basenreaktion bei weitem nicht so stark ist wie bei  $\text{CaH}_2$ .

4. Stark negativ geladene Wasserstoff-Atome können als Hydridligand wirken. Das Hydrid-Ion bildet Anionenkomplexe. Es hat hier die Funktion eines Elektronendonators und reagiert deshalb mit Verbindungen, die ein frei verfügbares Orbital besitzen, z. B.  $\text{BH}_3$  oder  $\text{AlH}_3$ , zu Komplexverbindungen. Wir können den hydridischen Wasserstoff durch seine Reduktionskraft nachweisen.

*Versuch 4:*

Man versetze etwas Natriumalanat ( $\text{NaAlH}_4$ ) mit Wasser und weise den entstehenden Wasserstoff nach. Dann gebe man tropfenweise Essigsäure zu, bis Aluminiumhydroxid ausfällt.

## 1.2. Der Wasserstoff als Reduktionsmittel

Wenn die  $\text{H}_2$ -Molekel als Reduktionsmittel fungiert, erwirbt das Wasserstoff-Atom eine partielle positive Ladung. Im Maximalfall entsteht das Proton.

Einige Wasserstoffverbindungen mit partiell positivem Wasserstoff weichen in ihrem Assoziationsverhalten von den ansonsten leichtflüchtigen Verbindungen ab. Das sind  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{N}$  (s. S. 387 ff.). Man sollte die in diesen Verbindungen auftretende Bindung nach SANDERSON als „Protonenbrücke“ bezeichnen, weil für diese Bindung positiv polarisierter Wasserstoff nötig ist.

*Versuch 5: Jod-Lösung +  $\text{H}_2$*

In drei hintereinander geschaltete Waschflaschen fülle man eine verdünnte; noch stark braun gefärbte  $\text{KJ}_3$ -Lösung. Man leite 15 Minuten lang reinen Wasserstoff durch. Es tritt keine Reduktion ein.

Versetzt man nun die Jod-Lösung mit 2 ml eines Platinsols und leitet weiterhin Wasserstoff durch, dann reduziert der katalytisch aktivierte Wasserstoff die braune Jod-Lösung zu farblosem Jodid. (Reduktion eines Metalloxids mit Wasserstoff, s. S. 553.)

### 1.2.1. Säure-Base-Reaktion

Je positiver der Wasserstoff in seiner Eigenschaft als Reduktionsmittel wird, um so saurer wirkt er. Die saure Eigenschaft einer binären Wasserstoffverbindung ist aber noch von der Elektronendonatorfähigkeit des zurückbleibenden Anions abhängig. Das Fluorid-Ion besitzt eine hohe Donatorstärke (D.I.2.2.3.2.), da die Elektronenpaare auf kleinem Raum eine große Wirkung zeigen, so daß in wäßriger Lösung entgegengesetzt der Bindungspolarität im  $\text{HF}$  die Flußsäure eine schwache Säure ist (D.I.4.4.).

*Versuch 6:*

Man prüfe mit Hilfe von Indikatorpapier den  $\text{pH}$ -Wert einer  $\text{NH}_3$ -Lösung, einer 0,01 M Flußsäure und 0,01 M Salzsäure. Die Erläuterungen zu diesen Protolyse-reaktionen werden in den nächsten Abschnitten gegeben.

### 1.2.2. Komplexbildungsreaktion

Auf Grund seiner geringen Größe und der hohen Ladung besitzt das Proton eine außerordentlich hohe Feldstärke. Es wirkt daher stark polarisierend, so auch auf Wasser. Man könnte formal das Proton in den „Onium“-Verbindungen als Zentralatom auffassen. Das Proton hat die Funktion eines Elektronenacceptors. Es wirkt als Oxydationsmittel, wodurch man es in seinen Komplexverbindungen nachweisen kann.

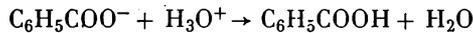
*Versuch 7:* Oxydierende Wirkung des positiv polarisierten Wasserstoffs

Ein Stückchen Magnesiumband oder -späne gibt man in eine 1 m NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Man beobachtet eine Gasentwicklung. Das Proton wirkt hier oxydierend, indem es dem Magnesium die Elektronen entzieht.

*Versuch 8:* Die „scheinbare“ Fällungsreaktion

Einige Tropfen einer verd. HCl versetzt man mit so viel 1,5%iger Kaliumbenzoat-Lösung, bis die schwerlösliche Benzoesäure als weißer Niederschlag ausfällt.

Man könnte diese Reaktion zunächst als Fällungsreaktion des H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ions auffassen. Die Kriterien für eine Fällungsreaktion (D.I. 4.3.2.) sind aber nicht erfüllt. Die Reaktion



ist eine Säure-Base-Reaktion.

## D.2. Die Edelgase

### *Die unpolaren kovalenten Verbindungen*

Helium und die anderen Edelgase nehmen im Periodensystem eine Grenzstellung zwischen den sehr reaktionsfreudigen Halogenen und den ebenso reaktionsfähigen Alkalimetallen ein. Nach ihren physikalischen Eigenschaften (Flüchtigkeit, Löslichkeit) gehören sie zu den nichtmetallischen Elementen.

Neon, Argon, Krypton und Xenon kristallisieren in der kubisch dichtesten Packung (Helium im Gegensatz dazu in der hexagonal dichtesten Packung). Dies hängt mit der tetraedrischen Elektronenverteilung in Atomen mit vier Elektronenpaaren auf der Außenschale zusammen (D.I.2.1.4.). Die Bindungen haben in diesen festen Stoffen VAN-DER-WAALSSchen Charakter.

Wegen ihrer besonderen chemischen Reaktionsträgheit, bedingt durch ihre abgeschlossene Elektronenkonfiguration ( $s^2p^6$  und beim Helium  $s^2$ ), wurden die Edelgase lange Zeit nicht im Grundpraktikum besprochen. Sie sind einatomige Gase, da nach der Molekülorbitaltheorie (s. auch B.6.2.4.) die Zahl der besetzten bindenden Molekülorbitale gleich der Zahl der besetzten antibindenden Molekülorbitale ist. Es existieren deshalb keine Molekeln.

## 2.1. Die Clathrate

Als einzige Reaktionen der Edelgase war die Bildung von Einschlußverbindungen (Clathrate) bekannt. So kann z. B. das Hydrochinon im Kristall Hohlräume ausbilden, die befähigt sind, drei Edelgasatome pro Molekel Muttersubstanz aufzunehmen. Auch Eis bildet auf dieselbe Weise, bevorzugt mit den schwereren Edelgasen, Einschlußverbindungen. VAN-DER-WAALSsche Kräfte sind für die Bildung dieser Verbindung verantwortlich.

*Nachweis:*

Zum Nachweis der Edelgase dienen die charakteristischen Spektren. In der Kapillare der PLÜCKERSchen Röhre gibt Helium ein intensiv gelbes, Neon ein leuchtend scharlachrotes Licht. Argon strahlt rot, Krypton grünlich, Xenon violett und Radon weiß.

## 2.2. Polare kovalente Verbindungen

Bis zum Jahre 1962 war es nicht gelungen, Valenzverbindungen der Edelgase herzustellen. Betrachtet man die Ionisierungsenergien der Nichtmetalle (Tabelle D.18.) und der Edelgase, so zeigt sich, daß bei den schwereren Edelgasen die Voraussetzungen für die Vereinigung mit anderen stark elektronegativen Elementen gegeben sind.

Tabelle D.18.  
Primäre Ionisierungsenergien der Nichtmetalle in Elektronenvolt

B	8,28	C	11,24	N	14,46	O	13,57	F	17,46	He	24,48
		Si	8,14	P	10,43	S	10,43	Cl	13,01	Ne	21,41
								Br	11,82	Ar	15,68
								J	10,43	Kr	13,94
										Xe	12,08
										Rn	10,69

Die Ionisierungsenergie von Krypton ist der Ionisierungsenergie des Sauerstoffs sehr ähnlich. Der Wert für Xenon liegt unterhalb des Wertes für Sauerstoff und Chlor und ist nicht sehr viel größer als die Ionisierungsenergie für Brom.

Man hat schon 1951 auf Grund theoretischer Berechnungen über den Bindungszustand in den Trihalogenid-Ionen  $JCl_2^-$  und  $J_3^-$  darauf hingewiesen, daß auch Edelgasverbindungen darstellbar sind.

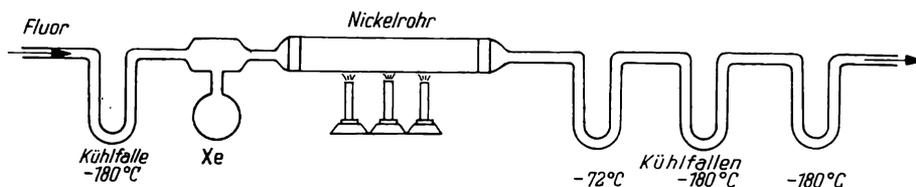
BARTLETT und LOHMANN stellten fest, daß Platinhexafluorid bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff zu Dioxygenyl-hexafluoroplatinat(V)  $O_2^+[PtF_6]^-$  reagiert. Platinhexafluorid ist eines der stärksten Oxydationsmittel. Seine Elektronenaffinität beträgt 170 kcal/mol. (Fluor = 81 kcal/mol.)  $PtF_6$  reagiert in glatter Reaktion mit Xenon zu  $Xe^+[PtF_6]^-$ . Damit war die erste Valenzverbindung des Xenons gefunden. Auch  $RhF_6$  gibt mit Xenon  $Xe[RhF_6]$ .

## 2.2.1. Fluoride der Edelgase

In den Jahren nach 1962 gelang es, durch direkte Synthese aus den Elementen bei verschiedenen Bedingungen (Druck, Temperatur, elektrische Entladung) eine Reihe Edelgasfluoride herzustellen (Tabelle D.19.).

*Versuch 1: Darstellung von XeF<sub>4</sub>*

Falls man Fluor und Xenon zur Verfügung hat, gelingt es leicht, Xenontetrafluorid herzustellen. Man verfähre dabei nach der Vorschrift von HOLLOWAY und PEACOCK<sup>1)</sup>. Man führe die Umsetzung in der im Bild D.25. skizzierten Apparatur durch.

Bild D.25. Apparatur zur Darstellung von XeF<sub>4</sub>

Man läßt 500 ml Xenon innerhalb von 24 Stunden aus einem Vorratsgefäß in einen langsamen Fluorstrom diffundieren, der ein mit drei Bunsenbrennern beheiztes Nickelrohr passiert. In der sich anschließenden Kühlfalle kann das Xenontetrafluorid kondensiert werden. In 30%iger Ausbeute entstehen farblose Kristalle. Die Reaktion wird unter vollständigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

## 2.2.2. Sauerstoffverbindungen der Edelgase

Es ist leicht einzusehen, daß neben den Fluoriden auch Verbindungen mit dem stark elektronegativen Sauerstoff existieren müssen. Die polare kovalente Bindung der Edelgasfluoride unterliegt einer zum Teil komplizierten Hydrolyse in Wasser. Dabei werden Oxidfluoride, Sauerstoffsäuren und durch Neutralisation der letzteren Salze gebildet (s. Tabelle D.19.).

Die Hydrolyse ist oft mit Disproportionierungsreaktionen verbunden. Das erinnert z. B. beim XeF<sub>4</sub> an das links vom Xenon stehende Jod, bei dem die mittleren Oxydationsstufen in wäßriger Lösung ebenfalls unbeständig sind und leicht unter Bildung von Jodat und Jodid oder Jod disproportionieren. Die Hydrolyse von XeF<sub>4</sub> verläuft unter Bildung von Xenon und Sauerstoff. Der Rest des in der Lösung verbleibenden Xenons liegt in der Oxydationsstufe +6 vor:



XeF<sub>6</sub> hydrolysiert in Natronlauge unter Bildung von Natriumperxenat (Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub> · nH<sub>2</sub>O), das sich sogar ausfällen läßt. XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Ionen zeigen ähnliche Spektren

<sup>1)</sup> HOLLOWAY, J. H., und R. D. PEACOCK, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 389.

wie die Perjodat-Ionen  $\text{JO}_6^{5-}$ . Das Silberperxenat ist in alkalischer Lösung unbeständig. Das Anion oxydiert das Kation, wobei es zum sechswertigen Xenon reduziert wird. Beim Einleiten von Ozon erhält man wieder die Oxydationsstufe +8.

*Versuch 2: Hydrolyse von  $\text{XeF}_4$ ; Redoxdisproportionierung*

Von dem im Versuch 1 hergestellten  $\text{XeF}_4$  bringe man eine kleine Menge in ein mit 5 M NaOH-Lösung gefülltes Polyäthylengefäß. Bei der heftig verlaufenden Reaktion entweicht Sauerstoff (Spanprobe).

In eine mit 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gefüllte Polyäthylflasche bringt man erneut eine geringe Menge  $\text{XeF}_4$ . Auch hier entweicht ein Gas, das Xenon und nachweisbaren(!) Sauerstoff enthält. Durch Zugabe von verd. Jodid-Lösung und einer Stärke-Lösung überzeuge man sich von der oxydierenden Wirkung der entstandenen Lösung (Blaufärbung).

In Tabelle D.19. sind einige bisher bekannte Verbindungen der Edelgase aufgeführt.<sup>1)</sup> Über ihre physikalischen Eigenschaften und weitere chemische Reaktionen informiere man sich in den angegebenen Übersichtsartikeln<sup>2)</sup>.

Tabelle D.19.  
Die Verbindungen des Xenons und Kryptons

Fluoride	$\text{XeF}_2, \text{XeF}_3, \text{XeF}_4,$ $\text{XeF}_6, \text{XeF}_8, \text{Xe}_2\text{F}_{10}$	$\text{KrF}_2, \text{KrF}_4$
Oxidfluoride	$(\text{XeOF}_2), \text{XeOF}_4, (\text{XeO}_2\text{F}_2)$	
Oxide	$\text{XeO}_3, \text{XeO}_4$	
Säuren	$\text{HXeO}_4^-, \text{H}_4\text{XeO}_6$	
Salze	$\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8$ bzw. $6 \text{H}_2\text{O}, \text{Na}_4\text{XeO}_6$ $\text{K}_4\text{XeO}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ba}_3\text{XeO}_6)$	

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den Edelgasverbindungen und der sich daraus ergebenden Reaktionen bedarf es keiner neuen Theorie.

So hat man für  $\text{XeF}_4$  ein Molekülgitter gefunden, in dem das Xenon in quadratisch planarer Anordnung von vier Fluor-Atomen umgeben ist. Die geometrischen Verhältnisse stimmen oft mit den Strukturen der Interhalogenverbindungen und deren Ionen überein.  $\text{XeF}_4$  entspricht dem  $\text{JCl}_4^-$ - und dem  $\text{BrF}_4^-$ -Ion.

Eine qualitative MO-Betrachtung (B.6.3.4.) führt zu einer delokalisierten Dreizentren-Vierelektronenbindung unter ausschließlicher Verwendung von *p*-Orbitalen der Valenzschalen.

<sup>1)</sup> Ergänzend sei noch bemerkt, daß auch  $\text{XeCl}_2$  dargestellt wurde. MEINERT, H., Z. Chem. 6, 71 (1966); KETTLE, S. F. A., Chem. and Ind. 1966, 1848.

<sup>2)</sup> HOPPE, R., Fortschr. chem. Forsch. 5, 213–346 (1965).

### D.3. Siebente Hauptgruppe - Halogene

Die Elemente der ersten Achterperiode haben in der Valenzschale keine *d*-Orbitale und weichen daher in ihren Reaktionen und chemischen Eigenschaften von den höheren Homologen der Gruppe ab. Das Fluor soll deshalb gesondert besprochen werden.

#### Chlor, Brom und Jod

1. Die Halogen-Atome sind durch ihre ähnliche Elektronenkonfiguration charakterisiert, die aus sieben Außenelektronen besteht.
2. Die Elemente haben die höchste Elektronegativität in den jeweiligen Perioden. Die hohe Elektronegativität wird durch die geringe Veränderung hervorgerufen, die das Außenniveau beim Einbau eines Elektrons gegenüber der Ladung des Kerns erfährt. (Oxydationsstufe  $-1$ .)
3. Die Elektronenwolken der Atome und Ionen besitzen eine relativ hohe Dichte.
4. Bedeutende Unterschiede in den Reaktionen der Halogene werden durch die unterschiedliche Struktur der direkt unter dem Valenzniveau liegenden Elektronenniveaus hervorgerufen (Elektronegativitätssprung, Sauerstoffverbindungen!). Das Niveau enthält beim Chlor acht, beim Brom und Jod 18 Elektronen.
5. Für die Verbindungsbildung können *d*-Orbitale verfügbar gemacht werden.
6. Sie bilden zweiatomige Molekeln als Folge der begrenzten günstigsten Bindungskapazität der Halogenatome.
7. Die Reaktionsfähigkeit der Halogene, die u. a. auf der Dissoziation der zweiatomigen Molekeln beruht, ist im allgemeinen hoch, da die Dissoziationsenergien ziemlich niedrig sind.

### 3.1. Die unpolaren kovalenten Verbindungen - Halogenmolekeln

Die physikalischen Daten und andere Eigenschaften werden bei den Halogenmolekeln u. a. von der Stärke der VAN-DER-WAALSSchen Kräfte zwischen diesen Molekeln bestimmt (D.I. 3.2.2.1.). Die VAN-DER-WAALSSchen Kräfte zwischen diesen Molekeln wachsen mit der Größe der Halogen-Atome, so daß Fluor und Chlor Gase, Brom eine Flüssigkeit und Jod eine feste Verbindung bilden. Löslichkeit, Sublimierbarkeit und Flüchtigkeit sind einige Eigenschaften, die die Molekeln als unpolare kovalente Verbindungen charakterisieren. Über weitere Eigenschaften siehe Lehrbuch!

Die Farbigkeit der Halogene entsteht durch Absorption von sichtbarem Licht. Es sei hier kurz auf die Beziehung zwischen Farbigkeit, in der eine Verbindung dem menschlichen Auge erscheint, und der Lage ihrer Absorptionsbanden hingewiesen. In der folgenden Tabelle D.20. sind für die Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs die zugehörigen Farbtöne und die Komplementärfarben angegeben. Da z. B. Jod die Absorptionsbande von 570 nm hat, so absorbiert es gelbgrünes Licht und erscheint violett.

Die Lage der Absorptionsbanden ist im allgemeinsten Fall abhängig von der Energiedifferenz zwischen den verschiedenen stationären Elektronenzuständen und dem energiereicheren Anregungszustand der Elektronen in der Molekel.

Tabelle D.20.  
Die Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs

Absorbiertes Licht		Farbe der Verbindung
max. (nm)	Farbe	
400—440	violett	gelbgrün
440—480	blau	gelb
480—490	grünblau	orange
490—500	blaugrün	rot
500—560	grün	purpur
560—580	gelbgrün	violett
580—595	gelb	blau
595—605	orange	grünblau
605—750	rot	blaugrün

Bei den Halogenmolekeln wird demonstriert, daß mit steigender Anzahl von Elektronen die zutreffenden Elektronenübergänge mit geringerer Energiezufuhr erreichbar sind. Das Chlor benötigt eine energiereichere, violette Strahlung und erscheint deshalb grün, während es beim Jod umgekehrt ist.

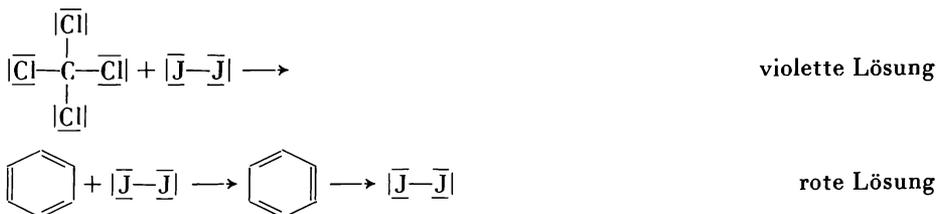
Über die Lichtabsorption im ultravioletten und infraroten Spektralbereich informiere man sich in Kapitel B.6.1.

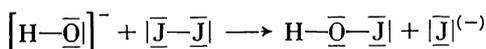
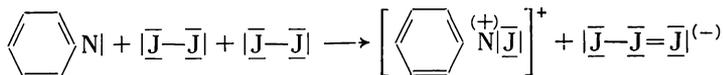
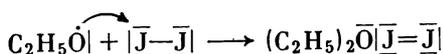
Der unpolare kovalente Charakter der Molekeln zeigt sich in ihrer Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Sie besitzen darin keine elektrische Leitfähigkeit und sind nicht assoziiert. Die Löslichkeit in Wasser ist gering.

In unpolaren Lösungsmitteln ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ) zeigen deshalb die Molekeln die gleiche Farbigekeit wie im Elementarzustand. Kann das Lösungsmittel aber als Elektromendonator (Base) wirken, dann ändert sich die Farbe der gelösten Halogene.

Löst man Jod in verschiedenen Lösungsmitteln auf, so tritt eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der unpolaren kovalenten Verbindung mit den Lösungsmitteln ein. Besitzt das Lösungsmittel eine hohe Elektromendonatoreigenschaft, entstehen Jodid-Ionen und Jodat-Ionen, die im kurzwelligeren Spektralbereich absorbieren und daher farblos sind.

Folgende Reaktionsbilder veranschaulichen die Farbänderung: sehr geringe Wechselwirkung, die das Valenzelektronensystem der Reaktanten verändert.





braune Lösung  
Anfänge einer  
heterolytischen  
Spaltung der  
Atombindung  
Hydrolyse,

Disproportionierung  
farblose Lösung,  
vollständige Spaltung

#### Versuch 1:

Man gebe je einige Jodkristalle in etwas Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Pyridin und verd. Natronlauge und beobachte die Farbänderungen.

#### Versuch 2: Das „Ausschütteln“ — Beweis für den unpolaren Charakter

Man stelle sich unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmaßnahmen (Vorsicht, Gift!) gesättigte wäßrige Lösungen von Chlor, Brom und Jod dar. Chlor wird bis zur Sättigung in dest. Wasser geleitet. Einige Tropfen Brom werden mit wenig Wasser geschüttelt. Bei Jod muß man eine längere Zeit mit einer Schüttelmaschine schütteln. 1 ml der gesättigten Lösung wird mit 4 ml dest. Wasser verdünnt, gut gemischt und jeweils mit 3 ml  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  versetzt und umgeschüttelt. Die Ergebnisse werden im Laborstagebuch notiert.

#### Versuch 3: Sublimation von Jod

Die Apparatur fertige man sich nach Bild D.26. an (Vereinfachung von Bild A.28.). Man benötigt einen Saugfinger, zwei Kunststoffstopfen und ein Reagenzglas mittlerer Größe.

Zur Sublimation wird die Apparatur mit einer kleinen Menge Jod beschickt. Durch den Kühlfinger strömt kaltes Wasser. Dann erwärmt man vorsichtig mit kleiner Bunsenflamme. Aus dem tiefvioletten Joddampf scheiden sich am Kühlfinger metallisch glänzende, schwarzviolette Kristalle ab. Erhitzt man das Jod zu schnell, so schmilzt es ( $F: 133,6\text{ }^\circ\text{C}; Kp: 184,5\text{ }^\circ\text{C}!$ ).

Frage: Welche Substanzen sublimieren ebenfalls?

#### Versuch 4: Aufarbeiten von Jodrückständen s. E.1.4.1.

Die Halogene werden in der Technik anders hergestellt als im Labor üblich. Das Prinzip ihrer Darstellung, nämlich die Oxydation der Halogenid-Ionen, bleibt bei den einzelnen Varianten (Elektrolyse, Oxydation mit Luftsauerstoff/Braunstein) erhalten.

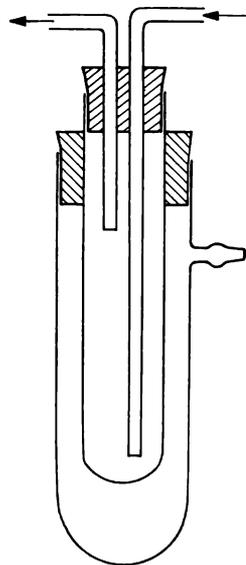


Bild D.26.  
Sublimationsapparatur

*Versuch 5: Chlor-Darstellung*

Einige Tropfen konz. HCl werden unter Zugabe von etwa einer Spatelspitze Braunstein im Reagenzglas erhitzt. Das Reagenzglas ist mit einem Gasableitungsrohr versehen. Man leitet das Gas in ein mit Wasser gefülltes und in ein mit 0,1 M KJ-Lösung gefülltes Reagenzglas. Im Wasser beobachtet man eine leichte Grünfärbung, aus der anderen Lösung kann man mit Tetrachlorkohlenstoff Jod ausschütteln.

Bei der Oxydation von HCl mit  $\text{MnO}_2$  (DEACON-Prozeß) läuft die Reaktion über  $\text{MnCl}_4$ . Kinetische Untersuchungen haben ergeben, daß der reaktionsbestimmende Schritt der Zerfall von  $\text{MnCl}_4$  ist.

Bei der Bromdarstellung im Laboratorium wird intermediär in einer heterogenen Säure-Base-Reaktion Bromwasserstoff in Freiheit gesetzt, der anschließend dem Oxydationsprozeß unterliegt.

*Versuch 6: Gekoppelte Säure-Base- und Redoxreaktion*

Apparatur wie oben. Man nimmt einige Kristalle KBr und etwas  $\text{MnO}_2$ , füllt die Substanzen in ein Reagenzglas, gibt 50%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und erwärmt vorsichtig. Das entweichende Brom wird in einem zweiten Reagenzglas aufgefangen, das in ein Eisbad eintaucht (Vorsicht! Gummihandschuhe! Schutzbrille!).

**3.1.1. Redoxreaktionen der Halogenmolekeln**

Das Redoxverhalten wird durch die unterschiedliche Elektronenaffinität, Dissoziationsenthalpie und andere Faktoren bestimmt. Mit steigendem Atomradius fällt die Oxydationskraft der Halogene. In einer Redoxreaktion wird demnach das Jodid-Ion am leichtesten oxydiert, während Fluorid durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel nicht oxydiert wird.

*Versuch 7:*

In einen 1-l-Kolben, der mit einem Einleitungsrohr und Ableitungsrohr versehen ist, wird fein verteiltes Antimonpulver gegeben und danach trockenes Chlor eingeleitet. Die Reaktion verläuft ohne Erhitzen, z. T. unter Feuererscheinung, ab.

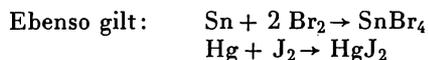
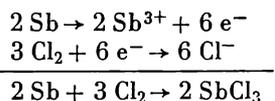
*Versuch 8:*

In einen 1-l-Kolben werden etwas ausgewalzte Zinnfolie und ein Tropfen Wasser gegeben; anschließend drei bis vier Tropfen Brom hinzugefügt. Sollte die Reaktion nicht eintreten, so erwärmt man ein wenig.

*Versuch 9:*

Eine kleine Kugel Quecksilber (Abzug!) wird in ein Reagenzglas gegeben, das etwas Jod enthält. Das Gemisch wird vorsichtig erhitzt, wobei man am kühleren Rand ein rotes oder gelbes Sublimat von  $\text{HgJ}_2$  beobachtet.

Die Versuche zeigen die Oxydationswirkung der freien Halogene. Hierbei bilden sich polare kovalente Substanzen, die einen Anteil an Ionenbindung besitzen.



Die Abgabe und Aufnahme von Elektronen ist in diesen Fällen, wie auch in ähnlichen Beispielen, rein formal zu betrachten; bei diesen Reaktionen werden keine Ionenkristallgitter gebildet.

*Versuch 10:*

Man untersuche das Verhalten von Chlorwasser gegenüber folgenden Substanzen: 1. Schwefelwasserstoff, 2. Eisenpulver, 3. Indigo-Lösung  
Die gleichen Versuche führe man mit Brom- und Jodwasser durch.

*Aufgabe:*

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind tabellarisch zusammenzufassen und das verschiedene Verhalten der Elemente anhand der Reaktionsgleichung zu formulieren.

*Versuch 11:*

Man füge zu je einigen Tropfen 0,1 M KBr-Lösung und 0,01 M KJ-Lösung vorsichtig und tropfenweise  $\text{Cl}_2$ -Wasser hinzu. Das freiwerdende Brom und Jod schüttele man mit  $\text{CCl}_4$  aus (Versuch 2). Zur KJ-Lösung gebe man danach einen Überschuß an Chlorwasser. Die violette Färbung im  $\text{CCl}_4$  verschwindet nach dem Schütteln der Mischung. Man beobachte das schwach weingelb gefärbte  $\text{JCl}_3$ . Bei einem noch größeren Überschuß an Chlorwasser wird die Lösung farblos. Es ist farbloses Jodat entstanden.

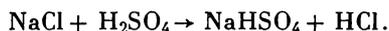
*Versuch 12:*

Zu einer Mischung einiger Tropfen 0,1 M KBr-Lösung und 0,01 M KJ-Lösung gebe man vorsichtig und tropfenweise Chlorwasser und schüttele nacheinander die entstehenden Verbindungen in  $\text{CCl}_4$  aus.

## 3.2. Die Halogenwasserstoffe

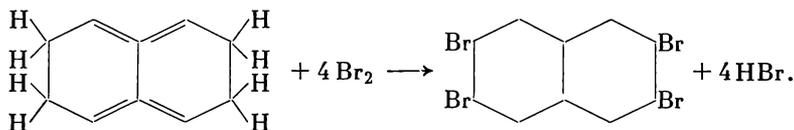
### 3.2.1. Die Darstellung der Halogenwasserstoffe – eine heterogene Säure-Base-Reaktion

Die polar kovalent aufgebauten Halogenwasserstoffe werden auf Grund ihrer Flüchtigkeit aus leicht zugänglichen Halogeniden durch eine schwerer flüchtige Säure verdrängt:



Obwohl die Säurekonstanten beider Säuren annähernd gleich sind ( $K_s = 10^3$ ), läuft die Reaktion ab, da HCl in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wenig löslich ist und sich deshalb verflüchtigt. Beim Erwärmen steigert sich die Flüchtigkeit, so daß die Reaktion vollständig abläuft. Bei tieferen Temperaturen gibt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur ein Proton an die Base  $\text{Cl}^-$  ab, bei höheren Temperaturen beide Protonen. Führt man die Reaktion mit Phosphorsäure durch, so reagiert meistens nur ein Proton der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Durch organische Substitutionsreaktionen der Halogenmolekeln fällt Halogenwasserstoff an, das zeigt z. B. die Reaktion zwischen Tetralin und Brom:



*Versuch 13:*

In eine Gasentwicklungsapparatur fülle man je Versuch eine Menge von:

- 0,5 g NaCl und 2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 0,5 g KBr und 2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 0,5 g KJ und 2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- die gleichen Mengen werden dann erneut eingewogen, mit konz. Phosphorsäure und danach mit 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Aräometer) behandelt.

Die bei *d.* entstehenden farblosen, gasförmigen Halogenwasserstoffe leite man in Reagenzgläser, die mit Wasser gefüllt sind. Die Gase werden vom Wasser aufgenommen. Achtung! Es darf kein Wasser zurücksteigen! Die wäßrigen Lösungen prüfe man mit Indikatorpapier und gebe dann etwas Zinkpulver hinzu.

*Versuch 14:*

Ein Tropfen Brom wird mit etwa zehn Tropfen Benzol und etwas Eisenfeilspänen versetzt und die Mischung erhitzt. Das entstehende Gas wird in Wasser aufgefangen und auf sein Verhalten geprüft.

*Frage:*

Warum verwendet man zur Darstellung von HBr und HJ sirupöse Phosphorsäure?

Die Tabelle D.21. zeigt die abgestuften Eigenschaften der Halogenwasserstoffe mit steigendem Radius von X. Welchen Einfluß der Radius hat, sieht man an der Konstanten *K* für folgende Reaktion:

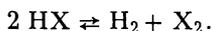
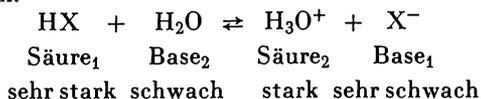


Tabelle D.21.  
Eigenschaften der Halogenwasserstoffe

	kovalenter Bindungsabstand [Å]	Dipolmoment [D]	Ionencharakter der Bindung [%]	$K_{25}$ [°C]	Stabilität	$F$ [°C]	$Kp$ [°C]	Löslichkeit [g/100 g $\text{H}_2\text{O}$ ]	Bindungsenergien X—H [kcal/mol]
$(\text{HF})_x$	0,92	1,9	43	$10^{-93}$	sehr stab.	− 92	19,4	$\infty$ bei 0 °C	134,6
HCl	1,27	1,0	14	$10^{-31}$	sehr stab.	− 112	− 84,0	82,3 bei 0 °C	103,2
HBr	1,41	0,8	12	$10^{-18}$	stab. bei Raumtemp.	− 89	− 67,0	221 bei 0 °C	87,5
HJ	1,60	0,4	5	3	in-stab.	− 50,8	− 35,5	224 bei 10 °C	71,4

Die große Löslichkeit der polaren kovalenten Substanzen HX im polaren Lösungsmittel Wasser wird auch durch eine chemische Reaktion bedingt. Der Charakter der Halogenwasserstoffe ändert sich dabei.

Es tritt eine protolytische Reaktion ein. Man betrachte sie als konjugierte Säure-Base-Reaktion.



Von den binären Hydriden ist die Lösung von Jodwasserstoff in Wasser die stärkste bekannte Säure.

#### *Verschiedene Halogenid-Ionen*

Es gibt verschiedene Typen von Halogenid-Ionen. Man unterscheidet: Halogenid-, Polyhalogenid-Ionen und Oxohalogenid-Ionen.

### **3.3. Das Halogenid-Ion: X<sup>-</sup>**

Es entsteht, wenn Halogene als Oxydationsmittel wirken. Sein Auftreten als Ion, z. B. in wässriger Lösung, hängt von der Größe der gewonnenen negativen Partialladung ab. Die vollständige Aufnahme eines Elektrons ( $s^2p^6$ ) bedingt einen energiearmen Zustand, der sehr stabil ist. Es wird Energie frei, wie die Werte für die Elektronenaffinität zeigen (Tabelle D.2.).

Das Halogenid-Ion bildet mit großvolumigen einfach positiv geladenen Kationen Salze, d. h. heteropolar aufgebaute Substanzen (NaCl, NaBr, NaJ). Die meisten Metallhalogenide sind in polaren Lösungsmitteln löslich.

Kleine Kationen mit hoher elektropositiver Ladung wirken polarisierend auf die Halogenid-Ionen. Das Jodid-Ion wird am stärksten deformiert und polarisiert. Die Jodid-Verbindungen erscheinen deshalb farbig. Der heteropolare Charakter der Substanzen nimmt zu den Jodiden hin ab. Es sind mehr kovalente Bindungsanteile in der Verbindung enthalten. Aus Tabelle D.22. kann man das Verhalten der Halogenid-Ionen entnehmen.

Tabelle D.22.  
Eigenschaften der Halogenid-Ionen

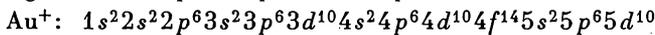
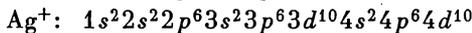
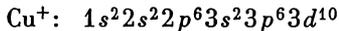
	Radius [Å]	Standard- potential $2\text{X}^- \rightarrow \text{X}_2 + 2\text{e}^-$	Polarisier- barkeit	Hydratations- enthalpie [kcal/mol]
F <sup>-</sup>	1,33	2,82	0,4	122
Cl <sup>-</sup>	1,81	1,36	2,3	89
Br <sup>-</sup>	1,96	1,07	3,3	81
J <sup>-</sup>	2,19	0,53	5,1	72

Eine Reihe schwerlöslicher Halogenide wird bei den Metallen aufgeführt (s. Abschnitt D.III.). Hier soll nur die Schwerlöslichkeit einiger Verbindungen unter einem Gesichtspunkt zusammengefaßt werden.

Wie gezeigt wurde, hängt die Löslichkeit eines Salzes eng mit seiner Gitterenergie und der Solvatationsenergie (D.I. 4.3.1.ff.) zusammen. NaF ist schwerer löslich in Wasser als NaJ, da die Gitterenergie von NaF größer ist. Der Betrag der Solvatationsenergie von NaJ ist kleiner als von NaF, wird aber durch die Gitterenergie überkompensiert.

Die Gitterenergie wird größer, wenn sich z. B. die Anionen bei gleichbleibenden Kationen stärker polarisieren lassen.

Offensichtlich ist nicht nur die Polarisierbarkeit des Anions für die Schwerlöslichkeit eines Salzes verantwortlich. Die Elektronenkonfiguration der Ionen:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^+$  ist insofern ähnlich, als sie alle ein vollbesetztes  $d^{10}$ -Niveau besitzen:



Diese Ionen bilden schwerlösliche Halogenide.

Weiterhin haben die Ionen  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  formal gesehen die gleiche Außenelektronenkonfiguration, nämlich ein vollbesetztes  $d^{10}$ -Elektronenniveau. Die auf dem äußeren  $s$ -Niveau befindlichen Elektronen bei Thallium und Blei sind für die Bildung der schwerlöslichen Halogenide als „inertes“ Elektronenpaar anzusehen. Das  $s^2$ -Elektronenpaar ist auf der Peripherie der Elektronenhülle gleichmäßig verteilt und hat keinen Einfluß auf die Bindung.

### 3.3.1. Redoxreaktionen der Halogenid-Ionen

Auf Grund der bekannten Standardpotentiale (Tabelle D.22.) kann man sich Systeme suchen, die die einzelnen Halogenide differenziert oxydieren. Das ist für die Analytik dieser Ionen wichtig.

*Versuch 15:* Unterschiede in den Redoxpotentialen

Eine 0,01 M KJ-Lösung wird mit etwas 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach angesäuert. Danach fügt man etwas Natriumnitrit-Lösung hinzu und schüttelt violettes Jod mit  $\text{CCl}_4$  aus.

Eine KBr-Lösung (0,1 M) wird ebenso behandelt. Es ist keine Färbung festzustellen.

*Versuch 16:*

Eine 0,1 M KBr-Lösung wird mit 0,1 M Essigsäure angesäuert, dann gibt man einige Tropfen 0,1 M Natriumacetat hinzu. In diese Lösung werden einige ml einer 0,1 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegeben. Beim Erhitzen tritt der Geruch von freiem Brom auf. Nachweisen kann man das Brom, indem man über die Reagenzglasöffnung einen Streifen KJ-Stärkepapier hält, das gebläut wird.

Der Versuch wird mit p. a. KCl wiederholt, wobei keine Blaufärbung auftreten darf.

*Frage:*

Welche Bedeutung hat der Zusatz von Essigsäure und Acetat?

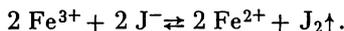
Die Redoxgleichgewichte sind in den Systemen Halogen/Halogenid nicht vom pH-Wert abhängig, wenn man davon absieht, daß sich im stark sauren

Medium ( $pH = 0$  oder  $-1$ ) das Standardpotential von  $2 J^-/J_2$  etwas erniedrigt ( $pH = 1$ ; 0,53 Volt,  $pH = -1$ ; 0,44 Volt).

Jodid-Ionen sind Reduktionsmittel, während Fluorid-Ionen nicht als Reduktionsmittel wirkt.

*Versuch 17:*

Man kocht je einige Tropfen einer 0,1-M-Lösung von KCl, KBr und KJ mit einigen Kristallen  $NH_4Fe(SO_4)_2$  und schüttelt anschließend mit  $CCl_4$  aus. Nur bei der KJ-Lösung erkennt man eine rotviolette Färbung!



Jodid reduziert  $Tl^{3+}$ -,  $Cu^{2+}$ -Ionen, während Bromid auch  $Cu^{2+}$ -Ionen reduziert.

Bei den  $Fe^{3+}$ -Ionen verläuft die Reaktion nicht quantitativ, da im Gegensatz zur Reduktion von  $Tl^{3+}$  und  $Cu^{2+}$  das NERNSTSCHE Potential nicht durch die Bildung einer kondensierten Phase beeinflusst wird.

*Frage:*

Wie kann man das Redoxpotential der obigen Gleichung beeinflussen?

Die Abnahme des Potentials im stark sauren Medium ist dadurch zu erklären, daß der Aktivitätskoeffizient des Jodid-Ions bei hoher Acidität infolge der dehydratisierenden Wirkung der Protonen stark zunimmt.

Wie man die NERNSTSCHE Gleichung für  $pH$ -abhängige Redoxgleichgewichte aufstellt, wird auf Seite 438 gezeigt. Es gilt die Gleichung:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \frac{m}{n} pH + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$n$  = Elektronenzahl,  $m$  = Protonenzahl.

Für das Redoxpaar  $Mn^{2+}/MnO_4^-$  gilt demnach:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \cdot 1,6 pH + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}$$

Da  $m/n$  groß ist, kann man sehen, daß die Protonen bei diesem Redoxpaar einen besonders großen Einfluß haben. Wenn man die Aktivität der an der Reaktion beteiligten Ionen gleich einsetzt und nur den  $pH$ -Wert ändert, so kann man feststellen, daß damit eine selektive Oxydation der Halogenid-Ionen möglich ist. Nebenreaktionen des  $Mn^{2+}/MnO_4^-$ -Systems werden ausgeschlossen. Im Bild D.27. ist die Abhängigkeit der Standardpotentiale der Redoxpaare  $2Cl^-/Cl_2$ ;  $2Br^-/Br_2$ ;  $2J^-/J_2$  und  $Mn^{2+}/MnO_4^-$  vom  $pH$ -Wert ihrer wäßrigen Lösungen graphisch dargestellt. Daraus

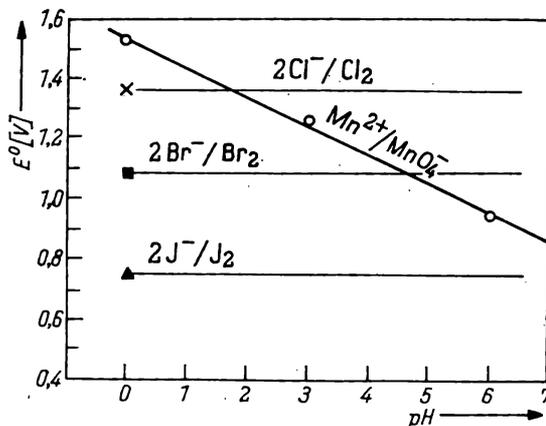


Bild D.27  
Einfluß des  $pH$ -Wertes auf die Oxydationsleistung des  $MnO_4^-$ -Ions

erkennt man, wann im pH-Bereich 0 bis 7, je nach der Lage der korrespondierenden Redoxpaare, eine Reaktion eintritt. Oberhalb  $pH = 7$  werden für diese Reaktionen weniger einfache Zusammenhänge bestehen. Das  $MnO_4^-$ -Ion wird nicht mehr bis zum  $Mn^{2+}$  reduziert ( $Mn^{(IV)}$ ) (D.III.14.1.1.). Die freiwerdenden Halogene disproportionieren im alkalischen Medium (Versuch 23, S. 475).

### 3.3.2. Die Halogenide als Komplexbildner

Die Halogenid-Ionen sind die korrespondierenden Basen der Halogenwasserstoffsäuren. Die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen einer Base und einem Proton ist eine Neutralisation. Diese Reaktion ist ein Spezialfall einer noch allgemeineren Reaktion. Ist das Kation kein Proton, so bezeichnet man diese Reaktion als Koordinierungs- oder Zuordnungsreaktion.

Man kennt die „normale“ Koordinierungsreaktion, wobei eine einfache Kombination zweier Teilchen mit unterschiedlicher Elektronegativität stattfindet. Es bildet sich eine „normale“ Bindung aus, so z. B. bei der Bildung von  $AgJ$ . Werden vom Kation durch die sog. „koordinative“ Bindung mehr negative Teilchen gebunden, so bildet sich ein Komplex-Ion (D.I. 2.3. ff.).

In diesem Fall sind die schwachen Basen verhältnismäßig starke Liganden, mit denen man eine große Anzahl von Komplex-Ionen gewinnen kann.

*Versuch 18:* (s. auch D.III.)

Einige Tropfen folgender Lösungen werden mit 5 M HCl versetzt:



Die ausgefallenen Niederschläge erhitzt man mit 12 M HCl. Die Niederschläge lösen sich unter Bildung der komplexen Anionen  $[AgCl_2]^-$ ;  $[TlCl_4]^{3-}$ ;  $[PbCl_4]^{2-}$  wieder auf.

*Versuch 19:*  $Hg^{2+}$  und seine Halogenkomplexe

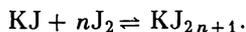
- Eine 0,1 M  $Hg(NO_3)_2$ -Lösung ist mit etwas 2,5 M  $HNO_3$  anzusäuern und wird danach mit einer KCl-, KBr- und KJ-Lösung versetzt.

*Frage:*

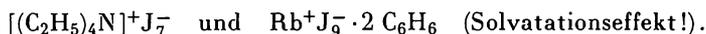
Welche Rolle spielen Ladungsdichte, Koordinationszahl und frei verfügbare Orbitale in Kationen bei der Bildung von Komplexen?

### 3.4. Die Polyhalogenid-Ionen

Eine Jod-Lösung ist ein vielfach benutztes Reagens. Da die Löslichkeit von Jod in Wasser gering ist (Versuch 3, S. 465), gibt man ein leicht lösliches Jodidsalz hinzu, wobei sich die Löslichkeit von Jod erhöht. Der Grund besteht in der Bildung eines Polyjodid-Ions. Gleichgewichtsmessungen haben gezeigt, daß hauptsächlich  $J_3^-$ - und  $J_5^-$ -Ionen vorhanden sind:



Im festen Zustand sind Polyhalogenid-Ionen bis zu  $n = 4$  bekannt. Die großen Ionen dieser Art müssen aus energetischen Gründen, um stabil zu sein, mit großen Kationen koordiniert werden, z. B.:



Weiterhin ist noch eine große Anzahl Polyhalogenid-Ionen bekannt, die zwei und drei verschiedene Halogenatome enthalten ( $JCl_2^-$ ,  $JCl_4^-$ ,  $JClBr^-$ ,  $JBrF^-$ ,  $JFCl_3^-$ ). Man kann sie als Derivate der Interhalogenverbindungen auffassen.

*Versuch 20:*

Eine Mischung von etwas Jod und der zwei- bis dreifachen Menge Kaliumjodid löse man in wenig Wasser. Man schüttele so lange, bis alles Jod gelöst ist. Erst dann verdünne man diese Lösung mit Wasser auf etwa 100 ml und bewahre diese Jod-Lösung für spätere Versuche auf.

*Frage:*

Wie kann man beweisen, welche Teilchen in der Lösung sind?

*Versuch 21:*

Zu einer stark verd.  $KJ_3$ -Lösung (ganz schwache Gelbfärbung) gebe man etwas Stärke-Lösung. Man untersuche das Verhalten der entstandenen Einschlußverbindung beim Erhitzen. Erhitzt man, so verschwindet die blaue Farbe, die beim Abkühlen wieder auftritt.

*Versuch 22:*

Man stelle sich durch Auflösen von wenig Jod in Wasser eine Jod-Lösung her und verdünne sie so lange, bis sie mit Stärke-Lösung keine Blaufärbung mehr gibt.

In einem anderen Reagenzglas versetze man  $KJ$ -Lösung, die frisch zubereitet wurde, mit Stärke-Lösung. Es darf keine Blaufärbung durch eventuelle Autoxydation auftreten. Die beiden farblosen Lösungen gebe man zusammen und beobachte dabei eine intensive Blaufärbung.

*Fragen:*

1. Wie sind die Polyhalogenid-Ionen aufgebaut, und warum ist kein  $F_3^-$ -Ion bekannt?
2. Wie kann man  $RbF$  darstellen, wenn man als Ausgangsprodukt  $RbCl$  besitzt?

### 3.5. Interhalogenverbindungen<sup>1)</sup>

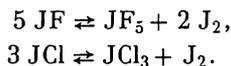
$JCl$  und  $JCl_3$  spielen eine Rolle in der qualitativen und quantitativen Analyse.

Diese Verbindungen sind so aufgebaut, daß das schwerere Atom die leichteren um sich ordnet. Die Zahl der Atome pro Molekel steigt, wenn das Radienverhältnis  $\frac{R_{\text{groß}}}{R_{\text{klein}}}$  steigt.

Jod bildet ein Heptafluorid, aber nur ein Monobromid. Brom kann maximal nur fünf Atome koordinieren. Die Stabilitätsverhältnisse sagen etwas über die

<sup>1)</sup> MEINERT, H., Z. Chem. 7, 41 (1967).

Bindung und den sterischen Aufbau dieser Verbindungen aus: JF ist instabil, weil es genau wie JCl disproportioniert:



Das Jodtrichlorid hat die Stabilität eines Salzes. Die polare kovalente Bindung ist im höher fluorierten oder chlorierten Produkt begünstigt. Die einfachen Molekeln JF und JCl bilden deshalb bevorzugt die stabileren fünffach bzw. dreifach koordinierten Bindungen aus, ebenso wie das Jod die energetisch begünstigtere J—J-Bindung bildet.

In den einfachen Verbindungen ist die destabilisierende Wirkung der freien Elektronenpaare groß (D.II.4.). Deshalb kommt es zur Disproportionierung, wobei auch sterisch begünstigtere Molekeln entstehen.

Die Summe der Überlappungsenergie, die bei der Bindung in JF<sub>5</sub> und JCl<sub>3</sub> frei wird, ist größer als bei JF und JCl. Die gebildeten Molekeln haben einen geringeren Energieinhalt und sind deshalb stabiler. Daß JCl wiederum stabiler ist als JF, ist auf die Möglichkeit, eine  $d_\pi-d_\pi$ -Doppelbindung anteilig werden zu lassen, zurückzuführen. Über die Darstellung von Interhalogenverbindungen informiere man sich im Teil E.

#### Aufgaben:

1. Welche Hydrolyseprodukte erhält man bei den einzelnen Interhalogenverbindungen in Wasser?
2. Man fertige eine Tabelle der Interhalogenverbindungen und ihrer Eigenschaften an.

### 3.6. Die Halogen-Sauerstoffverbindungen

Am stärksten unterscheiden sich die Halogene untereinander in ihren positiven Oxydationsstufen. Diese Stufen werden hauptsächlich von den elektronegativsten Elementen Fluor und Sauerstoff erzeugt.

Sie sind in der Lage, die  $d$ -Orbitale des Chlors, Broms und Jods für die Verbindungsbildung verfügbar zu machen, d. h., die Elektronen von den  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zu  $d$ -Orbitalen zu verschieben.

Daß es sich bei den Oxydationsstufen nur um eine Elektronenverschiebung handelt, beweist die Tatsache, daß z. B. ein Cl<sup>7+</sup>-Ion nicht existiert. Die Beförderung eines  $s$ - oder  $p$ -Elektrons in ein  $d$ -Orbital erzeugt ein neues halbbesetztes  $d$ -Orbital und hinterläßt ein halbbesetztes  $s$ - oder  $p$ -Orbital.

Dadurch wird die Bildung zweier neuer Kovalenzbindungen möglich gemacht, und wir können deshalb bevorzugt die Oxydationsstufen  $-1$ ,  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  und  $+7$  bei den Halogenen erwarten.

Man kennt auch wenige Verbindungen mit der Oxydationsstufe  $+4$  und  $+6$ .

Die Oxydationsstufe  $+1$  ist sehr instabil. So ist bisher noch keine freie hypohalogenige Säure dargestellt worden. Es tritt sofort Disproportionierung ein.

Die Oxydationsstufe  $+3$  ist ebenfalls instabil. Es sind keine Oxide bekannt. Nur von Chlor existiert eine wenig stabile chlorige Säure HClO<sub>2</sub>, während Brom und Jod diese Sauerstoffverbindung nicht bilden.

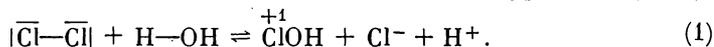
Die Oxydationsstufe +5 ist stabiler. Jod bildet  $J_2O_5$  und eine stabile Jodsäure ( $HOJO_2$ ).

Die Verbindungen der Oxydationsstufe +7 sind auf Grund ihres symmetrischen Aufbaus und ihrer gesättigten Koordinationszahl stabil, außer  $HBrO_4$ .

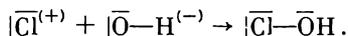
### 3.6.1. Kombinierte Redox- und Säure-Base-Reaktion

Bei der Hydrolyse (s. D.I.4.4.2.2.) einer kovalenten polaren Molekel kann man auf Grund des Elektronegativitätsverhaltens der in der Molekel enthaltenen Elemente eine heterolytische Spaltung (D.I.2.2.3.1.) des oder der bindenden Elektronenpaare erwarten. Bei der Hydrolyse einer unpolaren kovalenten Molekel wäre demnach eine homolytische Spaltung (D.I.2.2.3.1.) anzunehmen. Die Homolyse tritt aber nur unter bestimmten Bedingungen auf: Wärmezufuhr, Strahlung usw. Sie benötigt entschieden mehr Energie als eine Heterolyse, die durch Folgereaktionen mit dem polaren Lösungsmittel und deren Energielieferungen bevorzugt wird.

Ein Beispiel für die heterolytische Spaltung einer unpolaren Molekel in einem polaren Lösungsmittel ist die Disproportionierung der Halogene in Wasser. Eine wäßrige Chlor-Lösung verliert bei UV-Bestrahlung oder in der Wärme ihre grüne Farbe. Es entstehen dabei die farblosen Anionen  $Cl^-$  und Hypochlorit ( $ClO^-$ ):



Beim Erwärmen wird das Ionenprodukt des Wassers größer, der Elektronendonator  $OH^-$  stabilisiert dann in noch größerem Maße das Chlor-Kation:



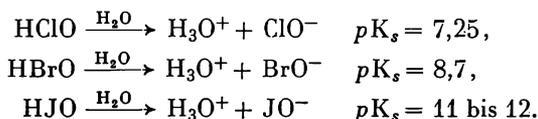
Demnach kann man das Gleichgewicht der Reaktion (1) durch eine starke Base nach rechts verschieben. Außerdem wird dadurch das Proton abgefangen. Bei Protonenzugabe entstehen wieder Chlormolekeln.

#### Versuch 23: Disproportionierung — Synproportionierung

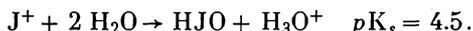
Chlor-, Brom- und Jodwasser versetzt man mit  $CCl_4$ , um die Farbe der Molekeln zu erkennen. Dann gebe man tropfenweise einige ml Natronlauge hinzu, wobei die Farbe der Halogenmolekeln verschwindet (Disproportionierung!). Danach säuere man die Lösung mit verd.  $HCl$  wieder an. Es tritt die Färbung des freien Halogens auf (symmetrische Synproportionierung!).

### 3.6.2. Oxydationsstufe +1

Die Säurestärke der hypochlorigen Säure ist größer als die der hypojodigen Säure. Alle drei Säuren sind verhältnismäßig schwach, weil die relativ großen, einfach positiv geladenen Halogen-Ionen die  $O-H$ -Bindung wenig polarisieren und daher das Proton nur schwach abgestoßen wird. Säurekonstanten:



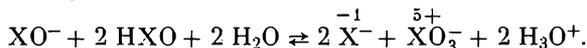
Für den Vorgang:  $J^+ + H_2O$  gilt eine andere Gleichgewichtskonstante, die mit der obigen nicht zu verwechseln ist:



Die Beständigkeit der Säuren ist sehr gering. Will man die wäßrigen Lösungen konzentrieren (eindampfen), dann tritt eine Disproportionierungsreaktion ein, die besonders stark bei Hypojodit ist.

Disproportionierung:  $3 HXO \rightleftharpoons 2 HX + HXO_3$  (X=Cl, Br, J).

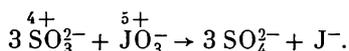
Diese Reaktion kann man auch stufenweise formulieren, wobei der Einfluß der einzelnen Parameter genauer zu sehen ist. Die Reaktion verläuft nach:



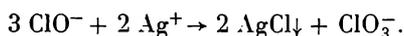
Dabei sieht man, daß in sehr starker alkalischer Lösung zwar sehr viele  $XO^-$ -Ionen vorliegen, aber sehr wenig freie Säure  $HXO$ . Es entsteht deshalb weniger  $\overset{5+}{XO_3^-}$  als in mäßig verd. alkalischer Lösung. Die Reaktion ist endotherm, deshalb ist das Gleichgewicht bei erhöhter Temperatur auf die Seite von  $XO_3^-$  verschoben. Damit erklärt sich, daß beim Einleiten von Chlor in kalte alkalische Lösung Hypochlorit und Chlorid entsteht, während in heißer alkalischer Lösung hauptsächlich Chlorat und Chlorid gebildet werden.

*Versuch 24:* Disproportionierung von  $JO^-$

Man löse etwas Jod in heißer, mäßig konz. Natronlauge auf. Dabei entstehen in dieser Lösung ausschließlich Jodid und Jodat. Man nehme einige Tropfen von dieser Lösung und neutralisiere mit verd.  $HNO_3$ . Dann gebe man tropfenweise  $AgNO_3$  hinzu, um eine fraktionierte Fällung von  $AgJ$  und  $AgJO_3$  zu beobachten. Die Niederschläge werden abzentrifugiert, gewaschen und dann mit warmer konz.  $[NH_4]_2CO_3$ -Lösung behandelt. Die hier vorhandene  $NH_3$ -Konzentration reicht aus, um  $AgJO_3$  unter Komplexbildung  $[Ag(NH_3)_2]JO_3$  zu lösen. Die ammoniumcarbonathaltige Lösung versetze man tropfenweise mit einem Überschuß an  $H_2SO_4$ , wobei jetzt wieder  $AgJ$  ausfällt. Die schweflige Säure hat das Jodat zum Jodid reduziert:



Die Disproportionierungsreaktion kann man auch durch Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages beeinflussen:



*Versuch 25:*

Man stelle sich eine frische Hypochlorit-Lösung her, indem man Chlor in Natronlauge leitet, und fälle die äquivalente Menge Chlorid mit  $AgNO_3$  aus, zentrifugiere schnell ab und gebe erneut einige Tropfen  $AgNO_3$  im Überschuß in das Filtrat. Bald beobachtet man erneut die Fällung von  $AgCl$ .

Außerdem bildet sich noch, z. B. bei der unterchlorigen Säure, ihr Anhydrid, das Dichlormonoxid ( $Cl_2O$ ).

*Dehydratisierung:*  $2 HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$ .

$HClO$  kann aber auch unter Abgabe von naszierendem Sauerstoff zerfallen: Starkes Oxydationsmittel.

Zerfall:  $\text{HOCl} \rightarrow \text{O} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ .

Diese Zerfallsreaktion ist ein Redoxvorgang. Das vom Sauerstoff des  $\text{OH}^-$ -Ions mitgebrachte Elektronenpaar bleibt beim Chlor, wobei das Chlor von der Oxydationsstufe +1 zur Stufe -1 reduziert wird.

Versuch 26:

Man vermische Chlorkalkbrei mit etwas Kupferoxid. Beim vorsichtigen Erwärmen entweicht Sauerstoff, der mit einem glimmenden Span nachgewiesen wird.

**3.6.2.1. Redoxreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert**

Die Redoxgleichgewichte von Verbindungen, deren Zentralatome an Sauerstoff gebunden sind, sind pH-abhängig. Die Halogen-Ionen, die Sauerstoff enthalten,

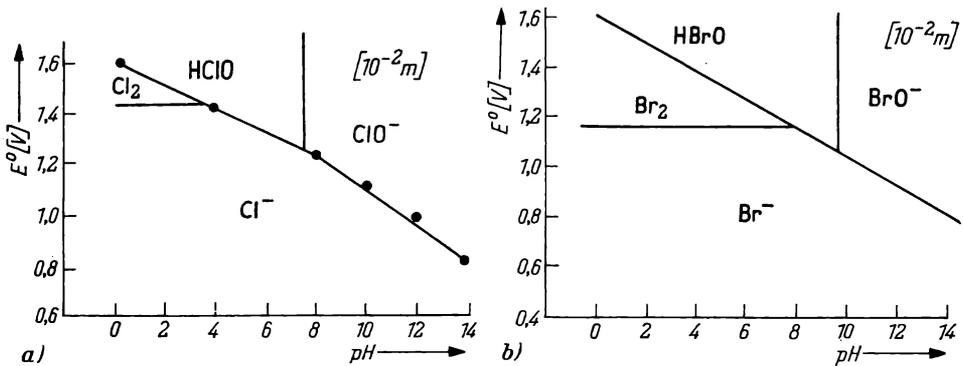
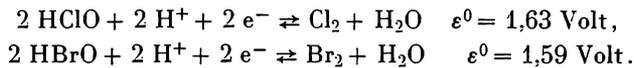
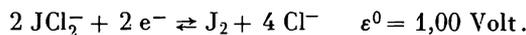


Bild D.28. Diagramm (1) des Redoxsystems  $\text{Cl(I)}/\text{Cl}^0/\text{Cl}^-$  als Funktion des pH-Werts. Diagramm (2) des Redoxsystems  $\text{Br(I)}/\text{Br}^0/\text{Br}^-$  als Funktion des pH-Werts

sind Standardbeispiele für die Vielfalt der ablaufenden Redoxreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Diagramme Bild D.28.a. und Bild D.28.b. zeigen zusammenfassend den Verlauf der formalen Redoxpotentiale. Für die einzelnen Systeme gilt:



Für  $\text{JO}^-/\text{J}_2$  kann ein  $\epsilon^0 = 1,45$  berechnet werden. Dieses Gleichgewicht existiert aber nicht in wässriger Lösung. Wir haben z. B. in konz. HCl-Lösung den Komplex  $\text{JCl}_2^-$  vorliegen. Demnach gilt:



Bei  $\text{pH} = 2$  disproportioniert dieser Komplex in  $\text{JO}_3^-$  und  $\text{J}_2$ . Mit Hilfe der Kurven kann man qualitative Aussagen gewinnen, wann ein Stoff oxydiert oder reduziert wird, wenn man die Potentiale der Redoxpartner bei gegebenem pH-Wert kennt.

### 3.6.3. Oxydationsstufe +3

Die chlorige Säure ist eine mittelstarke Säure;  $pK_s = 2,3$ . Aus dem Diagramm (Bild D.29.) ersehen wir, daß die Säure bis zu einem  $pH$ -Wert von 5 ein starkes Oxydationsmittel ist. Sie oxydiert z. B. bei  $pH = 4$  Jod zu  $JO_3^-$ :

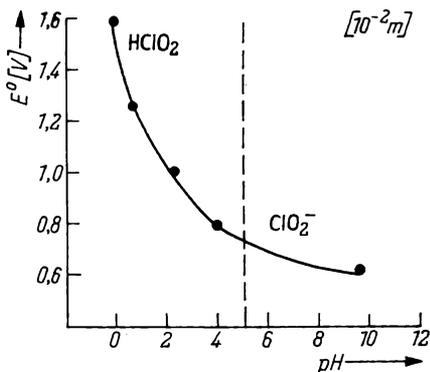
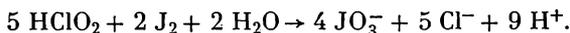


Bild D.29.  
Diagramm des Oxydationspotentials von  
Cl(III) als Funktion des  $pH$ -Werts

Die Halogenit-Ionen und auch die chlorige Säure sind sehr instabil und disproportionieren in unterschiedlicher Weise.

### 3.6.4. Oxydationsstufe +5

Die Halogenate bilden sich durch Disproportionierung der Hypohalogenite (D.II. 3.6.2.). Sie sind stabiler als diese, unterliegen aber in wäßriger Lösung ebenfalls einer langsamen Disproportionierung. Man kann sie durch alkalische Hydrolyse der Elementverbindungen herstellen.

#### Versuch 27:

Man stelle sich eine konz. KOH-Lösung frisch her und leite in die sich erwärmende Lösung einen Chlorstrom bis zur Sättigung ein. Danach wird bis zum Sieden erhitzt und so viel Wasser hinzugefügt, daß alles ausgeschiedene Salz sich in der Siedehitze löst. Man kühle dann durch Eis bis nahe  $0^\circ\text{C}$  ab, wobei ein durch KCl verunreinigtes Produkt auskristallisiert. Es wird so lange aus heißem Wasser umkristallisiert, bis mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung kein Chlorid mehr nachweisbar ist.

#### 3.6.4.1. Fällungsreaktionen

Die Schwerlöslichkeit der Salze nimmt mit steigender Ordnungszahl des Halogenzentralatoms zu. So sind die Chlorate alle leicht löslich, während das Jodat eine ganze Reihe schwerlöslicher Salze bildet.

#### Versuch 28:

Man versetze einige Tropfen  $0,1 \text{ M}$   $\text{KClO}_3^-$ ,  $\text{KBrO}_3^-$  und  $\text{KJO}_3^-$ -Lösung mit  $\text{AgNO}_3^-$  und  $\text{BaCl}_2^-$ -Lösung. Es fällt jeweils nur das Jodat als weißer Niederschlag

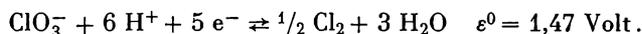
aus, wobei sich das  $\text{AgJO}_3$  bald dunkel färbt. Man stelle sich eine konz. Lösung von  $\text{KBrO}_3$  her und fälle dann mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{BaCl}_2$  die weißen Niederschläge von  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ . Man überzeuge sich durch Abzentrifugieren der Niederschläge und Zugabe von kalter verd.  $\text{HNO}_3$ , daß  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  darin nicht löslich sind.

### 3.6.4.2. Säure-Base- und Redoxreaktionen

Die Jodsäure kann man in kristalliner Form gewinnen, während Chlor- und Bromsäure nur in wäßriger Lösung existieren. Die Chlorsäure ist am stärksten:  $\text{HClO}_3$ ,  $pK_s \approx 0$ ;  $\text{HBrO}_3$ ,  $pK_s = 0,7$ ;  $\text{HJO}_3$ ,  $pK_s = 0,8$ . Durch den nivellierenden Einfluß des Wassers (D.I.4.4.1.5.) sind die Unterschiede der  $pK_s$ -Werte sehr klein. Die Stärke der oxydierenden Wirkung steigt mit der Zunahme des Anteils an undissoziierter Säure, d. h. mit der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration (D.II.7.7.3.). Während in alkalischer Lösung keine Disproportionierung des  $\text{ClO}_3^-$ -Anions eintritt, disproportioniert die 40%ige Chlorsäure zu:



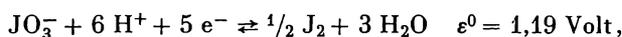
Die Chlorsäure ist ein ähnlich gutes Oxydationsmittel wie Permanganat. Für das Standardpotential gilt:



Bei  $\text{pH} < 3$  werden Bromid, Jodid und eine Vielzahl anderer Ionen von Bromat oxydiert, was man in der „Bromatometrie“ (G.I.4.2.3.) ausnutzt. Es gilt:



Liegt der  $\text{pH}$ -Wert über 3, so verläuft die Reaktion langsamer. Bei  $\text{pH} > 5$  reagiert Jodat ebenfalls sehr langsam nach:



im stark salzsauren Medium dagegen äußerst schnell, und hier liegt die Oxydationskraft höher:



#### Versuch 29:

Man fülle drei Reagenzgläser mit etwas 0,1 M  $\text{KJO}_3$ -Lösung, drei mit 0,1 M  $\text{KBrO}_3$ -Lösung und drei mit 0,1 M  $\text{KClO}_3$ -Lösung. Die drei einzelnen Serien von Chlorat-, Bromat- und Jodat-Lösung versetze man

1. mit verd.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -Lösung und ein bis zwei Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach zwei bis drei Minuten teilt man die Jodat-Lösung in zwei gleiche Teile und schüttelt in der einen das entstandene Jod mit  $\text{CCl}_4$  aus, während man in der anderen mit Stärke-Lösung eine Blaufärbung erzielt. Das Brom versuche man ebenfalls mit  $\text{CCl}_4$  auszuschütteln und das Chlor durch seinen Geruch zu identifizieren. In beiden Fällen kann man die Elemente nicht nachweisen.
2. Die zweite Serie versetze man mit verd. Essigsäure: Jod und Brom sind nachweisbar, Chlor nicht.
3. Die dritte Serie versetze man mit verd. Salzsäure: Jetzt kann man alle drei Elemente nachweisen.

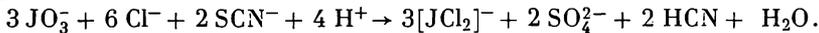
Man erkennt, daß für die für den Ablauf der Redoxreaktion notwendige Minimalkonzentration an protonierter Form der Verbindung ein um so niedrigerer pH-Wert erforderlich ist, je stärker die Säure ist.

*Versuch 30:*

Eine Spatelspitze  $\text{KClO}_3$  wird in ein schwer schmelzbares Reagenzglas gefüllt und etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt. Dann erwärme man äußerst vorsichtig das am Reagenzglashalter befestigte Reagenzglas. Die Mischung disproportioniert in  $\text{ClO}_2$  und  $\text{HClO}_4$ . Das Chlordioxidgas explodiert heftig (Vorsicht!) (s. auch F.2.1.2.5.).

*Versuch 31:*

Eine 0,1 M  $\text{KJO}_3$ -Lösung wird mit einigen Tropfen 1 M  $\text{HCl}$  und einigen Tropfen verd.  $\text{HCl}$  versetzt, dann wird etwas 0,1 M  $\text{KSCN}$ -Lösung zugegeben. Das entstandene Jod schüttelt man mit  $\text{CCl}_4$  aus. Den Versuch wiederhole man mit konz.  $\text{HCl}$ , wobei jetzt kein  $\text{J}_2$  ausgeschüttelt wird, sondern der farblose Komplex  $[\text{JCl}_2]^-$  entsteht:



Dieser Versuch zeigt, daß für das Redoxpotential der Reaktionsablauf mit seinen einzelnen Zwischenstufen verantwortlich ist.

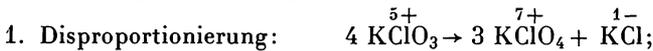
Die Kristallanalyse (Röntgenstruktur) zeigt, daß das Jod im Jodat auf Grund des großen Atomradius die Koordinationszahl sechs gegenüber Sauerstoff hat. Brom und Chlor besitzen nur eine tetraedrische Koordinierung. Eine Erhöhung der Koordinationszahl ist auch in Lösung zu verzeichnen. Das Jodat-Ion liegt in seiner hydratisierten Form vor:  $[\text{O}_2\text{J}(\text{OH})_2]^-$  oder  $[\text{O}=\text{J}(\text{OH})_4]^-$ , vgl. dagegen  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ .

*Aufgabe:*

Man versuche einen Zusammenhang zwischen der hydratisierten Form und der pH-Abhängigkeit der Redoxreaktion der fünfwertig positiven Halogene zu finden!

In wäßriger Lösung treten oft Reaktionshemmungen auf, weil eine Vielzahl von unterschiedlichen Folgereaktionen vorliegt. So kommt z. B. die hohe Oxydationskraft des Chlorats nicht zur Wirkung. Bei Erhöhung der Temperatur und in Gegenwart von Katalysatoren wird die Hemmung aufgehoben.

Die Salzschnmelzen der Halogenate sind starke Oxydationsmittel. Dabei finden unterschiedliche Reaktionen statt.



Hat man andere Metallkationen, so zersetzen sich Bromat und Jodat wieder nach einer anderen Reaktion, wobei freies Halogen und das entsprechende Metalloxid entstehen.

*Frage:*

Bei welchen Kationen wird die Zersetzung unter Bildung von Halogen und Metalloxid verlaufen? (Begründung!)

*Frage:*

Was ist Euchlorin, und wozu wird es verwendet?

Man vermeide das Verreiben von  $\text{KClO}_3$  mit leicht oxydierbaren Substanzen wie Schwefel oder roten Phosphor, da hierbei Explosionen auftreten.

### 3.6.5. Oxydationsstufe +7

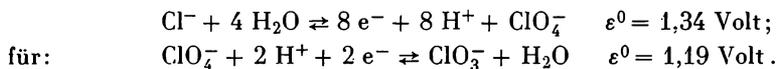
#### *Perhalogenate:*

Chlorate und Jodate disproportionieren zu den entsprechenden Perhalogenaten. Die Perchlorsäure ist die stärkste Sauerstoffsäure (s. Tab. D.10.). Sie bildet ein stabiles Monohydrat:  $\text{H}_3\text{OClO}_4$ , das mit  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  isomorph ist. Das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion ist eine äußerst schwache Base.

#### 3.6.5.1. Redoxreaktionen

In einer verd. Säure wirkt das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion nicht oxydierend, da es einen sehr symmetrischen und stabilen Aufbau besitzt. Das Protonenangebot und eine Temperaturerhöhung rufen eine Verzerrung des Koordinationstetraeders hervor, so daß  $\text{HClO}_4$  oxydierend wirkt. In konz. Lösung ist  $\text{HClO}_4$  explosiv. Sie oxydiert dann auch Jodid bei einer Temperatur von 135 °C zu Jod und bei 200 °C zu  $\text{HJO}_3$ . Vorsicht beim Umgang mit konz.  $\text{HClO}_4$ !

In Gegenwart von Katalysatoren kann  $\text{ClO}_4^-$  reduziert werden. Die Reaktionshemmung wird aufgehoben. Für das Redoxpotential gilt:



Das System  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$  besitzt ein niedrigeres Redoxpotential als das System  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$ , weshalb Hypochlorit und Chlorat in Chlorid und Perchlorat disproportionieren.

#### *Versuch 32:*

Eine Lösung von  $\text{NaClO}_4$  wird mit Zink und verd.  $\text{HNO}_3$  versetzt und gekocht, ebenso mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Es tritt keine Reduktion ein. Man erhält mit  $\text{AgNO}_3$  keine Fällung.

#### *Versuch 33: Katalytische Reduktion im alkalischen Medium*

Man versetze wenige ml einer verd.  $\text{NaClO}_4$ -Lösung mit einem Überschuß an  $\text{FeSO}_4$ -Lösung, der man eine zur vollständigen Fällung nicht ausreichende Menge  $\text{NaOH}$  hinzugefügt hat. Man erhitze einige Zeit zum Sieden, zentrifugiere ab und säuere mit konz.  $\text{HNO}_3$  an.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung erzeugt eine Fällung von  $\text{AgCl}$ .

#### *Versuch 34: Katalytische Reduktion im Sauren*

Man gebe etwas verd.  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in ein kleines Becherglas und fülle etwa  $\frac{1}{4}$  des Volumens mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Danach gebe man einige Tropfen halb-konz.  $\text{Ti(IV)sulfat}$ -Lösung hinzu und erhitze zum Sieden. In die siedende Lösung werden in kleinen Anteilen Zinkschnitzel geworfen, ohne das Sieden zu unterbrechen. Man filtriere ab und versetze mit einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$ , um das entstehende Chlorid nachzuweisen.

In der Schmelze wirkt das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion als starkes Oxydationsmittel. Es findet eine Redoxreaktion im Schmelzfluß statt. Die anwesende starke Base  $\text{O}^{2-}$  wird von  $\text{Cl(VII)}$  oxydiert, das selbst zum  $\text{Cl}^-$  reduziert wird. Das größte Oxydationspotential von  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$  liegt im stark alkalischen Medium. Die alkalische Schmelzflußreaktion ist vergleichbar mit der starken Oxydationswirkung des  $\text{MnO}_4^-$  im stark alkalischen Medium (СТАММ). Bei dieser Reaktion wird die Base  $\text{OH}^-$  im wäßrigen System zu  $\text{OH}$ -Radikalen oxydiert (s. S. 157 ff.).

*Versuch 35:*

Man erhitze  $\text{KClO}_4$  in einem schwer schmelzbaren Reagenzglas, löse das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen in Wasser auf und setze  $\text{AgNO}_3$ -Lösung hinzu. Ebenso entstehen  $\text{Cl}^-$ -Ionen, wenn man eine Mischung aus  $\text{KNO}_2/\text{KClO}_4$  erhitzt.

**3.6.5.2. Salzartige Verbindungen des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions**

Das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion bildet mit großvolumigen oder komplexen Kationen schwerlösliche Salze. Zu nennen sind:  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ -,  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Tl}^+$ -Ionen sowie  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ . Das Tetraphenylarsoniumperchlorat wird in der quantitativen Analyse zur Bestimmung von  $\text{ClO}_4^-$  benutzt. Das  $\text{ClO}_4^-$ -Anion stabilisiert hohe Wertigkeitsstufen durch einfache Salzbildung. Es ist sehr schwer polarisierbar. In wäßriger Lösung bildet es keine Anionenkomplexe, so daß man in den Perchlorat-Lösungen z. B. die Standardpotentiale von kationischen Redoxsystemen messen kann. Das Oxydationspotential einer sauren Cer(IV)-sulfat-Lösung in Gegenwart von  $\text{ClO}_4^-$  ist größer als in einer  $\text{NO}_3^-$ -,  $\text{SO}_4^{2-}$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Lösung.

*Versuch 36:*

Man versetze eine verd. wäßrige  $\text{NaClO}_4$ -Lösung mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{TlNO}_3$ ,  $\text{RbCl}$  und  $\text{CsCl}$ . Es fallen schwerlösliche Niederschläge aus.  $\text{KClO}_4$  löst sich gut in heißem Wasser. Beim Abkühlen fällt es in kristalliner Form wieder aus.

*Aufgabe:*

Vergleiche den Aufbau von Perchlorsäure, Perjodsäure, Tellursäure und Antimon-säure! Begründe das unterschiedliche und ähnliche Verhalten!

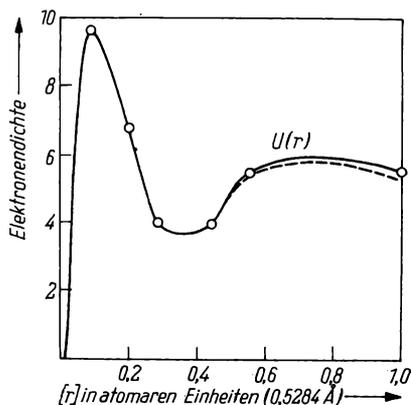
**D.4. Das Fluor**

Für das Reaktionsverhalten des Fluor-Atoms und Fluorid-Ions sind folgende Tatsachen zu beachten:

1. Die Elektronenhülle des Fluor-Atoms und Fluorid-Ions ist sehr dicht gepackt (Bild D.30.).
2. Die große Ladungsdichte äußert sich in der relativ hohen Ionisierungsenergie des Atoms, in den relativ kleinen Werten des Atom- und Ionenradius und in der geringen Polarisierbarkeit des Ions.
3. Der niedrige Wert der Dissoziationsenergie (37 kcal/mol) und die hohe Bindungsenergie der entstehenden Fluorverbindungen sind die Ursache der Reaktivität der  $\text{F}_2$ -Molekel.
4. Die geringe Bindungsenergie in der  $\text{F}_2$ -Molekel resultiert aus der Abstoßung der nichtbindenden Elektronen. In den anderen Halogenen verursachen die größeren Bindungsabstände und die festere Packung der inneren Elektronenschale eine Verminderung der interelektronischen Wechselwirkung. Ferner werden die Bindungen hier durch Mehrfachbindungsanteile verstärkt, da die vorhandenen *d*-Orbitale mit herangezogen werden können.
5. Das Fluor-Atom besitzt auf Grund von 1. und 2. die höchste Elektronegativität und ist deshalb in der Lage, die maximale positive Wertigkeit eines Elements zu erzwingen.

6. In polaren kovalenten Verbindungen kann das negativ polarisierte Fluor auf Grund seiner Kleinheit und der damit verbundenen Konzentration der Elektronenpaare (keine *d*-Orbitale — Elektronenpaare können nicht auf *d*-Orbitale ausweichen) diese zur Verbindungsbildung teilweise abtreten!
7. Das ist der Grund für die außerordentliche Stabilität der Fluorverbindungen, besonders der ersten Achterperiode (Mehrfachbindungsanteil!)

Bild D.30.  
Gesamtelektronendichte  $U(r)$   
im Abstand vom Atommittelpunkt  
im Fluor-Atom (gestrichelt)  
und im  $F^-$ -Ion (ausgezogen)

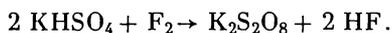


8. Wegen der Starrheit der Elektronenhülle des Fluorid-Ions ist es ein besonders starkes heteropolares Kraftzentrum.
9. In bezug auf Elektronegativität und Raumbedarf zeigen nicht die höheren Halogene, sondern Sauerstoff und das Hydroxidradikal die größte Ähnlichkeit mit Fluor.

#### 4.1. Fluor - eine unpolare kovalente Verbindung

Die  $F_2$ -Molekel ist bisher nur als Oxydationsmittel bekannt. Das Atom nimmt nur ein Elektron auf! Die Oxydationsreaktionen des Fluors führen zu einer Vielzahl von Verbindungen. Eine interessante Reaktion sei herausgegriffen: Bei Einwirkung von Fluor auf trockenes  $K_2SO_4$  findet keine Oxydation statt.

$KHSO_4$  wird dagegen durch Fluor sowohl in wäßriger Lösung als auch im festen Zustand zu Peroxodisulfat oxydiert. Der Oxydationsvorgang ist mit der anodischen Oxydation von Hydrogensulfat zu Peroxodisulfat (D.II. 6.5.5.) zu vergleichen. Entscheidend ist also die Gegenwart des Wasserstoffs in den Hydrogensulfaten. Die Reaktion verläuft über einen radikalischen Mechanismus, wonach das  $HSO_4\cdot$ -Radikal entsteht, das dann  $H_2S_2O_8$  bildet:



Der Reaktionsverlauf ist insgesamt etwas komplizierter, denn man erhält noch  $KSO_3F$  und  $KHSO_5$ .

**Versuch 1: Oxydationswirkung von F<sub>2</sub>**

In eine kalt gesättigte KHSO<sub>4</sub>-Lösung, die sich in einem Platin- oder Kupfer-ERLENMEYER-Kolben befindet, leite man mehrere Stunden elementares Fluor. Dabei stellt man den charakteristischen Geruch von Sauerstofffluoriden fest. Man kann das Peroxodisulfat über eine Polyäthylennutsche absaugen und dessen Nachweisreaktionen (s. S. 509) durchführen.

Einen Teil der stark flußsauren Lösung versetze man mit KJ-Lösung. Es erfolgt sofort J<sub>2</sub>-Ausscheidung (Braunfärbung!).

**Aufgabe:**

Fertige eine Tabelle der verschiedenen Reaktionsprodukte von F<sub>2</sub> in Wasser an! Stelle die Reaktionsgleichung von Fluor mit den wäßrigen Lösungen von Natriumcarbonat, Titanat, Vanadat, Molybdat und Chromat auf!

**Frage:**

Wie erhält man diese Reaktionsprodukte noch?

**4.2. Fluorwasserstoff**

Fluorwasserstoff ist eine polare kovalente Verbindung, die auch im Dampfzustand durch „Protonenbrücken“ assoziiert ist. Diese Assoziation kann auch durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden.

Die (HF)<sub>n</sub>-Assoziate sind Ketten, die verschieden angeordnet sein können (Bild D.31.). Die Ketten schließen sich teilweise zu Sechsringen zusammen. Die Assoziation bedingt den relativ hohen Siedepunkt von +19,5 °C.

Eine weitere Besonderheit ist die Bildung von stabilen Hydrogenfluoriden.

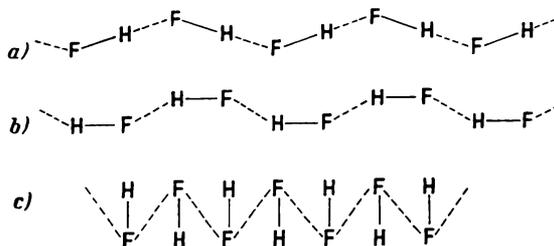


Bild D.31. Verschiedene Strukturannahmen der (HF)<sub>n</sub>-Assoziate

Im Hydrogenfluorid-Anion [FHF]<sup>-</sup> existiert die bisher einzige nachgewiesene symmetrische Stellung des Wasserstoffs in einer Protonenbrücke. Das erklärt die Stabilität der sauren Salze des Fluorwasserstoffs. Die anderen Halogenwasserstoffe bilden keine Hydrogensalze.

Die Röntgenuntersuchung am HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion ergab einen F—F-Abstand von 2,26 Å, der nur 0,4 Å größer ist als die doppelte Bindungslänge der HF-Kovalenz (0,92 Å). Auch die für eine Protonenbrücke große Bindungsenergie (27 kcal/mol) weist auf die Sonderstellung hin.

Das Fehlen der Restentropie, die im Wasserassoziat vorhanden ist, und das Auftreten eines einzigen zentralen Potentialminimums sprechen für eine symmetrische „Protonenbrücke“.

*Versuch 2:* Darstellung von HF

In einen Blei-, Nickel-, Platin- oder Silbertiegel wird etwa 1 g  $\text{KHF}_2$  gegeben. Der Tiegel wird mit einem Uhrglas oder Objektträger, der mit Wachs überzogen ist, bedeckt. Auf der unteren Seite ist eine von Wachs freie Stelle. Man erwärmt den Tiegel vorsichtig auf einem Sandbad. Der gasförmig entweichende Fluorwasserstoff ätzt das Glas. Dabei reagiert  $(\text{HF})_n$  mit dem  $\text{SiO}_2$  des Glases zu  $\text{SiF}_4$ .

*Frage:*

Welche Verbindungen entstehen, wenn man HF in gutgekühlte konz. Lösungen von  $\text{HClO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leitet oder beim Aufkondensieren von HF auf  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $(\text{HPO}_3)_n$ ,  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ?

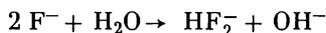
#### 4.2.1. Säure-Base-Reaktion

Die Lösungsenthalpien für die Vorgänge bei 18 °C sind:

HF gasf. in 200 mol  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\Delta H = -11,56$  kcal/mol;

HF fl. in 200 mol  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\Delta H = -4,60$  kcal/mol.

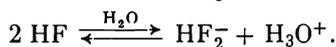
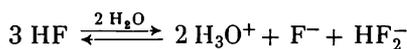
Das Lösen von HF in Wasser ist nicht nur ein physikalischer Lösungsvorgang, sondern bis zu einem bestimmten Gleichgewicht findet eine chemische Reaktion statt. Die so entstehende Flußsäure enthält  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{HF}_2^-$ -Ionen. Die Flußsäure ist eine schwache Säure. Man kann das auch auf die anomale Protolyse nach



zurückführen.

Die Zunahme des sauren Charakters bei konz. Flußsäure-Lösungen kann man durch die Autokomplexbildung erklären.

Es stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



Das  $\text{HF}_2^-$ -Ion ist das Anion einer starken Säure.

*Versuch 3:*

Man löse eine Spatelspitze NaF in etwas  $\text{H}_2\text{O}$  und prüfe den pH-Wert dieser Lösung. Die Lösung wird für weitere Versuche aufgehoben.

#### 4.2.2. Fällungsreaktionen des Fluorid-Ions

Das Fluorid-Ion unterscheidet sich in den Fällungsreaktionen von den übrigen Halogeniden.

*Versuch 3a:*

Eine NaF-Lösung wird mit einigen Tropfen BaCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die frisch ausfallenden Niederschläge löse man in verd. HNO<sub>3</sub> oder verd. HCl, wenn nötig durch Erwärmen. Frisch gefällte Niederschläge sind leicht löslich. Man wiederhole den Versuch der Fällung, koche jetzt aber die Niederschläge längere Zeit und glühe sie nach dem Abzentrifugieren eine kurze Zeit. Die Niederschläge sind in verd. HCl und verd. HNO<sub>3</sub> unlöslich. Konzentriertere Säuren lösen die Niederschläge nur langsam auf, wobei eine heterogene Säure-Base-Reaktion (D.I. 4.4.2.2.) eintritt. Der leichtflüchtige Fluorwasserstoff wird verdrängt.

Den CaF<sub>2</sub>-Niederschlag behandle man mit verd. HCl, die viel NH<sub>4</sub>Cl enthält. Jetzt wird das schwerlösliche CaF<sub>2</sub> ( $pK_L = 10,46$ ) leicht gelöst.

*Frage:*

In welchem Gittertyp kristallisiert CaF<sub>2</sub>?

*Versuch 3b: Leichtlösliches AgF und TlF*

Eine NaF-Lösung wird mit verd. HNO<sub>3</sub> angesäuert und dann mit AgNO<sub>3</sub>- und TlNO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Im Gegensatz zu den anderen Halogenid-Ionen kann man keine Fällung schwerlöslicher Niederschläge beobachten.

*Versuch 4:*

Jeweils eine kleine Menge einer schwach sauren ( $pH = 3,5 - 4,0$ ) 0,1 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung versetze man tropfenweise mit einer 0,1 M KF; 0,1 M KCl; 0,1 M KBr und 0,1 M KJ-Lösung. Nachdem jeweils ein Tropfen zugesetzt wurde, schüttele man das Reagenzglas kräftig um. Man zähle die Tropfen, die nötig sind, um koagulierte Niederschläge von weißem PbF<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> und gelbem PbJ<sub>2</sub> zu erhalten.

Man erkennt die abgestufte Schwerlöslichkeit der Salze, die auf die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Anionen zurückzuführen ist. Außerdem ändert sich der Gittertyp dieser salzartigen Verbindungen von einem Ionengitter bei PbF<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> zu einem mehr kovalenten Molekülgitter bei PbJ<sub>2</sub> (s. auch S. 564).

Fällt man gemischte Halogenide, z. B. PbBrF, aus, so wird das Fluorid als schwerlösliches Salz gefällt. Die Löslichkeit des gefällten Salzes ist natürlich stark pH-abhängig. Insbesondere muß man beim Fluorid-Ion darauf achten, da im wäßrigen System F<sup>-</sup> und HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen vorliegen. Daß sich bei der Fällung des PbBrF der pH-Wert während des Fällungsvorganges erniedrigt, ist auf das Freiwerden von Protonen aus dem vorliegenden „Anionen-Ampholyt“ HF<sub>2</sub><sup>-</sup> zu erklären. Bei Protonenangebot löst sich das gemischte Halogenid leicht wieder auf.

*Versuch 5:*

Eine 0,1 M NaF-Lösung wird mit einigen Tropfen konz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Dann gebe man mehrere Tropfen Bromphenolblau zu. Der Indikator färbt sich blau. Mit einer 1 M HNO<sub>3</sub> wird der pH-Wert dieser Lösung auf 3,2 bis 3,4 (Farbumschlag nach grün) gebracht. Zu dieser Lösung gebe man etwas 0,8 M KBr-Lösung und danach tropfenweise einige ml 1,6 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung. Es bildet sich ein Niederschlag. Nach einer Minute gebe man unter kräftigem Rühren tropfenweise einige ml 0,8 M KBr-Lösung zu. Der grobkristalline Niederschlag von PbBrF verstärkt sich, und der Indikator (gelb) zeigt eine Erniedrigung des pH-Wertes an. Man gebe nun tropfenweise 15%ige Natriumacetat-Lösung hinzu, bis der pH = 3,5 bis 3,7 beträgt (grün).

Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und in verd.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die Lösung wird mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt:  $\text{AgBr}$  fällt aus: Man kann diesen Versuch auch mit  $\text{KCl}$ -Lösung durchführen.

*Aufgabe:*

Stelle die Löslichkeitsverhältnisse in verd. Säuren, die Farben der Bleihalogenide und ihre Löslichkeitsprodukte in einer Tabelle zusammen!

#### 4.2.3. Komplexbildungsreaktionen

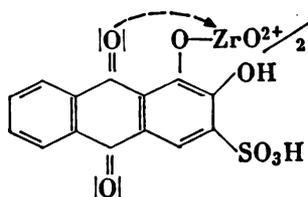
Das Fluorid-Ion ist in der Lage, sehr stabile Fluorokomplexe zu bilden:  $\text{BF}_4^-$ ;  $\text{PF}_6^-$ ;  $\text{SiF}_6^{2-}$ ;  $\text{AsF}_6^-$ ;  $\text{SbF}_6^-$ ;  $\text{AlF}_6^{3-}$  usw. Es sei hier hervorgehoben, daß man Oxydationsstufen, die sonst nicht beständig sind, durch Komplexbildung mit Fluorid-Ionen stabilisieren kann. In der Regel stabilisiert man bei den Übergangsmetallen außergewöhnliche Oxydationsstufen bis zur Stufe +5 (s. S. 600). Dabei wird die Koordinationszahl nicht höher als sechs sein:  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ ;  $\text{Rb}_2[\text{NiF}_6]$ . Bei Atomen, die groß sind und besondere Bindungsverhältnisse anstreben, sind auch die Koordinationszahlen 7 und 8 möglich:  $\text{Cs}_2[\text{TeF}_8]$ ;  $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ . Die Fähigkeit, Komplexe zu bilden, wird für verschiedene Nachweisreaktionen des Fluorids benutzt (F.2.1.6.2.).

*Versuch 6:*

In einem Reagenzglas werden zu etwa zwei Tropfen einer 1%igen  $\text{ZrOCl}_2$ -Lösung einige Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Alizarin S gegeben. Dann wird mit etwas 5 M Salzsäure versetzt. Es bildet sich ein roter Farblack des Zirkonylchlorids mit Alizarin S. Wird jetzt etwas  $\text{NaF}$ -Lösung zugetropft, so tritt eine Farbänderung nach gelb auf. Es entsteht die Eigenfarbe des Alizarin S in saurer Lösung.

Alizarin S fungiert als Komplexlignand über die in der Molekel vorhandenen Sauerstoff-Atome.

Aus sterischen Gründen kann nur ein Teil dieser Ligandenfunktionen vom Metallion besetzt werden. Es kommt dann über die OH-Gruppen zu einem Mehrkernkomplex, der in Wasser schwer löslich ist.



Das Fluorid-Ion ist ein stärkerer Ligand, so daß es zu einem Ligandenaustausch kommt und der stabile  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ -Komplex gebildet wird.

#### D.5. Sauerstoff

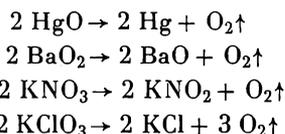
Wie schon ausführlich bei Fluor begründet wurde, weicht auch Sauerstoff als Element der ersten Achterperiode in seinem chemischen und physikalischen Verhalten von den übrigen Elementen der sechsten Hauptgruppe ab. Der Bindungs-

zustand in der Molekel wird in Kapitel B.6.3.4. diskutiert. Der molekulare Sauerstoff ist eine kovalente unpolare Verbindung.

Es gibt eine Vielzahl von chemischen Reaktionen, bei denen Sauerstoff entsteht. Man macht sich bei diesen Darstellungsmethoden das Prinzip der thermischen Spaltung zunutze.

Temperaturerhöhung führt ganz allgemein zur Spaltung einer Verbindung, da hierdurch die Entropie des Systems erhöht wird (C.II.5.1.2. und D.I. 4.8.).

*Beispiele:*



*Versuch 1:* Sauerstoffdarstellung durch thermische Spaltung

In ein trockenes, schwer schmelzbares Reagenzglas gebe man etwas  $\text{BaO}_2$ . Das Reagenzglas wird mit einem Ableitungsrohr versehen, das in eine pneumatische Wanne führt. Man spanne das Reagenzglas in geneigter Lage in eine Stativklammer und erwärme vorsichtig. Nachdem der entstehende Sauerstoff die Luft aus dem Reagenzglas und Rohr verdrängt hat, fängt man ihn in einem 250-ml-Standzylinder auf und verschließt diesen. Ableitungsrohr aus dem Wasser nehmen!

## 5.1. Die langsamen Redoxreaktionen der Sauerstoffmolekeln

Die Oxydationsreaktionen des Sauerstoffs werden bei den einzelnen Elementen besprochen. Er reagiert mit allen Elementen zu Sauerstoffverbindungen, in denen er die Oxydationsstufe  $-2$  (am häufigsten) und  $-1$  erhält. Im Sauerstoffdifluorid ( $\text{OF}_2$ ) und im Dioxogenylhexafluoroplatinat(V) (D.II. 2.2.) ist der Sauerstoff positiv polarisiert. Bedingt durch seine Elektronenstruktur, kann der Sauerstoff zwei Einfachbindungen oder eine Doppelbindung bei Verbindungsbildung eingehen. Fast alle Oxydationsreaktionen verlaufen exotherm. Die Sauerstoffmolekel ist bei Raumtemperatur sehr reaktionsträge. Sie oxydiert z. B. nicht so stark wie Jodat, Brom, Salpetersäure oder  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen.

Erzeugt man atomaren Sauerstoff, so ist dessen Oxydationspotential größer als das des Ozons oder des Sauerstoffdifluorids und nicht viel kleiner als das Potential der Fluormolekel.

*Versuch 2:* Oxydationswirkung der Sauerstoffmolekel

Schwefel wird in einem eisernen Löffelchen entzündet und dann in den Standzylinder mit Sauerstoff (Versuch s. oben) getaucht. Der Schwefel verbrennt mit hellblauer Flamme zu einem stechend riechenden Gas, das sich in Wasser löst.

In einen anderen mit Sauerstoff gefüllten Zylinder tauche man einen dünnen, auf Rotglut erhitzten Eisendraht. Es findet eine lebhafte Reaktion statt, wobei sich schwarzer Hammerschlag,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bildet.

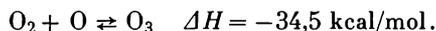
In Gegenwart katalytisch wirkender Verbindungen kann die Sauerstoffmolekel schon bei Zimmertemperatur gespalten werden. Die eintretende Autoxydation kann zur Selbstentzündung führen.

**Versuch 3: Katalytische Spaltung der Sauerstoffmolekel**

In zwei Reagenzgläser fülle man einige Tropfen 5%ige  $\text{MnCl}_2$ -Lösung. Durch eine Lösung leite man einen sauerstofffreien Argonstrom. Danach gebe man in beide Lösungen etwas 2 M NaOH-Lösung und verschließe mit einem Gummistopfen absolut luftdicht. In dem Reagenzglas mit Argonatmosphäre verändert sich die Lösung nicht, während im anderen Autoxydation zu  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  (Braunfärbung!) eintritt. Bei Luftzufuhr zur ersten Lösung tritt auch hier Autoxydation ein.

**5.2. Die Modifikationen des Sauerstoffs - Ozon und die  $\text{O}_4$ - $(\text{O}_2)_2$ -Molekel**

Behandelt man gewöhnlichen Sauerstoff mit kurzweiliger UV-Strahlung oder der Energie einer elektrischen Entladung, dann erhält man eine polymorphe Form (D.I.1.7.) des Sauerstoffs: Ozon. Es ist ein Gas mit charakteristischem Geruch. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

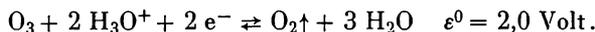


Bei der Bildung der Ozonmolekel aus einer Sauerstoffmolekel und einem Sauerstoff-Atom wird Bindungsenergie frei. Die Bildung von Ozon aus molekularem Sauerstoff ist aber insgesamt endotherm, da zur Spaltung einer Sauerstoffmolekel in Atome eine Energie von 118 kcal/mol aufgewendet werden muß. Die „endotherme“ Ozonmolekel zerfällt leicht und hat daher oxydierende Eigenschaften. So oxydiert Ozon Silber zu schwarzblauem  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  und Jodid zu Jod (Unterschied zum Sauerstoff!).

**Versuch 4: Oxydationswirkung von Ozon**

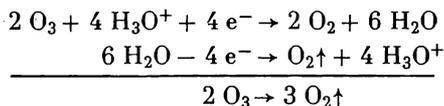
In einem 50-ml-Kölbchen ohne Schliff werden etwa 5 g  $\text{BaO}_2$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen. Das Kölbchen wird mit einem Korkstopfen verschlossen, der mit einem Gasableitungsrohr versehen ist. Das Ableitungsrohr ist rechtwinklig gebogen und besteht aus schwerschmelzbarem Glas. Der waagerechte Schenkel ist 15 cm lang. Beim vorsichtigen Erwärmen der Reaktionsmischung entsteht ein ozonhaltiges Gas (Geruch!), das man gegen KJ-Stärkepapier leitet (Blaufärbung!). Wird der Gasstrom auf ein frisch gereinigtes Silberblech gebracht, bildet sich  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

Für das Redoxverhalten gilt:



Eine etwa 10%ige Ozon-Lösung hat bei Atmosphärendruck und dem pH-Wert = 0 ein Oxydationspotential von 1,7 Volt.

Das Ozon oxydiert Wasser sehr langsam zu Sauerstoff:



Wasser wird von Fluor und  $\text{Ag}^{2+}$ -Ionen genügend schnell zu Ozon oxydiert.

*Die O<sub>4</sub>-Molekel*

Wahrscheinlich sind die ungepaarten Elektronen in der Sauerstoffmolekel (B.6.3.4.) die Ursache für die Bildung einer weiteren polymorphen Modifikation des Sauerstoffs, der O<sub>4</sub>- oder (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Molekel. Sie liegt bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs vor. In der Luft ist die O<sub>4</sub>-Molekel durch ihr Absorptionsspektrum nachweisbar. In der O<sub>4</sub>-Molekel ist die auftretende Wechselwirkung stärker und merklich gerichteter als die gewöhnlichen VAN-DER-WAALSschen Kräfte.

### 5.3. Die polaren kovalenten Verbindungen – das Oxid-, Peroxid- und Ozonid-Ion

Über den Aufbau des Wassers und dessen Reaktionsverhalten wurde im Kapitel D.I.4. berichtet, deshalb sei hier nur noch wenig ergänzt.

#### 5.3.1. Nachweis des Wassers

Wenn man das komplex gebundene Wasser aus einer Verbindung durch vorsichtiges Erwärmen austreibt, so ändert sich die Lichtabsorption des Systems (D.II. 3.1.). Den Farbumschlag im sichtbaren Bereich des Spektrums kann man zum Nachweis des Wassers benutzen.

##### *Versuch 5: Nachweis und hygroskopische Substanzen*

Etwas CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O wird in einem Porzellanschiffchen fein verteilt und in ein Glasrohr gegeben. Das Rohr ist mit zwei einfach durchbohrten Stopfen verschlossen. An dem einen Ende schließt man einen trockenen Inertgasstrom an, am anderen Ende ein Absorptionsrohr (U-Rohr). Das Absorptionsrohr fülle man unter Feuchtigkeitsausschluß (Handschuhbox) mit wasserfreiem Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und wäge es dann. Nachdem man die Apparatur unter einen gewissen Argonüberdruck gesetzt hat, wird das CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O vorsichtig erwärmt. Man kann eine Farbänderung des CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (blau) zum weißen CuSO<sub>4</sub> beobachten. Das austretende Wasser wird mit dem Trägergas in das Absorptionsrohr übergeführt und am stark hygroskopischen Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gebunden. Nach Beendigung des Versuches wird das U-Rohr gewogen.

##### *Aufgabe:*

Berechne die theoretische Gewichtszunahme des Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und vergleiche diese mit der gefundenen!

##### *Versuch 6: Nachweis und Komplexbildung des Wassers*

In zwei Reagenzgläser gebe man jeweils einige ml 96%iges Äthanol und absolutes Äthanol. Wenn nötig, destilliere sich eine Seminargruppe 250 ml 96%iges Äthanol über Natrium für diesen Versuch. Berechne die nötige Menge an Natrium, die man zu 250 ml 96%igem Äthanol geben muß, um es absolut zu erhalten!

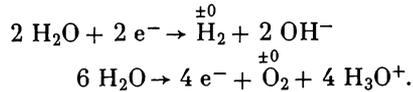
In beide Reagenzgläser werfe man sehr wenig gepulvertes farbloses CuSO<sub>4</sub>. Nur im 96%igen Äthanol tritt eine Veränderung von CuSO<sub>4</sub> zu blauem CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O auf.

##### *Frage:*

Wie groß ist die Koordinationszahl des Cu<sup>2+</sup>-Ions in CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O?

### 5.3.2. Die Redoxreaktionen des Wassers

Die verschiedenen Oxydationsstufen des Sauerstoffs sind in den Verbindungen  $\text{H}_2\text{O}$  ( $-2$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $-1$ ) und  $\text{O}_2$  ( $\pm 0$ ) enthalten. Beim Wasser interessieren uns besonders die beiden Potentiale, bei denen es entweder zu  $\text{O}_2$  oxydiert oder zu  $\text{H}_2$  reduziert wird:



Für diese Vorgänge kann man die NERNSTsche Gleichung aufstellen. Der Druck des entstehenden Gases wird gleich einer Atmosphäre gesetzt. Für die Potentiale  $\varepsilon_{\text{H}_2}$  und  $\varepsilon_{\text{O}_2}$  gilt dann:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = -0,82 + 0,059 \lg \frac{1}{a_{\text{OH}^-}} = -0,82 + 0,059 p\text{OH}$$

$$= -0,059 p\text{H} \quad (\text{Volt}),$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 1,23 + 0,059 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,23 - 0,059 p\text{H} \quad (\text{Volt}).$$

Für die verschiedenen pH-Werte berechnet man die Potentiale:

$$\begin{array}{llll} \text{pH} = 0 & \varepsilon_{\text{H}_2} = 0 & \text{Volt} & \varepsilon_{\text{O}_2} = 1,23 \text{ Volt} \\ \text{pH} = 7 & \varepsilon_{\text{H}_2} = -0,41 & \text{Volt} & \varepsilon_{\text{O}_2} = 0,81 \text{ Volt} \\ \text{pH} = 14 & \varepsilon_{\text{H}_2} = -0,83 & \text{Volt} & \varepsilon_{\text{O}_2} = 0,40 \text{ Volt}. \end{array}$$

Alle Redoxpaare, deren Potentiale  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{H}_2}$  sind, müßten demnach Wasser zu  $\text{H}_2$  reduzieren oder, wenn  $\varepsilon > \varepsilon_{\text{O}_2}$  wird, zu  $\text{O}_2$  oxydieren. Viele Redoxpaare sind wegen der auftretenden Reaktionshemmung in Wasser stabil, obwohl sie auf Grund ihrer Standardpotentiale das Wasser entweder oxydieren oder reduzieren können.

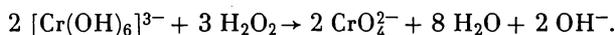
### 5.3.3. Eine redoxamphotere Verbindung - das Wasserstoffperoxid

Da in Wasserstoffperoxid der Sauerstoff in einer mittleren Oxydationsstufe ( $-1$ ) vorliegt, verhält sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie ein redoxamphoterer Stoff.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist instabil. Durch Aufnahme von Elektronen oder durch Abgabe geht es in das stabilere Redoxsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  über.

Die Reduktionsmittel  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  usw. führen dem  $\text{O}_2^{2-}$ -Ion unter dem katalytischen Einfluß von sechswertigem Molybdän oder achtwertigem Osmium Elektronen zu. Die dabei entstehenden zwei Oxid-Ionen ( $\text{O}^{2-}$ ) reagieren sofort mit Wasser zu Hydroxid-Ionen, die in saurer Lösung zu Wasser weiter reagieren.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und  $\text{CrO}_2^-$  in alkalischer Lösung zu  $\text{MnO}_2$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$ :

*Versuch 7:* Die Oxydationswirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$

Man versetze etwas Chrom(III)-salz-Lösung mit Natronlauge, bis der ausfallende Niederschlag sich wieder auflöst. Bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Erwärmen geht das grüne Chromit in das gelbe Chromat über:

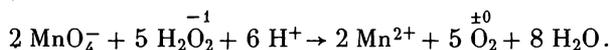


Schwermetallsalze wirken katalytisch auf die Redoxdisproportionierung (D.I. 4.5.2.2.) des Wasserstoffperoxids, daher wird ein Teil unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

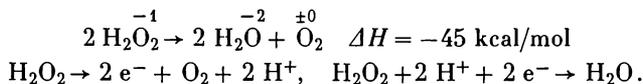
Oxydationsmittel wie Permanganat, Hypochlorit und Silber(II)-oxid in neutraler sowie  $\text{PbO}_2$  und Jodat in saurer Lösung entziehen dem  $\text{O}_2^{2-}$ -Ion zwei Elektronen und führen es in elementaren Sauerstoff über.

*Versuch 8:* Reduktionswirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  (s. auch D. III.)

Eine mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wird tropfenweise mit verd.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung versetzt. Unter Sauerstoffentwicklung verschwindet die Farbe des Permanganats:



Das Wasserstoffperoxid kann unter erheblicher Energieabgabe zerfallen. Ein Teil oxydiert sich dabei selbst, wobei der andere Teil natürlich reduziert wird. Es findet eine Redoxdisproportionierung statt:



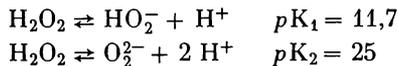
Die Systeme  $\text{MnO}_2/\text{MnO}$  und  $\text{CoO}_2/\text{Co}_2\text{O}_3$  sowie feinverteiltes Platin katalysieren die Redoxdisproportionierung. Acetanilid und Kaliumhydrogenphosphat wirken als „Antikatalysatoren“ und hemmen den Zerfall. (*Warum?*)

*Versuch 9:* Redoxdisproportionierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$

Man versetze etwas verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit einigen Tropfen kolloider Platin-Lösung. Das entstandene Gas erkennt man am Entflammen eines glimmenden Spans als Sauerstoff. Ebenso versetze man eine verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit etwas angesäuertes  $\text{MnSO}_4$ -Lösung und beobachte die Sauerstoffentwicklung (s. D.III.4.5.2.2.).

#### 5.3.4. Säure-Base-Reaktion des $\text{H}_2\text{O}_2$ in Kombination mit seiner Komplexbildungsfähigkeit

Der saure Charakter bei Protolysereaktionen des Wasserstoffperoxids ist sehr schwach:



Es liegen die vom pH-Wert abhängigen Teilchen in Lösung vor:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{HO}_2^-$ ;  $\text{O}_2^{2-}$ . Sie bilden mehr oder weniger stabile Komplexe. Das vierwertige Titan bildet orange gefärbte Kationen in saurer Lösung, welche folgendermaßen aufgebaut sein können:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$ ;  $[\text{Ti}(\text{HO}_2)]^{3+}$ ;  $[\text{Ti}(\text{O}_2)]^{2+}$  und  $[\text{Ti}\{(\text{O}_2)(\text{OH})\}]^+$ . Die  $\text{TiO}_2(\text{OH})_2$ -Verbindung enthält den Sauerstoff in den verschiedenen Oxydationsstufen:  $\text{O}_2^{2-}$  und  $2 \text{O}^{2-}$ . Die gefärbten Kationen dienen zum Nachweis des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. des Titans.

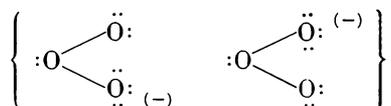
**Versuch 10:** Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

In einem Reagenzglas wird stark verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit einigen Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit wenigen Tropfen 0,1 M Titansulfat-Lösung ( $\text{TiOSO}_4$ ) versetzt (Gelbfärbung!) (s. auch F. 2.1.6.3.).

Das sechswertige Uran gibt orange gefärbte Anionen in alkalischer Lösung und einen gelblich-weißen Niederschlag von  $\text{UO}_4 \cdot \text{aq}$  in neutraler Lösung. Setzt man eine Säure zu, so verdrängt die stärkere Säure die schwächere, und es bildet sich wieder  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**5.3.5. Das Ozonid-Ion**

Läßt man Ozon mit KOH reagieren und kristallisiert das Produkt aus flüssigem Ammoniak um, so erhält man das rote kristalline Kaliumozonid. Magnetische Messungen an  $\text{KO}_3$ ,  $\text{NaO}_3$  und  $\text{CsO}_3$  ergeben, daß ein  $\text{O}_3^-$ -Ion mit ungepaartem Elektron vorliegt. Die Struktur wäre demnach:

**D.6. Die Chalkogene Schwefel, Selen, Tellur****6.1. Unpolare kovalente Verbindungen mit verstärkten VAN-DEERWAALSSchen Kräften - die Elemente**

Diese drei Elemente bilden verschiedene polymorphe Modifikationen (D.I. 1.7.). Sie sind bei Zimmertemperatur fest. Die Modifikationen unterscheiden sich durch den Kristallaufbau sowie teilweise durch ihre Molekülgröße. Schwefel siehe Seite 385.

Die beiden wichtigsten Formen des Selens unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich stärker voneinander als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Schwefel. Tellur besitzt eine Modifikation, deren Metallcharakter (D.I. 3.2.4. und D.III. 1.) deutlich ausgeprägt ist. Die einzelnen Formen der Elemente sind in Tabelle D.23. zusammengefaßt.

Das „graue“ Selen, die bei Zimmertemperatur stabile Form, leitet den Strom nach Belichtung. Das deutet an, daß die Bindungskräfte schon Übergang zum metallischen Charakter besitzen. Das graue Selen enthält ebenfalls ringförmige Molekeln aus acht Atomen. Sie sind ring- und schraubenförmig angeordnet. Im Dampfzustand sind die  $\text{S}_2$ -,  $\text{Se}_2$ - und  $\text{Te}_2$ -Molekeln paramagnetisch.

**Versuch 1:**

In einem schwer schmelzbaren Reagenzglas wird eine Spatelspitze Selen erhitzt. Man beobachte am Anfang einen roten Dampf, der sich rasch in ein schwarzes Sublimat verwandelt. Oft entsteht auch am oberen Rand ein weißes Sublimat von  $\text{SeO}_2$  (Gift!).

Tabelle D.23.  
Eigenschaften der Chalkogene

	Schwefel	Selen	Tellur
Modifikation	rhombischer S: S <sub>8</sub> monokliner S: S <sub>8</sub>	rhombisches Se: Se <sub>8</sub> monoklines Se: Se <sub>8</sub>	rhombisches Te: ?
Umwandlung	S rhomb. $\xrightleftharpoons{96\text{ }^\circ\text{C}}$ S monokl.	Se monokl. $\xrightleftharpoons{50\text{ }^\circ\text{C}}$ Se rhomb.	
Schmelzpunkt	S rhomb. 114 °C S monokl. 119 °C	Se rhomb. 220,2 °C Se monokl. 180,0 °C	Te rhomb. 452,0 °C
Siedepunkt	444,6 °C	688,0 °C	1390,0 °C
Metallische Form	keine	Se	Te
Gaszustand	S <sub>8</sub> —S <sub>2</sub>	Se <sub>8</sub> —Se <sub>2</sub>	Te <sub>2</sub>
Elektro-negativität	2,5	2,4	2,1

## 6.2. Polare kovalente Verbindungen – binäre Hydride des Schwefels, Selen und Tellurs

Die Reaktionen, bei denen sich aus den unpolaren kovalenten Verbindungen polare kovalente oder heteropolare Verbindungen bilden, werden durch die Elektronenkonfiguration (sechs Außenelektronen) bestimmt.

Die halbbesetzten ( $2p_y$ ;  $2p_z$ ) Außenorbitale der Atome sind in der Lage, zwei einfach-kovalente Bindungen einzugehen. Hier ist das Chalkogen-Atom gewöhnlich der negativere Partner.

Aus diesem Grund unterscheiden sich die Strukturen und Reaktionen von den entsprechenden Halogenverbindungen. So sind z. B. die Chalkogenid-Ionen stärkere Basen als die Halogenid-Ionen. Aus den Chalkogeniden werden in einer heterogenen Säure-Base-Reaktion durch Protonenaufnahme Chalkogenwasserstoffe dargestellt. Die entstehenden Hydride sind leichter flüchtig als die benutzte Säure und entweichen gasförmig (Vorsicht — Gift!).

*Versuch 2:* Die heterogene Säure-Base-Reaktion der Chalkogenide

Kleine Stückchen Schwefelkies (FeS) und Hessit (Ag<sub>2</sub>Te) werden mit etwas verd. Salzsäure übergossen (Abzug!). Es tritt jeweils ein charakteristischer Geruch auf.

Selenwasserstoff stelle man durch Hydrolyse von Aluminiumselenid mit Wasser dar. Es entweicht ein charakteristisch riechendes Gas (Vorsicht!). Alle

Gase leite man gegen feuchtes Indikatorpapier. Aus den Eigenschaften (Tabelle D.24.) der gasförmigen Hydride schließe man auf den Aufbau, die Bindung und das chemische Reaktionsverhalten.

Tabelle D.24.  
Die Eigenschaften der Chalkogenwasserstoffe

	Bindungsenergie X—H [kcal/mol]	Bildungswärme [kcal/mol]	Bindungswinkel [°]	Ionencharakter der X—H-Bindung [%]	$F$ [°C]	$K_p$ [°C]	Stabilität
$(\text{H}_2\text{O})_x$	110,2	-57,8	104,45	33	0	100	sehr stabil
$\text{H}_2\text{S}$	82,6	- 5,3	92,2	~ 4	-85,6	-60,8	stabil
$\text{H}_2\text{Se}$	73,0	+18,5	91,0	~ 2,5	-60,4	-41,5	weniger stabil
$\text{H}_2\text{Te}$	57,5	+34,2	89,5	~ 0	-51,0	- 1,8	weniger stabil

Erläuterung zur Tabelle D.24.: Die Werte für den Ionencharakter der Bindung sind nur Näherungswerte. Sie sollen den Verlauf anzeigen und wurden nach der PAULINGSchen Beziehung<sup>1)</sup> aus der Elektronegativitätsdifferenz errechnet. Man muß bei Molekeln mit mehr als einer Bindung beachten, daß der Ionencharakter etwas geringer als der für eine Einfachbindung X—H berechnete ist.

Die Löslichkeit der Chalkogenwasserstoffgase in Wasser ist geringer als die Löslichkeit der Halogenwasserstoffe.  $\text{H}_2\text{S}$  und in noch stärkerem Maße  $\text{H}_2\text{Te}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  werden beim Einleiten in Wasser durch Luft oxydiert. Die wäßrigen Lösungen reagieren sauer.

### 6.2.1. Säure-Base-Reaktion der kovalenten polaren Verbindungen

Wie die Säurekonstanten zeigen, nimmt die Säurestärke entgegengesetzt der Bindungspolarität von Schwefelwasserstoff zu Tellurwasserstoff zu. Vergleiche S. 428 ff.:

	$pK_1$	$pK_2$
$\text{H}_2\text{O}$	15,74	
$\text{H}_2\text{S}$	6,92	~ 13,0
$\text{H}_2\text{Se}$	3,89	10,0
$\text{H}_2\text{Te}$	2,64	5,0

Die ersten Säurekonstanten umfassen einen ähnlichen Bereich wie die vier Halogenwasserstoffsäuren, nämlich 13 Größenordnungen. Im Vergleich zu den

<sup>1)</sup> PAULING, L., Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 94.

Halogenen ist auf Grund der höheren negativen Ladung die Säurestärke der Chalkogenwasserstoffe geringer und die Basenstärke größer. Mit der zweistufigen Protolyse ist das Auftreten von Anionampholyten  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSe}^-$  und  $\text{HTe}^-$ , die sowohl als Säure, als auch als Base reagieren können, verbunden.

### 6.3. Chalkogenid-Ionen

Das Sulfid-Ion ( $\text{S}^{2-}$ ) ist im Gegensatz zum Oxid-Ion ( $\text{O}^{2-}$ ) in wässriger Lösung existent (pH-Abhängigkeit!). Mit den Elementen geringer Elektronegativität bildet es heteropolare Sulfide, die wasserlöslich sind. Die Polarisierbarkeit (D.I. 2.2.3.8.) ist größer als beim  $\text{O}^{2-}$ -Ion und ähnlich dem  $\text{J}^-$ -Ion. Das  $\text{S}^{2-}$ -Ion bildet mehr schwerlösliche Metallsulfide, die stark farbig sind, als das  $\text{J}^-$ -Ion Jodide bildet.

Das  $\text{S}^{2-}$ -Ion selbst ist in wässriger Lösung farblos. Die Fällbarkeit der „unlöslichen“ Sulfide kann man durch Änderung der Protonenkonzentration regulieren (qualitative und quantitative Analyse).

Wenn der Schwefel oxydierend wirkt, erhält er eine partielle negative Ladung. Je nach der Größe der Bindungspolarität sind die Verbindungen heteropolar oder homöopolar aufgebaut.

*Versuch 3: Oxydationswirkung des Schwefels*

Man mische etwas Schwefelpulver mit einem Tropfen Quecksilber durch kräftiges Reiben im Mörser. Es entsteht  $\text{HgS}$ .

Eine äquivalente Mischung von Eisen- und Kupferpulver mit Schwefel wird in einem schwer schmelzbaren Reagenzglas erhitzt. Unter Feuererscheinung tritt Reaktion ein. Man stelle weißes  $\text{ZnS}$  her!

*Versuch 4: Synthese aus Metall-Ionen und Sulfid-Ionen*

In einige ml einer Kupfersulfat-, Zinksulfat-, und Eisen(II)-sulfat-Lösung, die mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert werden, leite man jeweils 60 Sekunden lang einen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom ein. Es fällt nur  $\text{CuS}$  aus. Deshalb wird jetzt verd. Natriumacetat-Lösung (*warum?*) zu den beiden klaren Lösungen hinzugegeben, wobei weißes  $\text{ZnS}$  ausfällt. Man erhöhe den pH-Wert weiter durch Zugabe von  $\text{NH}_3$ , wobei schwarzbraunes  $\text{FeS}$  ausfällt (s. auch D.III.).

*Aufgabe:*

Begründe anhand des Protolysegleichgewichtes von  $\text{H}_2\text{S}$  die Fällung bei verschiedenen pH-Werten!

In einer kombinierten Säure-Base- und Fällungsreaktion kann man leichtlösliche Sulfide nachweisen.

*Versuch 5: Heterogene Säure-Base- und Fällungsreaktion der Sulfide*

In ein Gasprüfgerät (F.1.4.5.) wird etwas  $\text{Na}_2\text{S}$  gebracht und mit 1 ml verd.  $\text{HCl}$  übergossen. Das austretende Gas leite man auf Bleiacetatpapier, das sich schwarz färbt ( $\text{PbS}$ ). Eine Spatelspitze  $\text{Na}_2\text{S}$  wird auf ein gereinigtes Silberblech gebracht. Es bildet sich braunes  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

*Aufgabe:*

Begründe die Reaktion von Silber mit Sulfid-Ionen mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung und des Löslichkeitsproduktes!

Wie bei den einzelnen Elementen gezeigt wird, gibt es eine Vielzahl von schwerlöslichen Sulfiden (s. Abschnitt D.III.).

Hier sei am Beispiel von PbS eine Begründung dieser Tatsache gegeben. Man sagt gewöhnlich, PbS sei ein Salz, das sich aus  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen aufbaut. SrS ist auch ein Salz. Warum ist aber das eine schwerlöslich und schwarz, ja sogar ein elektrischer Halbleiter, während das andere Salz diese Eigenschaften nicht besitzt? Die elektrostatische Erklärung der Bindungskräfte allein genügt nicht.

Beide Salze kristallisieren zwar im NaCl-Gitter, haben aber homöopolare Bindungsanteile. Bei SrS kommt der homöopolare Bindungsanteil dadurch zustande, daß ein  $p$ -Elektronenpaar eines  $\text{S}^{2-}$ -Ions den bei der Ionisation des Strontiums frei gewordenen Quantenzustand wieder mit besetzt. Die Stärke dieser Bindung wird beeinflusst durch die Ionisierungsenergie des freien Sr-Atoms und die Überlappung einer  $p$ -Eigenfunktion des Schwefels und einer  $s$ -Eigenfunktion des Strontium-Atoms. Die kugelsymmetrische  $s$ -Eigenfunktion überlappt schlecht (B.5.3.). Nach dem PAULI-Prinzip kann nur ein  $\text{S}^{2-}$ -Ion von den sechs  $\text{S}^{2-}$ -Ionen, die das  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion umgeben, eine homöopolare Bindung bilden. Der  $s$ -Zustand kann nur einmal besetzt werden. Der mesomere Anteil einer homöopolaren Bindung ist daher gering.

Das Blei-Atom hat eine um  $517 - 384 = 133$  kcal/mol größere Ionisierungsenergie. Die Elektronen werden daher stärker angezogen. Außerdem ist die Überlappungsmöglichkeit größer, da  $p$ -Eigenfunktionen vorhanden sind. Die  $p$ -Eigenfunktion hat zwei große Werte in horizontaler Richtung zu den Funktionen der Nachbaratome. Ein  $\text{S}^{2-}$ -Ion kann deshalb ein  $p$ -Elektron jeweils für die eine oder andere Bindungsfunktion dem Blei-Atom zur Verfügung stellen.

Wir haben drei  $p$ -Elektronenpaare am  $\text{S}^{2-}$ -Ion und drei freie  $p$ -Quantenzustände im  $\text{Pb}^{2+}$ -Ion, darum erfolgt die Bindung nach drei Richtungen. Der mesomere homöopolare Bindungsanteil ist größer als im Strontiumsulfid.

Wegen der zweiseitigen Ausbildung der  $p$ -Eigenfunktionen kommt es zu Resonanzketten, in denen bei Abtrennung z. B. eines Elektrons vom  $\text{S}^{2-}$ -Ion Störstellen entstehen, die über die ganze Kette verteilt sind. Damit sind die schwarze Farbe und die Halbleiternatur erklärbar.

Selen und Tellur bilden in noch stärkerem Maße Valenzkristalle, deren Übergang zur metallischen Bindung (B.6.6.) auf Grund der noch mehr zur Verfügung stehenden Bindungsbahnen zunimmt.

### 6.3.1. Redoxreaktionen der Chalkogenid-Ionen

Das Tellurid-Ion ist innerhalb der Gruppe das stärkste Reduktionsmittel. Die Chalkogenid-Ionen unterliegen schon an feuchter Luft einer Autoxydation (D.I. 4.5.). So scheidet auch  $\text{H}_2\text{S}$  beim Stehen einer wäßrigen Lösung Schwefel ab. Die Standardpotentiale der Reaktion:



	$\text{O}^{2-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Te}^{2-}$
$\epsilon^0$	0,41 V	-0,51 V	-0,77 V	-0,91 V

lassen zu, die Oxydationsmittel abzuschätzen, die die Chalkogenide oxydieren.

*Versuch 6: Reduktionswirkung des Sulfid-Ions*

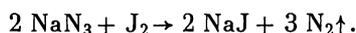
Man säuere eine  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit verd.  $HNO_3$  an und leite  $H_2S$ -Gas in die erwärmte Lösung ein. Es tritt Reduktion und Schwefelbildung ein.

Man erhitze etwas  $HgS$  mit einigen Tropfen konz.  $HNO_3$ . Es entwickeln sich rotbraune Dämpfe von  $NO_2$ . Konz.  $HNO_3$  oxydiert  $H_2S$  zu  $H_2SO_4$  und wird selbst zu  $NO$  reduziert ( $NO$  an der Luft geht in  $NO_2$  über). Reaktionsgleichung!

*Versuch 7: Reduktionswirkung von Tellurwasserstoff*

Man wiederhole die im Versuch (s. S. 494) angegebene Darstellung von Tellurwasserstoffgas und leite das entstehende Gas in eine Jod-Lösung: Entfärbung der Jod-Lösung und Abscheidung von schwarzem Tellur. Reaktionsgleichung!

Die katalytische Wirkung von Sulfid-Ionen beim Ablauf von Redoxreaktionen tritt bei der Jodazid-Reaktion in Erscheinung:



Die Reaktion wird ausnahmslos auch von allen schwerlöslichen Sulfiden ausgelöst.

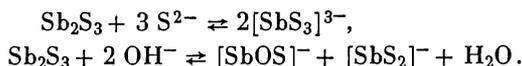
**6.3.2. Chalkogenide als Komplexbildner**

Die Tendenz, stabile Anionenkomplexe mit entsprechenden Kationen zu bilden, ist mit höherer Ordnungszahl geringer ausgeprägt. Schon die starke Base  $S^{2-}$  ist ein schwacher Ligand. Die Bildung entsprechender Anionenkomplexe wird von der Änderung des pH-Wertes stark beeinflusst.

*Versuch 8: Gekoppelte Säure-Base- und Komplexbildungsreaktion*

Frisch gefälltes  $Sb_2S_3$  wird mit frisch hergestellter ammoniakalischer  $H_2S$ -Lösung längere Zeit behandelt, wobei sich das orangefarbene  $Sb_2S_3$  auflöst. Versetzt man diese Lösung mit 6 M  $HCl$ , so scheiden sich  $Sb_2S_3$  und  $Sb_2S_5$  wieder aus.

Im alkalischen Medium und dem daraus folgenden potentiellen Angebot an  $S^{2-}$  (D.II. 6.3. und D.III. 5.) löst sich das schwerlösliche  $Sb_2S_3$  unter Bildung von Thioantimonat(III)-Ionen  $[SbS_3]^{3-}$  auf. In Gegenwart von Alkalilauge tritt sogar ein Ligandenaustausch (D.I. 4.6.4.) ein, woraus man die Stärke des Liganden erkennen kann:



Die angegebenen Gleichungen sind nur formal zu betrachten, da ganz sicherlich die Hydroxidgruppe als Ligand mitfungieren wird. Inwiefern Kondensationsreaktionen eintreten werden, wurde noch nicht genau untersucht.

Bei Säurezusatz werden die überschüssigen  $S^{2-}$ -Ionen unter Bildung von  $H_2S$  verbraucht, so daß  $Sb_2S_3$  und  $Sb_2S_5$  wieder ausfallen.

**6.4. Polare kovalente Verbindungen – Polysulfide und Polyselenide**

Schwefel und Selen können untereinander Ketten oder Ringe bilden (s. Tab. D.23.). Das ist der Grund für die Bildung von Polychalkogenid-Ionen dieser beiden

Elemente. Es wurden bisher maximal  $S_9^{2-}$ -Ketten isoliert, während von Selen  $Se_5^{2-}$ -Ketten bekannt sind. In Analogie zu dem Peroxid-Ion hat  $S_2^{2-}$  redox-amboteren Charakter. Die höheren Polysulfide wirken schwach oxydierend.

*Aufgabe:* Erkläre die Farbe mit zunehmender Kettenlänge!

Die Polyschwefelwasserstoffe (Polysulfane) kann man als gelbes Öl erhalten, wenn man eine Polysulfid-Lösung in überschüssige, stark gekühlte konz. HCl einträgt. Sie sind sehr instabil und zersetzen sich schnell in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Polysulfane haben einen stärker sauren Charakter als  $H_2S$  (vgl.  $H_2O$  und  $H_2O_2!$ ).

*Versuch 9:* Darstellung von Polysulfiden

Etwas Schwefel wird mit Äthanol angefeuchtet und mit einer etwa 10%igen Lösung von  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  in einem verschlossenen Gefäß längere Zeit geschüttelt. Diese Lösung wird nach Filtration für Versuch 8 (s. S. 498) benutzt. Einen Teil säuere man mit HCl an. Es entsteht  $H_2S$ ; Schwefel fällt aus.

*Aufgabe:*

Erkläre das Gelbwerden einer Alkalisulfid-Lösung beim Stehen an der Luft!

#### 6.4.1. Polare kovalente Verbindungen - Chalkogenhalogenide

In den Chalkogenhalogeniden sind die Chalkogene die positiveren Bestandteile. Die Hydrolyse verläuft dementsprechend.

*Aufgabe:*

Man stelle eine Tabelle aller bekannten Chalkogenhalogenide zusammen und trage ihre Eigenschaften und Reaktionen mit Wasser ein!

Die maximale Wertigkeit wird nur von den Elementen von der zweiten Achterperiode ab mit den elektronegativsten Partnern erreicht ( $SF_6$ ,  $SeF_6$ ,  $TeF_6$ ). Entsprechend der allgemeinen Gesetzmäßigkeit ist noch kein  $SJ_4$  gefunden worden.  $TeJ_4$  dagegen ist eine stabile Verbindung.

$S_2Cl_2$  und  $S_2Cl_2$  sind als Anfangsglieder einer homologen Reihe von dichlor-substituierten Schwefelwasserstoffen aufzufassen. In den Dichlorpolysulfanen ( $S_nCl_2$ ) sind eine mehr oder minder große Anzahl von Schwefel-Atomen zu Ketten aneinandergereiht.

*Versuch 10:* Darstellung von  $S_2Cl_2$

In einer Apparatur, die im Bild E.5 angedeutet ist, wird trockenes Chlor über Schwefel, der sich in einem Schiffchen befindet, geleitet. Nachdem der Chlorstrom die Luft aus der Apparatur verdrängt hat, wird das Schiffchen vorsichtig erwärmt. In der gekühlten Vorlage sammelt sich ein dunkelrotes Öl. Man breche die Chlorierung ab, wenn noch nicht aller Schwefel verbraucht ist. Das Rohprodukt wird unter Zusatz von etwas Schwefel destilliert.  $Kp$ : 137 bis 138 °C. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit.

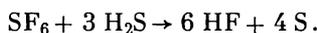
Die Hydrolyse von  $S_2Cl_2$  verläuft über Dischwefeldihydroxid ( $HO-S-S-OH$ ), das einer Disproportionierung unterliegt). Es entstehen HCl,  $SO_2$  und  $H_2S$ . Als

Folgeprodukte bilden sich Schwefel, Thioschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) und Sulfan-disulfonsäuren ( $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Polythionsäuren).

**Versuch 11:** Hydrolysereaktion in Kopplung mit einer Disproportionierungsreaktion

Man bringe etwas  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (vom Versuch 9) in Wasser. Das entstehende  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  weise man am Geruch und mit Bleiacetatpapier nach. Sofort nach der Hydrolyse werden die  $\text{Cl}^-$ -Ionen mit  $\text{AgNO}_3$  ausgefällt,  $\text{AgCl}$  löst sich wieder durch eine Komplexreaktion der  $\text{Ag}^+$ -Ionen mit Thiosulfat (Versuch 24).

$\text{SF}_6$  wird durch Vereinigung der Elemente hergestellt. Es ist reaktionsträge und reagiert nur mit Schwefelwasserstoff bei mäßiger Temperatur:



Die  $\text{SF}_6$ -Molekel bildet wie  $\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  ein Oktaeder. Es müßte also eine  $sp^3d^2$ -Hybridisierung vorliegen (D.I. 2.2.3.3.). Berechnungen der Überlappungsintegrale von Schwefel mit anderen Atomen zeigen aber, daß die Annahme von Hybridisierung unter Beteiligung von  $3d$ -Orbitalen keine stabile Bindung geben würde.

Wie kann man die  $d$ -Orbitale für eine kovalente Bindung zugänglich machen?

Bei genügend polarem Charakter der  $Z-X$ -Bindungen, die durch eine große Elektronegativitätsdifferenz hervorgerufen wird, bildet sich im Zentralatom ein positives Feld aus. Dieses positive Feld wirkt auf entsprechende Elektronenwolken des Zentralatoms schrumpfend. Von dieser Wirkung werden besonders die  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale betroffen, die stärker als die anderen  $d$ -Orbitale polarisierbar sind. So kann die Polarität der Bindung in der Molekel, hervorgerufen durch einen Partner hoher Elektronegativität, die  $3s$ -,  $3p$ -, und  $3d$ -Orbitale in ihrer Größe verändern und damit die oben genannte Hybridisation ermöglichen.

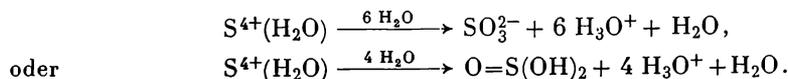
Diese Betrachtungsweise gilt auch für  $d$ -Orbitale des Phosphors ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ) und anderer Elemente.

## 6.5. Oxochalkogen-Ionen

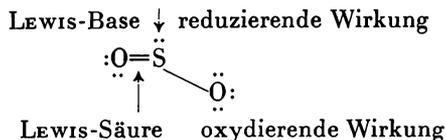
### 6.5.1. Oxydationsstufe +4; die Chalkogenite

#### 6.5.1.1. Gekoppelte Säure-Base- und Redoxreaktionen

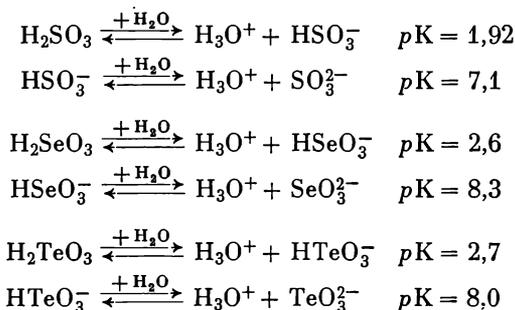
Das vierwertig positive Schwefel-Ion ist in Wasser nicht beständig. In der Form  $\text{SCl}_4$  liegt meistens vierwertig positiver Schwefel vor, er bildet in Wasser in einer Folge von Hydratisierungs-, Hydrolyse- und Ligandenaustauschreaktionen die schweflige Säure. Dabei hat der als formal anzusehende Aquo-Komplex des vierwertigen Schwefels die Funktion einer Kationensäure (D.I. 4.4.2.2.), die das stabile Sulfit-Ion bildet:



Der Sauerstoff verbindet sich mit Schwefel zu  $\text{SO}_2$ . Es wäre  $\text{SO}_3$  zu erwarten. Diese Molekel ist aber bei den auftretenden Temperaturen thermodynamisch instabil. 1,5 mol/l  $\text{SO}_2$  lösen sich in Wasser, wobei die schweflige Säure entsteht. Die  $\text{SO}_2$ -Molekel hat einen nichtlinearen Aufbau und ist tetra-funktional:



$\text{SO}_2$  kann somit einmal als LEWIS-Säure und -Base wirken, zum anderen auch als Reduktions- oder Oxydationsmittel. Als LEWIS-Base wirkt  $\text{SO}_2$  gegenüber  $\text{BF}_3$ . Es bildet sich  $\text{O}_2\text{S}:\text{BF}_3$ . Als LEWIS-Säure tritt  $\text{SO}_2$  gegenüber Wasser oder Hydroxid-Ionen auf. Die von der Oxydationsstufe +4 abgeleiteten Säuren sind schwache Säuren. Da sie zweiwertig<sup>1)</sup> sind, bilden sie „Anionen“-Ampholyte:

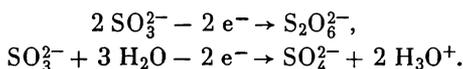


In stark salzsaurer Lösung liegen bei der tellurigen Säure z. B.  $\text{TeCl}_6^{2-}$ -Ionen vor. In alkalischer Lösung dagegen  $\text{TeO}_6^{2-}$ -Ionen (Abgestufte Eigenschaft!)

#### Versuch 12: Darstellung von schwefliger Säure

Man hänge einen brennenden Schwefelfaden (s. Versuch 2) mit Hilfe eines Reagenzglasalters in einen zu etwa  $\frac{1}{4}$  mit Wasser gefüllten ERLLENMEYER-Weit-halskolben. Das gebildete  $\text{SO}_2$  sinkt — da es schwerer als Luft ist — nach unten und löst sich im Wasser. Die wäßrige Lösung prüfe man mit Indikatorpapier: saure Reaktion.

Die Chalkogenite und ihre Säuren sind starke Reduktionsmittel. Mit schwachen Oxydationsmitteln entstehen aus den Sulfiten Dithionate, mit stärkeren Sulfate:



So wird mit  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in saurer Lösung Sulfit zu Dithionat oxydiert. Die Darstellung von  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  wird im präparativen Teil, E.3.2.2., beschrieben.

<sup>1)</sup> Wir ersetzen die alte Bezeichnung einbasisch, zweibasisch usw. durch den umfassenderen Begriff einwertig, zweiwertig usw.

**Versuch 13: Reduktionswirkung von schwefliger Säure**

Die im Versuch 12 erhaltene schweflige Säure fülle man in vier Reagenzgläser und gebe zu:

- verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung: Geruch von  $\text{SO}_2$  verschwindet;
- mit verd.  $\text{HNO}_3$  angesäuerte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung: Entfärbung und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Nachweis mit  $\text{BaCl}_2$ ;
- mit verd.  $\text{HNO}_3$  angesäuerte  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung: Grünfärbung,  $\text{Cr(III)}$ .

Die Chalkogenite wirken auch als Oxydationsmittel. Der Schwefelwasserstoff wird z. B. von allen drei Chalkogeniten zu Schwefel oxydiert. Das Sulfid bildet dabei in einer Folge von unsymmetrischen Synproportionierungsreaktionen und Kondensationsreaktionen Polythionsäuren. Selenite werden in stark salzsaurer, Tellurite in schwach salzsaurer Lösung durch  $\text{SO}_2$  reduziert (beachte höhere Oxydationskraft!).

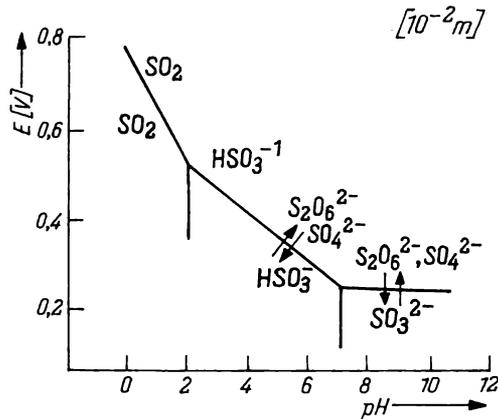


Bild D.32. Die Oxydationswirkung und das Redoxpotential des Sulfits als Funktion des pH-Werts

**Versuch 14: Synproportionierungsreaktionen des Sulfits; Oxydationswirkung der Chalkogenite**

- Man bringe  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zusammen: Schwefelausscheidung;
- Man leite  $\text{H}_2\text{S}$  in eine  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Lösung: Es entsteht in der Kälte ein zitronengelber Niederschlag (Modifikation!);
- Aus einer  $\text{TeO}_3^{2-}$ -Lösung fällt beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes Tellur aus.

Alle drei Niederschläge zentrifugiere man ab und behandle sie mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung. Warum tritt Auflösung ein?

Der pH-Wert hat einen Einfluß auf die oxydierende Wirkung der Chalkogenite, wie man aus dem folgenden Versuch und Bild D.32. ersehen kann.

**Versuch 15: pH-Abhängigkeit der Redoxwirkung**

In drei Reagenzgläser gebe man eine stark salzsaurer Lösung von Zinn(II)-chlorid, dann füge man unter Erwärmen hinzu:

- a. schweflige Säure: Es fällt gelbes Zinn(IV)-sulfid aus;  
 b. selenige Säure: Rötlicher Niederschlag von Selen;  
 c. tellurige Säure: Schwarzes Tellur.

Man stelle sich eine alkalische Stannit-Lösung (D.III.4.)  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$  her, verteile sie wieder auf drei Reagenzgläser und stelle fest, daß nur Tellurit die Stannit-Lösung zu Stannat ( $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ) oxydiert. Säuert man die übrigen Lösungen schwach an, so wird nur das Selenit zu Selen reduziert.

### 6.5.1.2. Disproportionierungsreaktionen der Chalkogenite

Dieser Reaktionstyp ist bei den Chalkogenverbindungen mittlerer Oxydationsstufe ebenso zu erwarten wie bei Verbindungen anderer Elemente (s. auch Halogen-Sauerstoff-Verbindungen). Disproportioniert ein Alkalisulfit, so wird ein Teil desselben zum stabilen Oxokomplex des Sulfat-Ions oxydiert, während der übrige Teil der Verbindung sich zum ebenfalls stabilen, mit einer abgeschlossenen Achterschale ausgestatteten Sulfid-Ion reduziert. Platinschwarz katalysiert die Disproportionierung.

Die Zersetzungsreaktionen der Schwermetallsulfite verlaufen anders. Unter dem Einfluß der zusätzlichen Atombindungsverhältnisse werden bei den Zersetzungsreaktionen Metalloxid, Schwefeldioxid bzw. Metall, Sauerstoff und Schwefeldioxid gebildet, wenn das Metalloxid bei höherer Temperatur instabil ist. Die Schwermetalle haben mehr freie Bindungsorbitale zu Verfügung, so daß der Sauerstoff unter Energiegewinn daran gebunden wird.

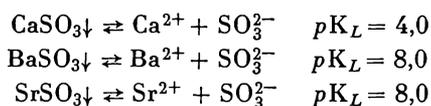
Dieser Energiegewinn vermindert die benötigte Zersetzungstemperatur. Bei den Alkalimetallen ist dies nicht der Fall. Es findet daher keine Zersetzungsreaktion, sondern eine Disproportionierung statt (D.II.7.7.3.), die ausschließlich im Anion verläuft.

#### *Versuch 16:* Disproportionierungs- und Zersetzungsreaktion

Man erhitze in zwei verschiedenen Glühröhrchen einmal etwas wasserfreies  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , im anderen wasserfreies  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ . Bei Aluminiumsulfit weise man im entstehenden Gas das  $\text{SO}_2$  am Geruch oder an der Schwarzfärbung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Papier nach. Die dunkel gefärbte Schmelze von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  bringe man zu einem Teil auf ein frisch poliertes Silberblech und feuchte mit Wasser an:  $\text{Ag}_2\text{S}$  schwarz. Der andere Teil wird in  $\text{HCl}$  gelöst ( $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch), vom Unlöslichen abzentrifugiert und das Sulfat mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt.

### 6.5.1.3. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen

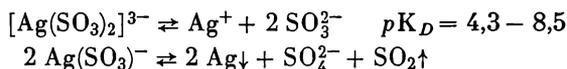
Beide Reaktionstypen sind nicht charakteristisch. Barium- und Strontiumsulfid sind wenig löslich in Wasser, lösen sich aber in Säuren:



#### *Aufgabe:*

Begründe, warum bei der Reaktion schwerlöslicher Sulfite mit Sodalösung wasserlösliches Natriumsulfit entsteht!

Mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen bildet  $\text{SO}_3^{2-}$  im Überschuß einen wenig stabilen Komplex, der beim Kochen zerfällt, wobei  $\text{Ag}^+$  reduziert und  $\text{SO}_3^{2-}$  teilweise über  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  (D.II. 6.5.1.1.) zu  $\text{SO}_4^{2-}$  oxydiert wird:



*Versuch 17:*

Neutrale Lösungen von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{AgNO}_3$  werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt: Weiße Niederschläge entstehen. Den  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ -Niederschlag versetze man mit einem Überschuß an  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung: Auflösung. Die Lösung wird vorsichtig erwärmt. Es bildet sich ein Silberspiegel am Reagenzglas. Das entstehende  $\text{SO}_2$  weise man nach.

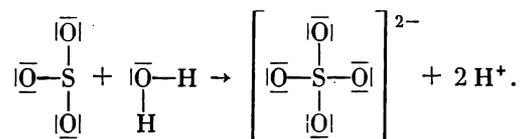
## 6.5.2. Oxydationsstufe +6 - Chalkogenate

### 6.5.2.1. Die Chalkogensäuren

Für das Auftreten von sechswertigem Schwefel in wäßriger Lösung gilt das auf Seite 500 Gesagte.

Das Schwefeltrioxid erhält man durch katalytische Oxydation von  $\text{SO}_2$  mit Luft-sauerstoff. Eine normale Oxydation würde zu langsam verlaufen.

Der Bindungsgrad (D.I. 2.2.3.5.) der kovalenten Bindung in der  $\text{SO}_3$ -Molekel ist erhöht, was auf eine partielle Doppelbindung hinweist. Die  $\text{SO}_3$ -Molekel ist reaktionsfähig, da der Schwefel nicht in der Lage ist, stabile Doppelbindungen auszubilden (D.I.2.2.3.4.). Sie reagiert heftig mit Wasser und erlangt dabei einen stabilen Zustand durch die Ausbildung eines tetraedrisch gebauten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions:



Durch obige Reaktion entsteht die starke Schwefelsäure ( $pK_1 \sim -3$ ;  $pK_2 = 1,92$ ).  $\text{HSO}_4^-$  ist ein Anionen-Ampholyt. Die wasseranziehende Wirkung der Schwefelsäure beruht auf ihrer großen Säurestärke. Die Protonen haben auf Grund ihrer hohen Feldstärke eine stark polarisierende Wirkung auf Wasser und hydratisieren sich unter Energiegewinn. Die hohe Lösungswärme in Wasser wird durch die zusätzliche Neutralisationswärme des Vorganges:



erhöht.

*Frage:*

Wie sind im Vergleich zu  $\text{SO}_4^{2-}$  die  $\text{SO}_3$ -Molekel und das  $\text{SO}_3^{2-}$ -Anion sterisch gebaut?

**Versuch 18:** Hydrolyse von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 

Einige Tropfen Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) werden mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt (Abzug!). In der Reaktionslösung wird  $\text{Cl}^-$  durch Fällern mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung nachgewiesen.  $\text{SO}_4^{2-}$  weist man mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung nach.

**Versuch 19:** Wasserentziehende Wirkung

Man versetze unter dem Abzug 2 bis 3 ml konz. Ameisensäure mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das sich entweder sofort oder bei geringem Erwärmen bildende Kohlenoxidgas (Gift!) brennt mit intensiv blauer Flamme:



Die wasserentziehende Wirkung einerseits und ihre Protonendonatorfähigkeit und Schwerflüchtigkeit (das Azeotrop siedet bei  $380^\circ\text{C}$ ) andererseits macht man sich bei vielen chemischen Reaktionen zunutze.

**6.5.2.2. Redoxreaktionen der Chalkogenate**

Nur konz. Schwefelsäure wirkt oxydierend (D.II.3.2.1.), während Selensäure und feste Tellursäure bereits in verd. wäßriger Lösung oxydierend wirken. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert Jodid, Metalle wie Cu und Ag reduzieren sie sogar bis zu  $\text{H}_2\text{S}$ .

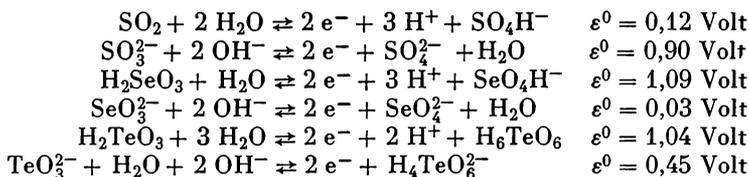
**Versuch 20:** Oxydierende Wirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

In einem trockenen Reagenzglas erhitze man eine kleine Zinkgranalie mit wenig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so stark, daß eine Umsetzung unter schwachem Aufschäumen beginnt (Abzug!). Die Reaktion verläuft jetzt ohne weitere Wärmezufuhr. Im oberen Teil des Reagenzglases bildet sich ein gelber Beschlag von festem Schwefel, und gelbe Schwefeltröpfchen scheiden sich ab.  $\text{SO}_2$  und manchmal auch  $\text{H}_2\text{S}$  sind am Geruch zu erkennen.

**Versuch 21:** Abgestufte Oxydationskraft

In drei Reagenzgläser wird eine salzsaure Zinn(II)-chlorid-Lösung gegeben und unter Erwärmen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  hinzugefügt.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  oxydieren  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$  zu  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ , wobei sie selbst zu rotem Selen und schwarzem Tellur reduziert werden.

Selen und Tellur bevorzugen in ihren Sauerstoffverbindungen die Oxydationsstufe +4. Für die Redoxpotentiale gilt:



Vergleichbar mit der oxydierenden Wirkung konz. Säuren sind die Oxydationsreaktionen der Chalkogenat-Ionen in Salzschnmelzen (D.II.3.6.5.1.). Hier verläuft allerdings die Oxydationsreaktion im stark basischen Medium ( $\text{O}^{2-}$ -Anwesenheit), deshalb ist oft ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nötig, der die Basizität noch erhöht.

Die Oxydationskraft in Salzschnmelzen ist um vieles größer als die Oxydationskraft der freien Säuren oder gar der Ionen in wäßriger Lösung.

**Versuch 22:** Oxydationswirkung des Sulfats in der Salzschnmelze

Etwas Bleisulfat wird mit den doppelten Anteilen an wasserfreier Soda und ebensoviel Aktivkohle vermischt. Die Mischung wird auf einer Magnesiumrinne mit der reduzierenden Flamme des Bunsenbrenners geschmolzen. Den Schmelzkuchen versetzt man mit verd.  $\text{HNO}_3$  (Geruch?). Hierbei reagiert  $\text{PbSO}_4$  mit geschmolzenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dieses wird zu Sulfid reduziert, während  $\text{PbCO}_3$  in  $\text{PbO}$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt.  $\text{PbO}$  wird zum Metall reduziert.

**6.5.2.3. Fällungsreaktionen der Chalkogenat-Ionen**

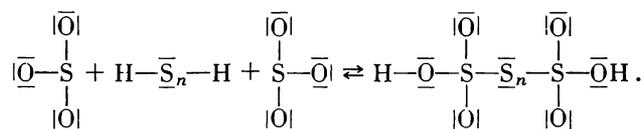
$\text{BaSO}_4$  siehe Seite 572. Eine Reihe von schwerlöslichen Sulfaten sind bei den Metallen angeführt. Die Löslichkeit der Tellurate und Selenate verhält sich ähnlich. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das Natriumtellurat ( $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ), das verhältnismäßig schwerlöslich in Wasser ist. Alle anderen Alkalichalkogenate sind in Wasser leicht löslich.

**Versuch 23:** Darstellung von  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ 

1 ml einer 1 M Tellursäure-Lösung erwärme man in einem Reagenzglas und schütte in einem Guß 2 ml 0,2 M Natronlauge zu. Es fällt sofort ein feinkristalliner Niederschlag aus.

**6.5.3. Polythionsäuren - Polythionate**

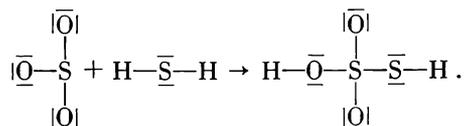
Es gibt eine Klasse von Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel  $[\text{S}_m\text{O}_6]^{2-}$ , wobei Säuren mit  $m$  bis 12 nachgewiesen wurden. Mit Ausnahme der Dithionsäure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ) faßt man sie unter dem Namen Polysulfandisulfonsäuren zusammen. Sie kommen alle in der WACKENRODERSchen Flüssigkeit vor (s. Lehrbuch) und können auch aus Polysulfan  $\text{H}_2\text{S}_n$  und  $\text{SO}_3$  synthetisiert werden:



Die Säuren sind mittelstark. Kohlendioxid verdrängt z. B. die Dithionsäure (E.3.2.) nicht aus ihren Salzen. Beim analytischen und präparativen Arbeiten begegnet man der Disulfandisulfonsäure (Tetrathionsäure) und der Monosulfandisulfonsäure.

**6.5.4. Thioschwefelsäure - Thiosulfate**

Die Thioschwefelsäure kann man als Monosulfanmonosulfonsäure auffassen. Eine mögliche Synthese beweist es<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> SCHMIDT, M., Z. anorg. allg. Chem. 289, 158 (1957).

Die Thioschwefelsäure ist das Anfangsglied der Polysulfanmonosulfonsäuren, die mit Ausnahme der Thioschwefelsäure einwertig sind. Vom Aufbau des Thiosulfat-Anions kann man auch eine Synthese aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und Schwefel verstehen, wobei der Schwefel zu  $\text{S}^{2-}$  reduziert und das Zentralatom im  $\text{SO}_3^{2-}$ -Anion oxydiert wird.

*Versuch 24:* Natriumthiosulfat

1 g feingepulverter Schwefel wird mit wenig Äthanol angeteigt und in eine Lösung von 8 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Wasser, die sich in einem kleinen Schliffkolben befindet, eingetragen. Man koche die Lösung so lange mit aufgesetztem Rückflußkühler, bis fast aller Schwefel in Lösung gegangen ist. Man filtriere vom ungelösten Schwefel ab und kristallisiere  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung und Stehenlassen aus.

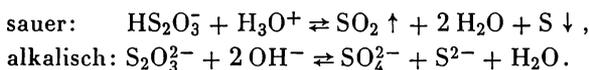
Die freie Thioschwefelsäure ist sehr unbeständig, aber eine starke Säure:  $pK_1 = 0,3$  oder  $\sim 1,7$ ;  $pK_2 = 2,0$  (2,5; 1,3). Die korrespondierende Base hat gute Komplexbildungsfähigkeiten, die man in der Photographie ausnutzt. Neben dem  $\text{Ag}^+$ -Ion bilden auch  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{As}^{3+}$ -Ionen beständige Komplexe. In starken Säuren zerfallen diese Komplexe, es entstehen Schwefel und die entsprechenden Sulfide.

*Versuch 25:* Gekoppelte Fällungs-, Komplexbildungs- und Redoxreaktion des Thiosulfats

Eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gibt mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löst. Man behandle etwas schwerlösliches  $\text{AgBr}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: Auflösung! Eine andere  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wird mit soviel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt, bis weißes  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ausfällt. Dann beobachte man über einen längeren Zeitraum die Veränderungen, die das  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch eine Zersetzungsreaktion beim Erwärmen der Lösung erleidet (s. auch D.III.).

#### 6.5.4.1. Redoxreaktionen des Thiosulfats

Im Gegensatz zu den Alkalisulfiten zerfallen die Thiosulfate bei der thermischen Behandlung in Sulfid, Sulfat und Schwefel. Das steht mit ihrem Aufbau im Einklang. Es findet eine unsymmetrische Synproportionierung statt. In saurer Lösung synproportioniert  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (stark konzentrationsabhängig) in Schwefeldioxid und Schwefel, während Thiosulfat in alkalischer Lösung in seine Zentral- und Ligandenkomponenten des im Anion vorhandenen Schwefels zerfällt:



*Versuch 26:* Unsymmetrische Synproportionierung

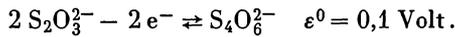
Man erhitze kristallwasserhaltiges Natriumthiosulfat (Versuch 24) in einem Glühröhrchen. An den kalten Zonen scheidet sich Schwefel ab, während Geruch nach  $\text{H}_2\text{S}$  auftritt. Den Rückstand löse man in verd.  $\text{HCl}$  und fälle mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung  $\text{BaSO}_4$  aus.

*Versuch 27:* Konzentrationsabhängiger Zerfall

Man versetze stark verd. Natriumthiosulfat-Lösung mit etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die zuerst klare Mischung riecht bald nach  $\text{SO}_2$ , während sich die Flüssigkeit unter

Abscheidung von feinstverteiltem Schwefel trübt. Der Zerfall tritt sofort ein, wenn man konz.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt.

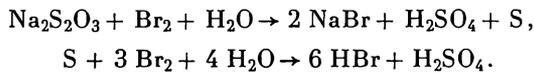
Das Thiosulfat-Anion wirkt reduzierend:



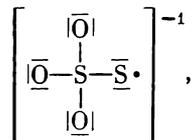
Schwache Oxydationsmittel wie Jod,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  oxydieren das  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Ion zu Tetrathionat. Chlor, Brom,  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  oxydieren Thiosulfat zu Sulfat.

*Versuch 28:* Reduktionswirkung — unterschiedliche Oxydationsprodukte

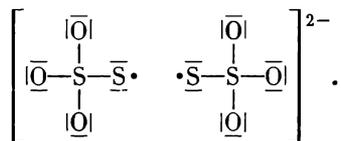
Etwas verdünnte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wird mit Jod-Lösung geschüttelt. Die Jodfarbe verschwindet sofort. Es läßt sich kein Sulfat nachweisen. Zu verdünnter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gebe man soviel Bromwasser, daß der anfangs ausgeschiedene Schwefel ebenfalls wieder oxydiert wird:



Das gesamte bei der Reaktion verbrauchte Brom nimmt insgesamt acht Elektronen auf und zerstört das ursprüngliche Anion vollständig. Das Jod läßt das Anion teilweise intakt (Oxydationskraft geringer!) und bildet nur ein Radikal:



das sich mit einem anderen gleicher Art zum Tetrathionat-Ion vereinigt:



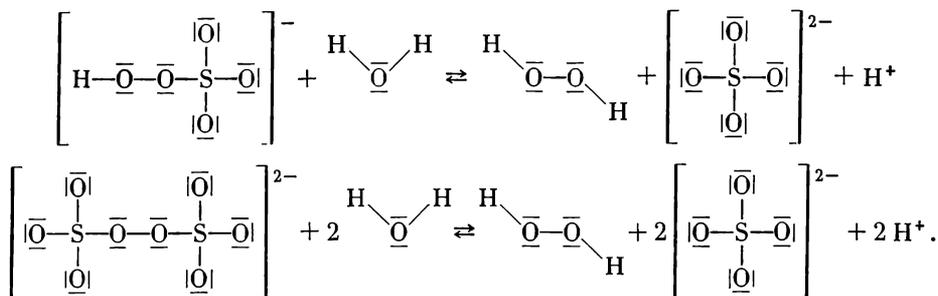
Thiosulfat kann oxydierend wirken, wenn es mit einem starken Reduktionsmittel reagiert. Es wird bis zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert.

*Versuch 29:* Oxydationswirkung von Thiosulfat

Etwas Thiosulfat-Lösung wird mit Zink- oder Aluminiumpulver versetzt und mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert. Das Thiosulfat wird vollständig zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert (Geruch, Bleiacetatpapier). Reaktionsgleichung?

### 6.5.5. Die Peroxoschwefelsäuren

Die Peroxodischwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure kann man als Derivate des  $\text{H}_2\text{O}_2$  auffassen. Die Hydrolyse der Säuren zeigt das:



Die Peroxidischwefelsäure ist in kalter Lösung beständig und eine ziemlich starke zweiwertige Säure.

In der Hitze zerfällt sie leicht in Schwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure, die ihrerseits nur eine einwertige Säure ist. Diese zerfällt in  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Sulfat. Eine elegante Synthese der Peroxomonoschwefelsäure ist die Umsetzung von Chlorosulfonsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Das ist auch ein Beweis ihrer Einwertigkeit, da das an der Peroxidgruppe haftende Proton nicht abgespalten wird.

Von beiden Säuren existieren keine schwerlöslichen Salze. Charakteristisch sind ihre Redoxreaktionen.

#### Versuch 30: Gekoppelte Redox- und Fällungsreaktionen

Eine frisch hergestellte  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung säuert man mit HCl an und versetzt mit  $\text{BaCl}_2$ -Lösung: Keine Fällung. Kocht man die Lösung, so fällt  $\text{BaSO}_4$  aus. Ein anderer Teil der  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung wird mit konz.  $\text{HNO}_3$ (!) angesäuert und eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zugesetzt: Keine Fällung. Nach kurzem Kochen bildet sich braunes  $\text{AgO}$ .

#### 6.5.5.1. Redoxreaktionen

Das Oxydationspotential des Peroxodisulfats ist groß:



Bei den Oxydationsreaktionen tritt aber eine Reaktionshemmung auf, so daß das effektive Potential nur ungefähr bei 1,1 Volt liegt. In Gegenwart eines Katalysators ( $\text{Ag}^+$ ) wird diese Hemmung aufgehoben.

Von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unterscheidet sich das  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ion, indem es keine Peroxotitansulfat-Reaktion gibt, von der CAROSCHEN Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) durch die langsamere Oxydation von KJ-Lösung zu Jod.

#### Versuch 31: Oxydationswirkung des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ions

Man gebe zu stark verd. Chromalaun-Lösung eine Spatelspitze  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  und koche wenige Minuten. Die grüne Farbe der Lösung schlägt in gelb um. Reaktionsgleichung! (s. auch D.III.12.1.).

#### Versuch 32: Unterschiedliche Redoxreaktion von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , $\text{H}_2\text{SO}_5$ und $\text{H}_2\text{O}_2$

Man versetze eine angesäuerte  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung mit KJ. In einer Zeitreaktion erfolgt Jodausscheidung.

Die CAROSCHE Säure wird folgendermaßen hergestellt: Man verreibt 0,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit 2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und läßt 15 Minuten stehen. Dann wird die Mischung auf

zermahlenes Eis gegossen und mit 20 ml Wasser verdünnt. Zu einem Teil dieser Lösung gibt man etwas KJ-Lösung: Es tritt sofort Jodausscheidung ein.

In zwei Reagenzgläser füllt man einmal verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und zum anderen  $\text{H}_2\text{SO}_5$ -Lösung. Zu beiden Lösungen gibt man 10%ige KBr-Lösung. Durch die CAROSCHE Säure wird sofort Brom ausgeschieden.

## D.7. Fünfte Hauptgruppe

Die Elektronenkonfiguration der Valenzschale der Elemente der fünften Hauptgruppe ist  $s^2p^3$ . Die 3p-Elektronen besetzen nach der HUNDSCHEN Regel drei verschiedene Niveaus, sind also ungepaart. Deshalb können diese Atome drei Atombindungen eingehen. Durch eine Spinentkopplung des  $s^2$ -Elektronenpaares wird die Bindungszahl erhöht.

Bei Stickstoff wurde bisher noch keine Fünfbindigkeit festgestellt, da bei der Entkopplung des  $2s^2$ -Elektronenpaares das freigesetzte Elektron auf ein Energieniveau höherer Hauptquantenzahl ( $n = 3$ ) gehoben werden müßte. Die dafür notwendige hohe Energie wurde bisher bei keiner bekannten chemischen Reaktion aufgebracht. Das freie  $s^2$ -Elektronenpaar am Stickstoff kann allerdings eine koordinative Bindung eingehen, wenn die übrigen ungepaarten Elektronen schon gebunden sind. Daher kann die Bindigkeit des Stickstoffs maximal vier sein.

Der Nichtmetallcharakter nimmt in dieser Gruppe mit steigender Hauptquantenzahl ab, so daß nur Stickstoff und Phosphor Nichtmetalle bilden.

### 7.1. Unpolare kovalente Verbindungen - die Stickstoffmolekel

Die in der Stickstoffmolekel  $\text{N}\equiv\text{N}$  vorliegende Dreifachbindung zeigt auffallende Anomalien. Stellen wir einen naheliegenden Vergleich der Bindungsenergien bei Kohlenstoff und Stickstoff an, so ergibt sich folgendes Bild (s. Tabelle D.25.).

Tabelle D.25.

Die Bindungsenergien von Kohlenstoff und Stickstoff

	Bindungsenergien [kcal/mol]		Bindungsenergien [kcal/mol]	$\Delta_{\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{N}}$
C—C	83	N—N	38	45
$\Delta_{\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}}$	64	$\Delta_{\text{N}-\text{N}-\text{N}=\text{N}}$	62	
C=C	147	N=N	100	47
$\Delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}}$	47	$\Delta_{\text{N}=\text{N}-\text{N}\equiv\text{N}}$	(47)	
C≡C	194	N≡N	(147 wären zu erwarten), 226 gefunden	(47) Analogieschluß

Daraus ersieht man, daß der Wert der Bindungsenergie, den man durch Analogieschluß für eine Dreifachbindung in  $N_2$  erwarten könnte, um vieles niedriger liegt als der gefundene Wert von 226 kcal/mol.

Die hohe Bindungsenergie ist für den edelgasähnlichen Charakter der Stickstoffmolekel verantwortlich. Viele Stickstoffverbindungen, in denen Bindungen höherer Energie vorliegen, haben das Bestreben, unter Bildung von  $N_2$  zu zerfallen. Die entstehende Wärme beschleunigt die Reaktion, so daß oftmals explosiver Zerfall eintritt (D.II.7.7.). Die Dreifachbindung zeigt keinen ungesättigten Charakter und geht keine Additionsreaktionen ein.

*Versuch 1:* Darstellung von  $N_2$  durch eine symmetrische Synproportionierungsreaktion

Man erhitzt in einem Gasentwicklungsapparat eine konz. wäßrige Ammoniumnitrit-Lösung oder eine gesättigte Mischlösung aus  $NH_4Cl$  und  $NaNO_2$  auf 70 °C. Nach  $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$  bildet sich Stickstoff. Das entweichende Gas wird durch „Chromschwefelsäure“ geleitet, um Stickoxide und Wasser zu entfernen, und in einem evakuierten Kolben aufgefangen.

Das Lithium reagiert als einziges Metall schon bei Zimmertemperatur mit dem inerten Stickstoff.

*Versuch 2:* Oxydationsreaktion der  $N_2$ -Molekel

Ein blankes Stück Lithium wird in den Kolben (Versuch 1), der hauptsächlich Stickstoff enthält, gebracht. Nach einigen Tagen hat sich ein Produkt gebildet, das zum großen Teil aus Lithiumnitrid besteht (aufbewahren!).

## 7.2. Übergang zwischen polaren kovalenten Verbindungen und heteropolaren Verbindungen - Nitride

Stickstoff wirkt bei hoher Temperatur oxydierend, wobei er je nach Elektro negativitätsdifferenz einen partiell negativen Charakter erhält. Im Verhältnis zu dieser Ladung besitzt die entstehende Verbindung reduzierende Kraft (s. a. Halogene und Chalkogene). In den Verbindungen liegt kein reiner Bindungstyp vor. Es sind Übergänge von Atombindung zur Ionenbindung bzw. Metallbindung vorhanden.

Zu den mehr heteropolaren Nitriden gehören diejenigen, die mit Wasser oder Natronlauge Ammoniak bilden ( $Li_3N$ ,  $Mg_3N_2$  und  $Ca_3N_2$ ). Die Atombindung in den Nitriden ist nicht auf die Bindung von Atomen zu separaten Molekeln beschränkt, sondern führt zu dreidimensionalen Riesenmolekeln. So sind Bornitrid und Aluminiumnitrid wie der Diamant aufgebaut.

Titan-, Zirkon-, Tantalnitrid besitzen einen hohen Schmelzpunkt (3220 °C, 3255 °C, 3360 °C), große Härte (8 bis 9 der Mohsschen Skala) und elektrische Leitfähigkeit. Einige besitzen sogar die Erscheinung der Supraleitfähigkeit. Für die Leitfähigkeit der Metalle und ihrer Verbindungen gilt folgende Reihe:

freies Metall  $\gg$  Carbide  $>$  Nitride  $>$  Boride.

*Versuch 3: Gewinnung von Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>*

Einen Eisentiegel füllt man mit etwa 5 g Magnesiumpulver und verschließt ihn mit einem Deckel, der mit einem Einleitungsrohr versehen ist. Aus einer Stahlflasche wird Stickstoff eingeleitet und der Tiegel auf Rotglut erhitzt. Man schüttelt öfter um, so daß die Reaktion vollständig wird. Das weiße MgO verwirft man und bewahrt das blaßgrüne Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> auf (Feuchtigkeitsausschluß!).

*Frage:*

Warum tritt eine Farbänderung vom Oxid zum Nitrid ein?

**7.3. Die polaren kovalenten Verbindungen - Ammoniak**

In der NH<sub>3</sub>-Molekel sind keine diskreten N<sup>3-</sup>-Ionen und Protonen vorhanden. Die auf Seite 107 erläuterte Bindung in der NH<sub>3</sub>-Molekel bestimmt ihre Reaktionen. NH<sub>3</sub> kann man aus salzartigen Nitriden gewinnen, wobei das sehr kleine und hochgeladene N<sup>3-</sup>-Ion sich mit Wasser zu NH<sub>3</sub> verbindet.

*Versuch 4: Vorherrschende Stärke der Atombindung*

Man gebe etwas Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Darstellung s. oben) in ein Reagenzglas und füge Wasser dazu (Brille, Abzug!) Das entweichende Gas weist man am Geruch nach! Die Lösung reagiert stark alkalisch (Indikatorpapier!).

**7.3.1. Säure-Base-Reaktionen der NH<sub>3</sub>-Molekel**

Das N<sup>3-</sup>-Ion ist eine starke Base, die in wäßriger Lösung sofort zu NH<sub>3</sub> protolysiert. Die Ammoniak-Molekel selbst kann im verflüssigten Zustand als Lösungsmittel dienen. Sie unterliegt wie H<sub>2</sub>O einer Autoprotolyse:



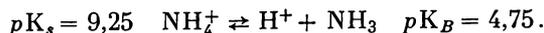
Die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser ist außerordentlich groß (1 ml H<sub>2</sub>O löst 700 ml NH<sub>3</sub>-Gas). Es werden Wasserstoffbrücken (D.I.3.2.2.3.) zu Wasser ausgebildet. Der positive Charakter der Protonen in NH<sub>3</sub> ist zu gering (D.II.1.2.1.), um sauer zu wirken. Zum anderen sind die Konkurrenzreaktionen (Wasserstoffbrückenbildung, Bildung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions) stärker ausgeprägt, so daß NH<sub>3</sub> keine Säure im wäßrigen System darstellt.

*Versuch 5: Reaktion mit Wasser*

Ein Rundkolben wird durch Luftverdrängung mit Ammoniak gefüllt und mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein zur Düse ausgezogenes Glasrohr führt. Diesen Rundkolben setzt man auf eine Spritzflasche so auf, daß das mit der Düse versehene Glasrohr bis auf den Boden der Spritzflasche reicht und in das darin enthaltene Wasser eintaucht. Durch das kurze Winkelrohr der Spritzflasche wird so lange Luft geblasen, bis die ersten Wassertropfen in den mit NH<sub>3</sub> gefüllten Rundkolben gedrückt worden sind. Springbrunnen! Die gebildete Lösung prüfe man mit Indikatorpapier.

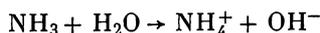
Die Lösung vom Versuch 5 reagiert alkalisch, da NH<sub>3</sub> als Neutralbase reagiert. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen bilden sich leicht auf Grund der erläuterten Bindung in NH<sub>3</sub>. Sie sind

isoster mit der tetraedrischen  $\text{CH}_4$ -Molekel. Für die Säure-Base-Wirkung der Neutralbase gilt:



*Frage:*

Berechne die Lage des Gleichgewichts folgender Reaktion



aus dem Ionenprodukt des Wassers und dem  $K_s$ -Wert des Ammonium-Ions!

Die Neutralbase Ammoniak reagiert gasförmig mit einer starken Neutralsäure zum Ammoniumsalz:



Das ist eine außerordentlich wichtige Gleichgewichtsreaktion, die verantwortlich ist für die chemische Transportreaktion einer salzartigen Verbindung durch „scheinbare oder indirekte Sublimation“.

*Versuch 6:*  $\text{NH}_3$  als Base

Zwei Reagenzgläser werden mit konz.  $\text{HCl}$  und Ammoniak-Lösung gefüllt. Man halte sie nebeneinander und blase leicht über die Gläser hinweg. In Richtung des Luftstromes halte man ein größeres Uhrglas, an dem sich die gebildeten weißen Nebel als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  absetzen.

*Versuch 7:* Die thermische Dissoziation (D.I. 4.8.) als Transportreaktion

Man fülle eine Spatelspitze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in ein größeres Reagenzglas und klebe einen Streifen feuchten Indikatorpapiers in den unteren, einen anderen in den oberen Teil des Reagenzglasinneren. Das Reagenzglas wird etwas schräg gehalten und vorsichtig erwärmt.

Bei sorgfältiger Ausführung des Versuches beobachtet man eine saure Reaktion am unteren und gleichzeitig eine basische Reaktion am oberen Streifen. Nach einiger Zeit reagiert der obere Streifen auch sauer ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Bildung). Die Diffusion der einzelnen Gase ist unterschiedlich.

Am Beispiel eines Nachweises von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen kann man eine heterogene Säure-Base-Reaktion studieren, wobei aber jetzt eine schwerer flüchtige und stärkere Base eine leichter flüchtige und schwächere Base verdrängt:



Den quantitativen Zusammenhang von Löslichkeitsprodukt und Basekonstanten überlege man sich in Anlehnung an das auf Seite 537 gezeigte Beispiel.

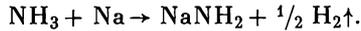
*Versuch 8:* Stärkere Base verdrängt die schwächere Base

In einem kleinen Mörser wird wenig festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Natronlauge oder auch einer Spatelspitze festem  $\text{KOH}$  versetzt und mit dem Pistill umgerührt. Man hält Indikatorpapier über die Reaktionsmischung und identifiziert das entstehende Gas durch seinen Geruch.

Über die Fällungsreaktionen und Säure-Reaktion des  $\text{NH}_4^+$ -Kations informiere man sich bei D.II. 1.1.2.

### 7.3.2. Das Amid-Ion, $\text{NH}_2^-$

Von Ammoniak leiten sich Salze ab, die in wäßriger Lösung im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen als extreme Basen fungieren. Das Amid-Ion  $\text{NH}_2^-$  reagiert stark basisch, da es in Wasser sofort einer protolytischen Reaktion unter Bildung von  $\text{NH}_3$  unterliegt (D.I. 4.4.2.5.). Die salzartigen Amide kann man demnach nur im wasserfreien Medium herstellen (z. B. im flüssigen  $\text{NH}_3$ ). Die Oxydationskraft der  $\text{NH}_3$ -Molekel ist nur so groß, daß sie bei der Reaktion mit festem Natrium Natriumamid bildet und dabei ein Wasserstoff-Atom verliert:



*Versuch 9:* Oxydationswirkung der  $\text{NH}_3$ -Molekel

In einem Eisenschiffchen befindet sich 1 g krustenfreies Natrium. Man führt es schnell in ein Supremaxrohr ein und leitet einen trockenen Ammoniakgasstrom durch das Rohr. Wenn die Luft aus dem Reaktionsrohr verdrängt ist, erhitzt man das Schiffchen auf 350 °C (Röhrenofen!). Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß das ausströmende Gas völlig von  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen wird (Vorsicht,  $\text{H}_2$ -Gas!)

Das  $\text{NH}_2^-$ -Ion ist eine fast ebenso starke Base wie das  $\text{O}^{2-}$ -Ion, reagiert also stärker basisch als  $\text{OH}^-$ -Ionen, wie man aus den  $pK_s$ - und  $pK_b$ -Werten entnehmen kann:

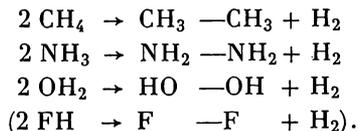
$pK_s$	Säure	$pK_b$
$\sim 23$	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$	$\sim -9$
$\sim 24$	$\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$	$\sim -10$
15,74	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	- 1,74

*Versuch 10:*  $\text{NaNH}_2$  als Base

Man bringe eine kleine Spatelspitze  $\text{NaNH}_2$  (s. Versuch 9) mit etwas Wasser zusammen. Die Lösung und das gebildete Gas werden mit Indikatorpapier geprüft.

## 7.4. Homologe des Ammoniak - Hydrazin

Man kann folgende formale Beziehung in der ersten Achterperiode aufstellen:



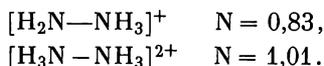
Hydrazin ist ein höheres Homologes des Ammoniaks. Die Eigenschaften der Verbindungen sind auf Grund des unterschiedlichen Atomaufbaus der Zentralatome verschieden.

In Hydrazin, Wasserstoffperoxid und auch in Fluor wird der Bindungsgrad im Gegensatz zu vielen anderen Verbindungen (D.II. 9.3.) erniedrigt, s. Tabelle D.26.

Tabelle D.26.  
Eigenschaften der Hydrazin-Analoga der ersten Achterperiode

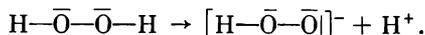
	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> N—NH <sub>2</sub>	HO—OH	F—F
Bindungsgrad	1,00	0,68	0,55	0,49
Bindungsenergie	83	38	33,2	36,6
Redox-Verhalten in wäßriger Lösung	weder reduzierend noch oxydierend	reduzierend	redox- amphoter	oxydierend

Das beruht auf der lockernden Wirkung der freien Elektronenpaare. Verbraucht man diese Elektronenpaare zur Bindungsbildung, steigt der Bindungsgrad an:



In Hydrazinsulfat ist er wieder normal.

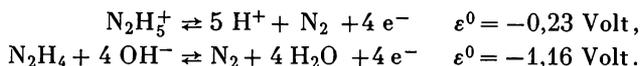
Der Bindungsgrad sinkt demnach weiter, wenn man ein vormals anteiliges Elektronenpaar frei werden läßt, z. B. bei der protolytischen Reaktion des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in erster Stufe, wo N = 0,49 ist:



Die reduzierende Wirkung der Verbindungen fällt mit Abnahme des Bindungsgrades, wie diese Beispiele zeigen. So reduziert Hydrazin Wasserstoffperoxid unter dem Einfluß von Mo<sup>5+</sup> zu Wasser und wird dabei selbst zu N<sub>2</sub> oxydiert.

*Frage:*

Warum ist das Redoxverhalten stark pH abhängig?



*Versuch 11:* Reduktionskraft: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In einem Reagenzglas werden zu 2 ml verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung 2 Tropfen Molybdat-Lösung gegeben und 2 ml verd. Hydrazinhydrat-Lösung zugesetzt. Falls keine sofortige Gasentwicklung zu beobachten ist, erwärme man etwas. Das entweichende Gas unterhält nicht die Verbrennung (Span!).

### 7.4.1. Säure-Base-Reaktion

Mit der Abnahme des Bindungsgrades steigt der saure Charakter der analogen Verbindungen. Das die Stickstoffchemie bestimmende Elektronenpaar kommt auch bei Hydrazin zur Geltung. Hydrazin reagiert wie NH<sub>3</sub> in wäßriger Lösung alkalisch und bildet mit starken Säuren „Onium“-Verbindungen.

**Versuch 12:** Säurecharakter  $\text{NH}_2\text{—NH}_2 < \text{H}_2\text{O}_2$ 

Man prüfe den pH-Wert einer verdünnten Hydrazinhydrat-Lösung und einer verdünnten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. Die wäßrige Lösung des Hydrazins reagiert eindeutig alkalisch, während die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung schwach sauer reagiert.

Beachte auch die unterschiedliche Art der Salzbildung!

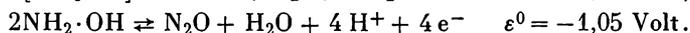
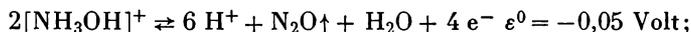
Die Hydrazonium-Salze sind Kationensäuren:



Im  $\text{H}_2\text{N—NH}_3^+$ -Ion haben wir einen „Kationen-Ampholyten“ vorliegen, während wir bisher im wesentlichen nur *Anion-Ampholyte* kennengelernt haben (D.II. 6.2.1.).

## 7.5. Hydroxylamin

Ein weiteres Derivat des Ammoniaks ist das Hydroxylamin  $\text{H}_2\text{N—OH}$ . Es zeigt ebenfalls ein pH-abhängiges Redoxverhalten, wobei es sich nicht immer zu Stickstoff oxydiert, sondern auch  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{HNO}_2$  liefert:



**Versuch 13:** Unterschiedliche Reduktionswirkung von  $\text{NH}_3$  und seinen Derivaten  
Man gebe in drei Reagenzgläser Fehlingsche Lösung ( $\text{CuSO}_4$ , Weinsäure,  $\text{NaOH}$ ) und füge jeweils Ammoniak, Hydrazoniumsulfat- und Hydroxylammoniumchlorid-Lösung hinzu. Während bei  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  sofort rotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  ausfällt, erfolgt die Reduktion mit Hydrazinsulfat erst beim Erwärmen.  $\text{NH}_3$  wirkt hier gar nicht reduzierend.

Hydroxylamin reagiert in Wasser ebenfalls als Base. Es bildet „Onium“-Salze, die die Funktion einer Kationensäure besitzen und aus denen man die schwächere Base mit einer stärkeren Base verdrängen kann:  $[\text{H}_2\text{ONH}_2]^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+$   
 $pK = 6,0$ .

**Versuch 14:**

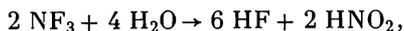
Etwas festes  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  behandle man wie im Versuch 8 (s. S. 513) mit  $\text{KOH}$  und prüfe das entweichende Gas mit Indikatorpapier: Basische Reaktion.

## 7.6. Polare kovalente Verbindungen – Halogenverbindungen des Stickstoffs

Wegen ihrer schwierigen Handhabung werden nur wenige Reaktionen dieser Verbindungsklasse in das Grundpraktikum aufgenommen.

Aufschlußreich ist das Studium des „Polaritätsumschlages“ innerhalb der Reihe der Halogenverbindungen des Stickstoffs. Auf Grund der geringen Elektro-negativitätsunterschiede müssen wir vom Stickstofftrifluorid  $\text{NF}_3$ , aber bei der

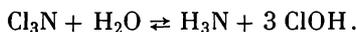
Chlor- und Jodverbindung von Chlor- bzw. Jodstickstoff sprechen.  $\text{NF}_3$  besitzt eine außerordentlich stabile Atombindung. Es wird nur nach Anregung, z. B. durch elektrische Funken, langsam von Wasserdampf hydrolysiert:



wobei entsprechend der Polarität salpetrige Säure gebildet wird. Die Bindung in  $\text{NF}_3$  kann auf keinen Fall nur als eine *pp*-Überlappung aufgefaßt werden, da der basische Charakter in  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{H}_3\text{N}$  größer als in  $\text{NF}_3$  ist. Bei diesen Verbindungen wurde schon eine *sp*<sup>3</sup>-Hybridisierung angenommen (D.I. 2.2.3.3.).

Den unpolaren kovalenten Charakter des Chlorstickstoffs erkennt man an seiner Löslichkeit in  $\text{CS}_2$ , Benzol und  $\text{CCl}_4$ .

Die Bildungsenthalpie liegt bei etwa +55,4 kcal/mol. Die Molekel ist daher weniger stabil als die Elemente (D.II. 7.1.) und explodiert beim Erhitzen. Die  $\text{J}_3\text{N}$ -Molekel explodiert schon bei Zimmertemperatur.  $\text{Cl}_3\text{N}$  hydrolysiert bei Zimmertemperatur langsam zu:

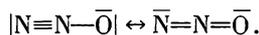


## 7.7. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

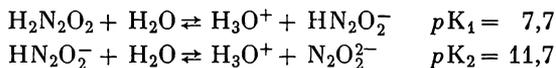
Über die Bindungen und die in diesem Zusammenhang auftretenden Begriffe der „Mesomerie“ und „Resonanz“ in den Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen siehe Seite 357. Die Bindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind wesentlich stabiler als die Bindungen mit Sauerstoff.

### 7.7.1. Oxydationsstufe +1 – Distickstoffmonoxid – Hyposalpetrige Säure – Hyponitrite

Beim Erhitzen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhält man durch eine intramolekulare Redoxreaktion farbloses  $\text{N}_2\text{O}$ -Gas. In  $\text{N}_2\text{O}$  kann man aus den Kraftkonstanten den Bindungsgrad für eine NN-Bindung (2,75) und für eine NO-Bindung (1,62) errechnen (D.I. 2.2.3.5.). Folgende Mesomerie müßte demnach vorliegen:



Distickstoffmonoxid löst sich zu 0,025 mol/l in Wasser und bildet dabei die schwache und instabile hyposalpetrige Säure:



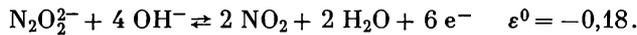
Die stabilen Salze  $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ba}(\text{N}_2\text{O}_2)_2$  werden als Reduktionsmittel benutzt.

*Versuch 15:* Darstellung und Reaktionen des  $\text{N}_2\text{O}$

In einem trockenen schwer schmelzbaren Reagenzglas wird eine Spatelspitze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vorsichtig (!) erhitzt. Durch ein Ableitungsrohr fange man das sich entwickelnde Gas in drei verschiedenen Reagenzgläsern auf.

- a. Man beobachtet, daß sich das Gas an der Luft nicht braun färbt (Unterschied zu NO!).
- b. In das zweite Reagenzglas führe man einen glimmenden Span ein. Sauerstoff wird von N<sub>2</sub>O leicht abgegeben, so daß der Span aufflammt.
- c. Man schüttele das Gas mit stark verd. schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung, wobei eine Entfärbung eintritt. Ist die MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Lösung noch zu konzentriert, so leite man noch so lange N<sub>2</sub>O durch die Lösung, bis sie entfärbt wird.

Das Redoxverhalten ist pH-abhängig:



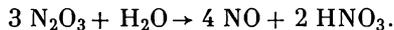
Gegenüber Zinn(II)-chlorid wirkt Hyponitrit als Oxydationsmittel, wobei NH<sub>2</sub>OH entsteht.

### 7.7.2. Oxydationsstufe +3 - Salpetrige Säure - Nitrite

Das Distickstofftrioxid ist das Säureanhydrid der salpetrigen Säure, das bei der intermolekularen Kondensationsreaktion von zwei HNO<sub>2</sub>-Molekeln entsteht. Es zerfällt oberhalb von 0 °C nach:



Die salpetrige Säure ist nur in sehr verd. Lösung stabil, beim Versuch, sie zu konzentrieren, disproportioniert sie in Stickoxid und Salpetersäure:



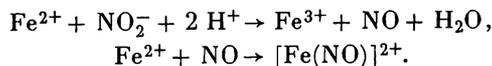
Leitet man N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Natronlauge, so erhält man das stabile, farblose Nitrit-Ion (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), das als typisches redoxamphoteres Anion in saurer Lösung disproportioniert. Eine Nitrit-Lösung enthält durch Protolysereaktion mit Wasser salpetrige Säure, so daß letztlich eine Nitrit-Lösung beim längeren Stehen immer nitrathaltig ist.

In Stickoxid (NO) kommt der Stickstoff auch in der Oxydationsstufe +2 vor. NO und in noch viel stärkerem Maß Nitrosylkation (NO<sup>+</sup>) haben ähnliche Komplexbildungseigenschaften wie CN<sup>-</sup> und CO (D.II.10.1.1.).

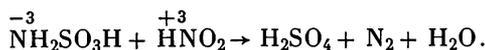
Die Oxydationswirkung des Nitrits auf Fe<sup>2+</sup>-Ionen und die dabei entstehende komplexbildende Molekel NO vereinigen zwei Reaktionstypen zu einer Nachweisreaktion (beachte die pH-Abhängigkeit der Oxydationswirkung!).

#### Versuch 16: Kopplung einer Redox- und Komplexbildungsreaktion

Im Gegensatz zu einer Nitrat-Lösung(!) werden einige Tropfen verd. Nitrit-Lösung nur mit verd. Schwefelsäure angesäuert und einige Kristalle FeSO<sub>4</sub> zugegeben. Eine dunkelbraune Färbung der FeSO<sub>4</sub>-Kristalle zeigt die Bildung des Nitrosoeisen(II)-Ions an (F.2.2.1.6.2.2.).



Eine symmetrische Synproportionierungsreaktion zwischen Ammoniakderivaten ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) und salpetriger Säure führt zu Stickstoff (s. S. 511 und F.2.1.6.2.):



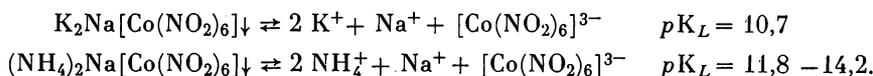
Wenn man auf diese Weise Nitrit aus einem Gemisch mit Nitrat entfernen will, muß man beachten, daß beim Ansäuern salpetrige Säure entsteht, die disproportionieren kann. Dadurch wird in einer Analysensubstanz durch unsachgemäßes Arbeiten Nitrat vorgetäuscht.

#### Versuch 17: Symmetrische Synproportionierung

Eine frisch bereitete Nitrit-Lösung gieße man in eine kalte Amidosulfonsäure-Lösung. Es tritt sofort eine Gasentwicklung ein (glimmender Span wird ausgelöscht). Kocht man noch einmal kurz auf, so ist alles Nitrit zerstört (F.2.1.6.2.2.).

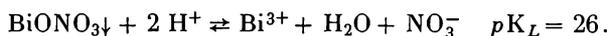
#### 7.7.2.1. Komplexbildungsreaktion

Nitrit bildet mit  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen einen stabilen Anionenkomplex, dessen  $\text{K}^+$ - und  $\text{NH}_4$ -Salz schwerlöslich ist (s. auch D.III. 14.2.2.):



#### 7.7.3. Oxydationsstufe +5 - Salpetersäure - Nitrate

Man kann Ammoniak zu Stickoxiden verbrennen, woraus durch eine Folge von Disproportionierungs- und Oxydationsreaktionen Salpetersäure hergestellt wird. Das Nitrat-Ion bildet nur mit  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  schwerlösliche Oxidnitate, die sich aber in saurer Lösung auflösen:



Mit Ausnahme von Nitraten organischer Kationen sind alle übrigen Nitrate wasserlöslich.

Wichtiger sind deshalb die Redoxreaktionen der Salpetersäure und ihrer Salze. Die Salpetersäure ist in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ein differenziertes Oxydationsmittel (s. Zusammenstellung). Es gilt:



$\varepsilon^0[\text{V}]$	0,93	1,00	1,10
$\text{HNO}_3$ -Konzentration	1 M	4 M	12 M

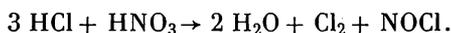
Verd. Salpetersäure oder wäßrige Nitrat-Lösung haben kaum oxydierende Wirkung.

*Versuch 18:* Redoxreaktion der  $\text{HNO}_3$

Man gebe zu konz.  $\text{HNO}_3$  einige Zinkgranalien. Es entweichen braune Stickoxide ( $\text{NO}$ ;  $\text{NO}_2$ ).

Zu konz.  $\text{HNO}_3$  bzw. verd.  $\text{HNO}_3$  gebe man einige Tropfen Kaliumjodid-Lösung. Nur in der ersten Probe entsteht Jod. Man gieße über einige Zinkspäne etwas verd.  $\text{HNO}_3$  und erwärme leicht. Es entsteht  $\text{H}_2$  (brennbar!).

Das „Königswasser“, ein Gemisch von konz.  $\text{HCl}$  und konz.  $\text{HNO}_3$  im Volumenverhältnis 3:1, löst auch Gold auf, da das Oxydationspotential dieser Lösung durch elementares Chlor und Nitrosylchlorid erhöht wird:



*Versuch 19:* „Königswasser“

Man erwärmt etwas Silberwolle und Blattgold mit halbkonz. Salpetersäure. Die Silberwolle löst sich auf, wobei wieder Stickoxide entstehen, während man das Gold erst in Lösung bekommt, wenn man die dreifache Menge konz.  $\text{HCl}$  zusetzt. Das Lösen des Goldes wird begünstigt, da sich die stabile Tetrachlorogoldsäure bildet:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ .

Durch starke Reduktionsmittel werden Salpetersäure und ihre Salze in alkalischer Lösung sogar bis zum Ammoniak reduziert. Man nutzt das bei der quantitativen Bestimmung von Stickstoff nach KJELDAHL aus.

*Versuch 20:* Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NH}_3$

Eine alkalische Nitrat-Lösung versetzt man mit Zinkstaub oder DEVARDascher Legierung (45% Al, 50% Cu, 5% Zn) und erwärmt. Das entweichende Gas enthält Wasserstoff und  $\text{NH}_3$  (Geruch!).

Das von der Säurekonzentration abhängige Oxydationspotential studiere man bei einem wichtigen Nitratnachweis, der „Ringprobe“. Bringt man eine Nitrat-Lösung vorsichtig mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen, so entsteht in der Berührungszone eine hohe Konzentration an freier Salpetersäure. Diese oxydiert  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, wobei sie selbst zu  $\text{NO}$  reduziert wird. Es bildet sich der braun gefärbte Nitrosokomplex („Ringprobe“, s. F.2.1.6.2.).

Salzschmelzen mit Nitrat haben eine große Oxydationskraft (S. 506). Beim Erhitzen zerfallen die Metallnitratre je nach den Differenzen der Metallionenpotentiale verschieden. So erhält man aus den Alkali- und Erdalkalinitraten die entsprechenden Nitrite und Sauerstoff, während die Metallnitratre höheren Ionenpotentials in Metalloxid,  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff zerfallen.

*Versuch 21:* Zerfall der Nitratre bei thermischer Behandlung

In zwei schwerschmelzbaren Reagenzgläsern werden einmal eine Spatelspitze  $\text{KNO}_3$  und zum anderen eine Spatelspitze  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  erhitzt. Bei  $\text{KNO}_3$  weise man das entweichende farblose Gas als Sauerstoff nach. Den Rückstand des Reagenzglases prüfe man auf Nitrit (s. oben). Bei  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  entweicht braunes  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff. In dem zurückbleibenden  $\text{PbO}$  kann man kein Nitrat mehr nachweisen.

**D.8. Phosphor****8.1. Unpolare kovalente Verbindungen**

Der elementare Phosphor bildet drei verschiedene Modifikationen, die vorwiegend kovalenten Charakter besitzen. Die Tabelle D.27. zeigt die unterschiedlichen Eigenschaften, die durch den Atomaufbau und die Bindungen bedingt sind.

Tabelle D.27.  
Modifikationen des Phosphors

	weiß $P_4$	rot $P_\infty$	schwarz $P_\infty$
$F$ [°C]	44	620	587
$K_p$ [°C]	287	subl.	
Dichte	1,83	2,36	2,67
Entzündungs- temperatur	60 °C	300 bis 400 °C	
toxisches Verhalten	giftig	ungiftig	ungiftig
Autoxydation	leuchtet im Dunkeln an der Luft	leuchtet nicht	leuchtet nicht
Löslichkeits- verhalten	in $CS_2$ , $CCl_4$ löslich	in $CS_2$ , $CCl_4$ unlöslich	in $CS_2$ unlöslich

Im weißen Phosphor sind vier Atome tetraedrisch miteinander verbunden. Wie man es von einem  $sp^3$ -Hybrid erwartet, sollte ein Winkel zwischen 90 und 120° vorliegen. Der gefundene Bindungswinkel von 60° zeigt an, daß eine starke Deformierung des Bindungswinkels in der  $P_4$ -Molekel stattfindet. Der weiße Phosphor ist deshalb reaktionsfähiger.

Hier sei nochmals auf den Unterschied zwischen Atom und Molekel hingewiesen. Das Stickstoff-Atom hat eine größere Elektronegativität als das Phosphor-Atom und ist demnach reaktiver. Im Gegensatz dazu sind in der zweiatomigen  $N_2$ -Molekel ( $N_2$ ) die Bindungen fester (D.II. 7.1.), so daß die  $P_4$ -Molekel reaktionsfreudiger ist.

*Aufgabe:*

Erkläre die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bestimmter Nichtmetallmodifikationen in der Reihe Jod, graues Selen, schwarzer Phosphor, Graphit und Bor!

**Versuch 1: Schmelzpunkt des weißen Phosphors**

Achtung Gift! Schutzbrille, Abzug, Gummihandschuhe!

In ein Reagenzglas gibt man ein kleines Stück weißen Phosphor und übergießt es mit Wasser. Man erwärmt langsam und mißt die Temperatur, bei der der Phosphor schmilzt. Den geschmolzenen Phosphor schüttet man zusammen mit dem Wasser in ein Becherglas mit eiskaltem Wasser.

**Versuch 2: Umwandlung des Phosphors**

Ein kleines Stückchen Phosphor vom vorhergehenden Versuch wird in ein Reagenzglas gegeben, das man mit einem Wattebausch verschließt. Der Phosphor wird vorsichtig erwärmt. Er schmilzt, verdampft und schlägt sich als roter Belag an den kälteren Teilen des Reagenzglases nieder. Zum geringen Teil entsteht etwas  $P_4O_{10}$ .

**Versuch 3: Unterschiedliche Reaktivität**

- Kleine Mengen roten und weißen Phosphors werden in je ein offenes Reagenzglas gegeben und im Dunkeln beobachtet;
- Ein Stückchen weißen Phosphors und eine ebenso große Menge roter Phosphor werden auf beide Seiten eines Blechstreifens gelegt, den man in der Mitte mit einem Brenner erhitzt.

## 8.2. Übergang zwischen heteropolaren und metallischen Verbindungen - Phosphide

Das Phosphor-Atom wirkt als Oxydationsmittel. Mit Alkali- und Erdalkalimetallen werden salzartige Phosphide gebildet, in denen der Phosphor partiell negativ geladen ist. In ihnen sind gewisse Atombindungsanteile vorhanden. Die Phosphide dissoziieren in Wasser nicht in Ionen, sondern werden hydrolytisch in Phosphorwasserstoff gespalten.

**Versuch 4: Darstellung von  $Ca_3P_2$** 

In einem schwer schmelzbaren Reagenzglas werden bei Rotglut 1,2 g Calcium mit 0,6 g rotem Phosphor vorsichtig zusammengeschmolzen. Man arbeitet am besten unter einer Argonatmosphäre, um den Anteil an Oxidbildung gering zu halten. Die sich bildende Schmelze erstarrt alsbald, da sich schwer schmelzbares Phosphid bildet. Da die Phosphide mit Ausnahme der sich von den edlen Metallen ableitenden Vertreter hitzebeständig sind, ist das Gleichgewicht bei der angewandten Temperatur in Richtung auf die Bildung verschoben.

Phosphide, die intermetallischen Charakter besitzen (Leitfähigkeit, große Härte, hitzebeständig, beständig gegen Wasser und verd. Säuren), werden von den Schwermetallen gebildet.

## 8.3. Polare kovalente Verbindungen - Phosphine

Phosphorwasserstoff kann man aus Phosphiden (s. oben) oder bei der Disproportionierung des Phosphors mit Lauge erhalten.

Die basischen und sauren Eigenschaften werden wie bei  $NH_3$  vom Bindungstyp bestimmt.

Der Phosphorwasserstoff löst sich nicht so gut in Wasser wie Ammoniak (keine Wasserstoffbrücke). Er ist eine schwächere Base. Die gebildeten Phosphoniumsalze sind daher stärkere Kationensäuren.

*Versuch 5:* Phosphorwasserstoff (Vorsicht, Gift!)

Eine Spatelspitze  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  oder  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  wird in einem Gasentwicklungsapparat mit Wasser übergossen und vorsichtig erwärmt. Der gebildete Phosphorwasserstoff wird durch den charakteristischen Geruch und die basische Reaktion mit feuchtem Indikatorpapier identifiziert. Außerdem achte man auf seine leichte Entzündbarkeit.

Die Stabilität und Bildung des Phosphonium-Ions in kondensierten Phasen (Salzen) (auch  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}_3^+$ ,  $\text{FH}_2^+$ ) sind stark vom Gegenion abhängig.  $\text{PH}_4\text{J}$  ist verhältnismäßig stabil, während  $\text{PH}_4\text{F}$  nicht existiert. Allgemein steigt die Stabilität mit steigender Stärke der Säure und wachsender Protonenaffinität (Basizität) des binären Ausgangshydrides.

*Versuch 6:* Darstellung von  $\text{PH}_4\text{J}$

In einem 100-ml-Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter und Einleitungsrohr versehen ist, werden in 10 ml  $\text{CS}_2$  2 g weißen Phosphors aufgelöst. Durch das Einleitungsrohr wird trockenes Argon geleitet und gleichzeitig in kleinen Anteilen 4 g Jod eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man den Schwefelkohlenstoff durch Destillation unter einem Argonstrom. Der Kühler wird nach dem Erkalten entfernt und auf den freiwerdenden Hals ein langes, weites, dünnwandiges Glasrohr aufgesetzt. Am oberen Ende des Glasrohres befindet sich eine Ableitung, die in einen mit etwas Wasser gefüllten ERLLENMEYER-Kolben taucht, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren.

Durch den Tropftrichter läßt man 1 ml Wasser in geringen Portionen zum  $\text{PJ}_3$  laufen. Es tritt eine heftige Reaktion ein, wobei  $\text{HJ}$  entweicht und vom Wasser absorbiert wird. Das entstehende  $\text{PH}_4\text{J}$  sublimiert an die Wände des Kolbens und des weiten Rohres. Der Kolben wird nach der Wasserzugabe langsam erwärmt und das  $\text{PH}_4\text{J}$  so in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten nimmt man dieses vom Kolben ab und entfernt  $\text{PH}_4\text{J}$  mit einem Glasstab. Es sind große, wasserhelle, diamantartige Kristalle, die sich in Wasser zersetzen.

## 8.4. Bindungsisomere Verbindungen - Phosphorhalogenverbindungen

Phosphor kann trotz der Außenkonfiguration  $3s^2, 3p_x, p_y, p_z$  Pentahalogenide neben den stabileren Trihalogeniden bilden. Bei der Verbindung mit schwächeren elektronegativen Liganden (Chlor, Brom) ist die Koordinationszahl fünf am Phosphor weniger stabil. Phosphorpentachlorid bildet im festen Zustand und in polaren Lösungsmitteln  $\text{PCl}_4^+$ - und  $\text{PCl}_6^-$ -Ionen. Es tritt eine Ligandendismutation<sup>1)</sup> ein. Im Dampfzustand oder in unpolaren Lösungsmitteln liegen  $\text{PCl}_5$ -Molekeln vor, die auch dimer sind, da sich Chlorbrücken ausbilden (stabile Sechserkoordination wird angestrebt).

<sup>1)</sup> Unter Dismutation versteht man den wechselseitigen Austausch von Liganden zwischen Molekeln oder Komplexionen ohne Veränderung der Oxydationsstufe.



Eine Reihe von Halogeniden der fünften Gruppe (auch gemischte Halogenide, z. B.  $\text{PCl}_4\text{F}$ ) zeigen die Erscheinung der Bindungsisomerie (D.I. 4.2.3.).

Die Phosphorhalogenide hydrolysieren mit Wasser entsprechend ihrer Polarität der Atombindung. Die fünfwertigen Halogenverbindungen bilden dabei Oxidchloride, während die dreiwertigen etwas stabiler sind, aber auch noch in glatter Reaktion phosphorige Säure geben (D.II. 8.5.2.).

*Frage:*

Was entsteht bei der Hydrolyse des Phosphorpentafluorids?

## 8.5. Sauerstoffverbindungen

### 8.5.1. Oxydationsstufe +1 - Unterphosphorige Säure - Hypophosphit

Die größere Reaktivität des Phosphors (D.II. 8.1.), im Vergleich zu Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), zeigt sich auch bei der Disproportionierungsreaktion mit Lauge. Phosphor disproportioniert in Phosphin und die mittelstarke einwertige unterphosphorige Säure  $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$  ( $pK = 1-2$ ).

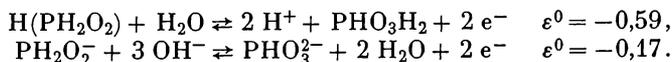
Er bildet stabilere kovalente Bindungen zu Sauerstoff als Stickstoff. Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors sind dagegen instabiler. So verbrennt z. B. das Hydrazinanaloge, das Diphosphin  $\text{P}_2\text{H}_4$ , spontan an der Luft.

*Versuch 7:* Stabilität der P—O-Bindung > N—O-Bindung — Disproportionierung (Abzug!)

In einen ERLENMEYER-Kolben gibt man 2 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und 30 ml Wasser. Man verschließt mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, wobei das Einleitungsrohr bis auf den Boden des ERLENMEYER-Kolbens reicht, während das kurz unterhalb des Stopfens angebrachte Ableitungsrohr gebogen ist und in eine Schale mit 50 °C warmem Wasser eintaucht. In diese Apparatur bringt man 0,5 g weißen Phosphor (Gummihandschuhe!) und leitet dann zur Luftverdrängung einen kräftigen Stickstoffstrom durch. Wenn die Luft verdrängt ist, drosselt man den Stickstoffstrom und erhitzt die Lösung bis zum Sieden. Das durch die Wasservorlage perlende Phosphin verbrennt ( $\text{P}_2\text{H}_4$  selbstentzündlich) durch die geringe Luftzufuhr unter Abscheidung von gelbem und rotem Phosphor auf dem Wasser. Hat sich der Phosphor gelöst, so leitet man anstelle von Stickstoff einen  $\text{CO}_2$ -Strom ein und fällt in der noch schwach siedenden Lösung das überschüssige  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als  $\text{BaCO}_3$  aus. Man filtriert ab und benutzt die  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ -Lösung, aus der man durch Ionenaustausch die freie Säure gewinnen kann, für weitere Versuche.

#### 8.5.1.1. Redoxreaktionen

Die unterphosphorige Säure und die Hypophosphite wirken hauptsächlich als Reduktionsmittel. Das Redoxpotential läßt sich durch Fällen schwerlöslicher Phosphate und durch Änderung des pH-Wertes beeinflussen:



**Versuch 8: Reduktionswirkung**

Einen Teil der  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ -Lösung versetze man mit verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Es fällt ein rotbrauner Niederschlag von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{CuH}$  aus. Ebenso werden  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  in saurer Lösung zum Metall reduziert.

**Versuch 9: Disproportionierung des  $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ -Ions**

Der Rest der  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ -Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Stehenlassen kristallisieren farblose Kristalle von  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  aus. Diese Kristalle werden in einem Kölbchen vorsichtig erhitzt, wobei Phosphin (Geruch!) und im Rückstand in Essigsäure unlösliches Bariumdiphosphat entstehen.  $\text{H}_3\text{P}$  verbrennt zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Ist die Verbrennung unvollständig, scheidet sich roter Phosphor ab.

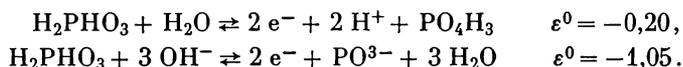
**8.5.2. Oxydationsstufe +3 - Phosphorige Säure - Phosphite**

Das dreiwertige Phosphor-Ion ist in wäßriger Lösung nicht beständig. So hydrolysiert das Säurehalogenid ( $\text{PBr}_3$ ) zur zweiwertigen phosphorigen Säure  $\text{H}_2\text{PHO}_3$  ( $pK_1 = 1,5; 1,8; pK_2 = 6,2; 6,6$ ). Die Fällungsreaktionen der Phosphite sind nicht charakteristisch. Das Bariumsalz ist etwas schwerer löslich als das der unterphosphorigen Säure.

**Versuch 10: Hydrolyse von  $\text{PBr}_3$** 

In einem Reagenzglas werden 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1 ml  $\text{PBr}_3$  versetzt und geschüttelt. 2 ml dieser Lösung werden mit verd. Natronlauge neutralisiert und anschließend mit  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen schwerlösliches  $\text{BaHPO}_3$  gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen und im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet.

Viel charakteristischer ist das Redoxverhalten. Die phosphorige Säure und die Phosphite sind  $\text{pH}$ -abhängige Reduktionsmittel:



$\text{Ag}^+$ - und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen werden langsam zu Metall reduziert.  $\text{As}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  im Unterschied zu  $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$  nicht mehr. In Gegenwart stärkerer Reduktionsmittel (naszierender Wasserstoff) wirken die Phosphite als Oxydationsmittel, wobei Phosphorwasserstoff entsteht.

**Versuch 11: Reduktionswirkung:  $\text{HPH}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{PHO}_3$** 

Man löse etwas Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) durch Erwärmen in verd. Salzsäure. Die Lösung wird in zwei Reagenzgläsern

- a. mit etwas  $\text{Ba}[\text{H}_2\text{PO}_2]_2$ -Lösung,
- b. mit  $\text{H}_3\text{PO}_3$ -Lösung versetzt.

Im Falle a. scheidet sich graues metallisches Arsen ab, während bei b. keine Reaktion eintritt.

**Versuch: 12 Oxydationswirkung von  $\text{H}_3\text{PO}_3$** 

In einem Reagenzglas wird ein Teil der beim obigen Versuch gewonnenen Lösung ( $\text{HBr}$ -sauer) mit Zinkpulver versetzt. Der entstehende Phosphorwasserstoff ist am charakteristischen Geruch zu erkennen (Vorsicht, Gift! Abzug!).

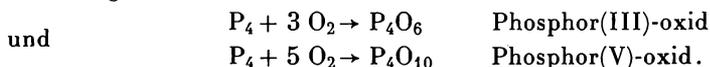
Wie alle Nichtmetall-Sauerstoffverbindungen mittlerer Oxydationsstufe disproportionieren Phosphite.

*Versuch 13:* Disproportionierung von  $\text{BaHPO}_3$

Eine Spatelspitze trockenes  $\text{BaHPO}_3$  erhitzt man in einem Tiegel unter dem Abzug. Am Geruch erkennt man das gebildete Phosphin. Im Rückstand sind  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  enthalten.

### 8.5.3. Oxydationsstufe +5

Für die Reaktion des Phosphors mit Sauerstoff (D.II.8.1.) gelten folgende Gleichungen:



Beide Oxide enthalten formal gesehen die in der  $\text{P}_4$ -Molekel vorgebildeten  $\text{P}_4$ -Gruppen. Wir betrachten hier  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Im festen Zustand existieren drei verschiedene Modifikationen. So ist z. B. interessant, daß eine Form viel weniger hygroskopisch ist, als im allgemeinen für  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  angenommen wird.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ist tetraedrisch aufgebaut. Die „freien“, für die hygroskopischen Eigenschaften verantwortlichen Sauerstoffatome sind in der polymeren Form des Phosphor(V)-oxids vollständig in Anspruch genommen.

$\text{P}_4\text{O}_{10}$  ist eine unpolare kovalente Substanz und sublimiert. Es ist neben wasserfreiem  $\text{MgClO}_4$  und  $\text{BaO}$  eines der besten Trockenmittel für wasserhaltige Substanzen.

*Versuch 14:*

Etwa 2 g des nach E.2.2.1.1. gereinigten  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bringt man in kleinen Anteilen in 10 ml Wasser. Heftige Reaktion! Man prüfe die Lösung mit Indikatorpapier!

#### 8.5.3.1. Orthophosphorsäure - Phosphate

##### *Gekoppelte Säure-Base- und Fällungsreaktion*

Die Lösung von obigen Versuch reagiert sauer. Es hat sich neben anderen Phosphorsäuren (D.II.8.5.4.) dreiwertige Orthophosphorsäure gebildet. ( $pK_1 = 1,96$ ,  $pK_2 = 7,12$ ,  $pK_3 = 12,32$ ). Das  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion ist demnach eine starke Base. Die Phosphorsäure selbst kann sich gegenüber einer sehr starken Säure als Base verhalten. Es kommt zur Bildung von  $\text{P}(\text{OH})_4\text{ClO}_4^1$ . Es besteht ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Protolysereaktionen der Phosphorsäure und den Fällungsreaktionen von Metallionen als Phosphate. Man kann ein primäres, sekundäres oder tertiäres Phosphat nur unter Einhaltung eines genauen pH-Wertes herstellen. Nach  $\frac{pK_1 + pK_2}{2}$  muß man eine Phosphorsäure-Lösung auf den  $\text{pH} = 4,5$

bringen, um ein primäres Phosphat zu erhalten. In dieser Lösung liegt zu 99% der undissoziierte „Anionen-Ampholyt“  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vor, während bei  $\text{pH} = 9,72$  hauptsächlich der „Anionen-Ampholyt“  $\text{HPO}_4^{2-}$  existiert. Erst bei hohen pH-Werten liegen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen in höherer Konzentration vor.

<sup>1)</sup> SIMON, A., und M. WEIST, Z. anorg. allg. Chem. 268, 301 (1962).

Die tertiären Phosphate aller Metallionen (außer Alkali-Metallionen) sind in Wasser unlöslich. Da aber zur Fällung eines tertiären Phosphates eine Mindestkonzentration an  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen vorliegen muß, um das Löslichkeitsprodukt zu erreichen, kann man die Fällung oder Auflösung eines Metallphosphats durch Protonenzugabe beeinflussen (s. unten). Die Hydrogenphosphate sind im allgemeinen leichter löslich. Im stark sauren Medium sind die Phosphate außer Zirkonphosphat leicht löslich.

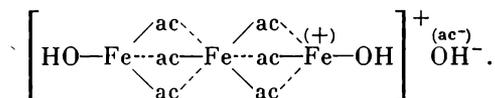
Die schwerlöslichen Phosphate sind bei den entsprechenden Metallionen genannt. Hier seien deshalb nur einige wichtige Phosphate aufgeführt:

	$pK_L$
$\text{BiPO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	20
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	32
$\text{PbHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	10 bis 11,4
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	25
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	5,3 bis 6,6
$\text{Li}_3\text{PO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 3 \text{Li}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12,5

#### Versuch 15: Fällungsreaktionen des $\text{PO}_4^{3-}$ -Ions

Für die Versuche benutzt man 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung. In verschiedenen Reagenzgläsern versetzt man eine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung

- a. mit  $\text{ZrOCl}_2$ , kocht einige Minuten und versucht, den gebildeten Niederschlag mit verd.  $\text{HCl}$  aufzulösen.
- b. mit 2 ml 0,1 M Natriumacetat und 2 ml 0,1 M Essigsäure (Puffer!) und dann mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung. Es fällt weiß-gelbliches  $\text{FePO}_4$  aus, das oft auch braun gefärbt ist ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Gibt man mehr Acetat-Ionen zu, so bildet sich ein Mehrkernkomplex des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions, der in der Kälte löslich ist. Beim Erhitzen wird dieser aber durch Hydrolyse zerstört, so daß basisches Eisenphosphat ausfällt:



Ein wichtiger Unterschied zu Diphosphat ist die Fällung des gelben  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , das sich sowohl in Säuren als auch in  $\text{NH}_3$  löst.

#### Versuch 16: Fällung von $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

Es wird eine schwach salpetersaure Phosphat-Lösung hergestellt, mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, wobei keine Fällung eintritt. Dann überschichtet man mit der spezifisch leichteren verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung. In dem sich an der Phasengrenze einstellenden pH-Gefälle bildet sich ein gelber Ring, der  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  anzeigt (vgl. Ringreaktion D.II. 7.7.3.).

Fällungsreaktionen des Phosphats als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im Neutralen und mit Ammoniummolybdat führe man nach den in F.2.1.6.2. beschriebenen Versuchen aus. Man beachte, daß letztere Reaktion im Säuren durchgeführt werden muß und daher durch Metallionen, die in neutraler Lösung als unlösliche Phosphate ausfallen, nicht gestört wird.

### 8.5.4. Die kondensierten Phosphate

Die Lösung des Versuches (s. S. 526) wurde nicht für die Reaktionen des Orthophosphat-Ions benutzt, weil beim Auflösen von  $P_4O_{10}$  ein Gemisch von verschiedenen kondensierten Phosphorsäuren neben der Orthophosphorsäure entsteht. Man kann diese Säuren und deren Salze, die man als kondensierte Phosphate bezeichnet, mit Hilfe der Papierchromatographie und Papierelektrophorese (G.I. 4.6.) nachweisen und trennen.

Das  $PO_4^{3-}$ -Ion ist ein komplexes Anion, in dem das Zentralatom Phosphor von vier Sauerstoff-Atomen tetraedrisch umgeben ist. In den kondensierten Phosphaten gehören die koordinierten Sauerstoff-Ionen zu mehr als einem Zentralatom. Es bilden sich tetraedrische Mehrkernkomplexe aus, die wegen der elektrostatischen Abstoßung der hochgeladenen Zentralionen nur über die Ecken der Sauerstofftetraeder verbunden sind. Gemeinsame Kanten oder gar Flächen sind in oktaedrischen Gruppen möglich, da in ihnen der Abstand zwischen den Zentralionen nicht so stark abnimmt.

$SiS_2$  ist eins der wenigen Beispiele, worin die Si- und S-Tetraeder gemeinsame Kanten haben. Die Polarität der kovalenten Si—S-Bindung ist durch die geringe Elektronegativitätsdifferenz verhältnismäßig klein.

Es sind drei polymere homologe Reihen bekannt, die Polyphosphate — kettenförmiges Anion; die Metaphosphate — ringförmige Anionen und vernetzte Phosphate, bei denen verzweigte Ketten und Ringe auftreten und die Tetraeder über mehr als zwei Ecken mit anderen Tetraedern verbunden sind.

#### 8.5.4.1. Diphosphorsäure - Diphosphat

Das erste Glied der Reihe mit kettenförmigen Anionen ist die Diphosphorsäure  $H_4P_2O_7$ , die auch in der Lösung von  $P_4O_{10}$  in Wasser auftritt. Sie ist eine starke vierwertige Säure. Bei mehrwertigen Säuren unterscheiden sich die einzelnen Protolysestufen beträchtlich. Bei der Diphosphorsäure dagegen unterscheiden sich die erste und zweite Stufe sehr wenig, ebenso die dritte und vierte Stufe. Das ist ein Beweis mehr für die Verknüpfung von Sauerstofftetraedern über gemeinsame Ecken. Die Energiedifferenz der Abspaltung des einen Protons von dem einen Tetraeder und des zweiten Protons vom anderen Tetraeder ist gering. Die dritte Stufe ist bereits viel weniger sauer, weil das dritte Proton von einem negativ geladenen Tetraeder abgespalten werden muß. Für die  $pK$ -Werte der Diphosphorsäure gilt:  $pK_1 = 1,0$ ,  $pK_2 = 1,9$ ,  $pK_3 = 6,6$  und  $pK_4 = 9,6$ . Mit Ausnahme der Alkali-Metall-Diphosphate sind die Diphosphate schwerlöslich in Wasser. Es besteht ein Unterschied zu den tertiären Phosphaten in der Säurelöslichkeit einiger Salze, der Farbe und Kristallform.

Die Diphosphate, die man durch Erhitzen von sekundären Phosphaten  $Na_2HPO_4$  herstellen kann, hydrolysieren in der Wärme zu Monophosphat  $PO_4^{3-}$ .

*Versuch 17:* Diphosphat

In einem Porzellantiegel erhitzt man etwas  $Na_2HPO_4$  zum Glühen, lasse abkühlen und zermörsere das Produkt kräftig. Von diesem Pulver löse man etwas in kaltem Wasser und führe nachstehende Versuche aus. Es werden versetzt:

- a. mit  $BaCl_2$ -Lösung: Weißes  $Ba_2P_2O_7$ , das sich nicht in Essigsäure löst;
- b. mit  $AgNO_3$ -Lösung: Weißes  $Ag_4P_2O_7$ , das in  $HNO_3$  und  $NH_3$  löslich ist;

- c. mit  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung: Weißes  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das auch beim Kochen nicht in Essigsäure löslich ist. Es ist bis zum  $\text{pH} = 3,4$  unlöslich;  
 d. mit Magnesiummischung (s. F.2.1.6.2.2.): Weißer, amorph erscheinender Niederschlag.

#### 8.5.4.2. Kondensierte Phosphate

Die Oligomeren der Metaphosphate kann man bis zu Octametaphosphat chromatographisch trennen. Ein Hexametaphosphat wurde in präparativen Mengen hergestellt. Die polymeren Metaphosphorsäuren sind starke bis mittelstarke Säuren, so z. B. die Tetrametaphosphorsäure  $(\text{HPO}_3)_4$ :  $\text{pK}_1 = 2,6$ ,  $\text{pK}_2 = 6,4$ ,  $\text{pK}_3 = 8,8$ ,  $\text{pK}_4 = 11,4$ . Ihre Metallsalze sind in Wasser löslich. Eine Fällung tritt erst nach Hydrolyse zu Monophosphat ein, die durch verd. Säure und Erwärmen beschleunigt wird. In der Phosphorsalzperle (D.I. 4.4.3.2.) wird die P—O—P-Bindung durch die Reaktionen mit Metalloxiden gespalten. Die Spaltung geht im Grenzfall bis zum Monophosphat, wobei gemischte charakteristisch gefärbte Salze gebildet werden. Die früher als spezifisch angesehene Reaktion des Ausflockens einer Eiweiß-Lösung durch Metaphosphate gilt nur für Lösungen von Polyphosphaten mit größerer Kettenlänge. Von den Oligophosphaten ( $P_n \leq 15$ ) wird Eiweißlösung nicht koaguliert.

##### Versuch 18: Darstellung von Trimetaphosphat

Bei der Darstellung von Metaphosphaten geht man von primären Phosphaten aus. So wird  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  unterhalb von  $60^\circ\text{C}$  im Trockenschrank mehrere Stunden vom Kristallwasser befreit. Dann wird es in einem unglasierten Porzellantiegel langsam bis zur Rotglut erhitzt, wobei schließlich eine wasserklare Schmelze von GRAHAM'schem Salz entsteht. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel zerschlagen. Das Tiegelmateriale entfernt man und bringt Stückchen des GRAHAM'schen Salzes in einen neuen Porzellantiegel. Danach tempert man die glasige Substanz 24 Stunden bei  $480^\circ\text{C}$  in einem elektrischen Ofen. Sie geht dabei in kristallines Trimetaphosphat über.

##### Versuch 19:

Man fülle vier Reagenzgläser mit frisch hergestellter Eiweiß-Lösung und versetze:

- |                                                             |                      |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| a. mit GRAHAM'schem Salz (s. oben): Eiweiß wird koaguliert; | } keine Koagulation. |
| b. mit kristallinem Trimetaphosphat:                        |                      |
| c. mit Monophosphat-Lösung:                                 |                      |
| d. mit Diphosphat-Lösung:                                   |                      |

##### Versuch 20: Chromatographische Trennung von Monophosphat, Diphosphat und Trimetaphosphat

Von folgenden Substanzen werden jeweils etwa 40 mg in 5 ml Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung gelöst: Monophosphat, Diphosphat und Trimetaphosphat. Ein Teil dieser Lösungen wird gemischt. Zur Arbeitstechnik der Papierchromatographie G.I. 4.6.

Mit einem Glasstab oder einer Blutzuckerpipette entnehme man jeweils einen Tropfen von den vier Lösungen und bringe sie auf das Papier. Man läßt die Substanzen im beschriebenen Laufmittel nach der aufsteigenden Methode laufen.

*Laufmittel:* 120 ml Methanol, 30 ml einer Lösung aus 133,3 g Trichloressigsäure und 30 ml 25%iges  $\text{NH}_3$  zusammen auf 1000 ml mit dest. Wasser auffüllen und 10 ml verd. Essigsäure (2 ml Eisessig 96%, 8 ml dest. Wasser).

Je nach der Papiersorte, im allgemeinen aber nach fünf bis sechs Stunden nimmt man die Chromatogramme heraus, zeichnet die Lösungsmittelfront ein und trocknet bei 60 °C. Die Chromatogramme werden mit folgender Entwicklerlösung besprüht:

4 g Natriummolybdat und 5 g Ammoniumnitrat in dest. Wasser auflösen und auf 100 ml auffüllen. Diese Lösung wird in 10 ml konz.  $\text{HNO}_3$  ( $D = 1,4$ ) eingegossen.

*Reduktionslösung:* 30 g Natriumdisulfit, 1 g Natriumsulfit und 0,2 g Metol werden in 10 ml dest. Wasser gelöst und wenn nötig filtriert. Die Phosphate geben blaue Flecke, da die Heteropolysäure leicht zu Molybdänblau reduziert wird. Es ist darauf zu achten, daß nicht zu große Mengen Reduktionslösung verwendet werden, da sonst ein Überschuß an Reduktionslösung das Natriummolybdat ebenfalls reduziert und so eine leichte Blaufärbung des gesamten Chromatogramms erfolgt.

## D.9. Vierte Hauptgruppe

Die vierte Hauptgruppe ist charakterisiert durch die halbbesetzte äußere Valenzschale. Diese Eigenschaft bestimmt die Reaktion der Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei. Nur Kohlenstoff und Silicium bilden nichtmetallische Verbindungen, während ihre schwereren Homologen Verbindungen mit Halbmetall- und Metallcharakter aufbauen.

Sowohl Kohlenstoff als auch Silicium treten gegenüber Elementen mit großer und kleiner Elektronegativität bevorzugt vierwertig (B.6.3.6.) auf. Mit Wasserstoff bilden sie leichtflüchtige Hydride. Die Sauerstoffverbindungen sind hauptsächlich Säurebildner. Die Koordinationszahl gegenüber Sauerstoff steigt in der Reihe von Kohlenstoff zu Zinn von drei auf sechs.

In den Carbiden und Siliciden haben die Elemente partiell negative Ladung.

### *Kohlenstoff und Silicium — unpolare kovalente Elementverbindungen*

Wir haben bevorzugt bei Kohlenstoff und weniger bei Silicium verschiedene Typen von unpolaren kovalenten Verbindungen. Die eine Art bilden die Elemente. Diese Verbindungen haben einen außergewöhnlich hohen Schmelz- und Siedepunkt. Das beruht auf dem Bindungszustand (D.I. 3.2.3.1.). Es liegt eine polymere unpolare kovalente Verbindung vor, die vier besonders stabile kovalente Einfachbindungen ausbilden kann.

Silicium hat dasselbe Kristallgitter wie der Diamant. Es hat trotzdem gegenüber dem Diamant eine unterschiedliche Reaktivität, die auf die Stabilität der Bindung, auf sekundäre Umstände (Teilchengröße, Oberflächenausbildung, Gehalt an Verunreinigungen) und die Stabilität der gebildeten Verbindungen zurückzuführen ist. Diese Eigenschaften sind von praktischer Bedeutung, da die Eignung von Siliciumpräparaten für bestimmte Zwecke davon abhängt. Silicium kommt im Gegensatz zu Kohlenstoff nur in gebundener Form in der Natur vor.

## 9.1. Polare kovalente Verbindungen und Übergangstypen - Carbide und Silicide

Man teilt die Carbide nach der Art ihrer Bindung ein in:

1. kovalente Carbide,
2. intermetallische Carbide,
3. salzartige Carbide.

Zu 1. Kohlenstoff und Bor sind in der Lage, eine starke kovalente Bindung einzugehen. Die Verbindungen sind in ihren Eigenschaften dem Diamant sehr ähnlich. Mit  $B_4C$  kann man Diamanten schleifen. Gegen chemische Reaktionen sind sie sehr beständig.

*Versuch 1:*  $B_4C$  als inerte Substanz

Eine Spatelspitze Borcarbid wird in konz.  $HNO_3$  gekocht. Es tritt keine Veränderung der Substanz ein. Man versuche  $B_4C$  in einer Mischung von  $KClO_3/HCl$  (Euchlorin) zu lösen. Man stellt fest, daß  $B_4C$  nicht von elementarem Chlor *in statu nascendi* angegriffen wird.

Zu 2. Die Charakteristika der intermetallischen Carbide sind ihre hohen Schmelzpunkte (3000 bis 4200 °C), ihre großen Härten (9 bis 10 der Mohrschen Skala) und metallische Leitfähigkeit. Die Elektronenstruktur und andere charakteristische Eigenschaften des reinen Metalls werden durch den Einbau von Kohlenstoff-Atomen in das Metallgitter nicht grundsätzlich gestört. Die Metallatome, die intermetallische Verbindungen bilden können, müssen einen Radius von mindestens 1,3 Å und größer haben. Es sind die schwereren Elemente der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe. Zu nennen sind TaC (4150 °C); ZrC (3800 °C) und vor allem das binäre System  $4 TaC + ZrC$ , das den höchsten Schmelzpunkt besitzt, den man bisher kennt (4215 °C).

Die Metalle Cr, Mn, Co und Ni haben einen kleineren Atomradius als 1,3 Å und bilden deshalb keine intermetallischen Carbide. Die Carbide dieser Metalle hydrolysieren in Wasser und verd. Säuren, wobei sie meistens flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff geben. Es müssen in diesen Einlagerungscarbiden kettenartige Kohlenstoffgruppierungen, ähnlich den höheren Kohlenwasserstoffen, vorgebildet sein, in denen der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wurde. Der C—C-Abstand liegt bei 1,64 Å und ist etwas größer als in den Paraffinkohlenwasserstoffen.

*Versuch 2:*

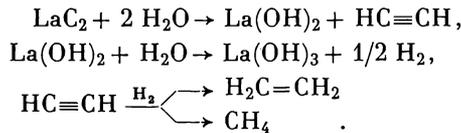
In einem Reagenzglas ist etwas TaC mit Wasser, verd. und konz. HCl und anderen Säuren zu behandeln: Keine Reaktion.

Chromcarbid und etwas Zementit werden mit Wasser gekocht, wobei Reaktion eintritt, Wasserstoff entweicht und ein flüssig-festes Reaktionsprodukt bleibt zurück.

Zu 3. In den salzartigen Carbiden ist die kovalente Bindung durch den hohen Elektronegativitätsunterschied soweit polarisiert, daß entsprechend Kohlenstoff-Anionen und Metall-Kationen vorliegen. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, mit sich selbst Zwei- und Dreifachbindungen einzugehen, fördert das Auftreten von Acetylenid ( $C_2^{2-}$ )- und Allylenid  $C_3^{4-}$ -Ionen neben  $C^{4-}$ -Ionen. Die salzartigen Carbide sind farblose, durchsichtig kristalline Stoffe, die ein Ionengitter besitzen. In ihm sind die Kationen in den Zwischenräumen der Kohlenstoff-Anionen gelagert.

Bei der Hydrolyse mit Wasser entstehen verschiedene Produkte. Danach unterteilt man die salzartigen Carbide in:

- Carbide, die bei der Hydrolyse Methan ergeben:  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . In ihnen ist das  $\text{C}^{4-}$ -Ion vorgebildet;
- Carbide, die bei der Hydrolyse Acetylen liefern:  $\text{Na}_2\text{C}_2$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{BaC}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ . In ihnen ist das  $\text{C}_2^{2-}$ -Ion enthalten;
- Carbide, die ein Gemisch von Acetylen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Wasserstoff und Methan ergeben:  $\text{UC}_2$ ,  $\text{LaC}_2$ . In ihnen sind  $\text{C}_2^{2-}$ -Anionen enthalten. Die Metall-Kationen können leicht unterschiedliche Wertigkeitsstufen annehmen, so daß sich Sekundärreaktionen folgender Art abspielen, z. B.:



$\text{Mg}_2\text{C}_3$  gibt bei der Hydrolyse hauptsächlich Allylen  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ . Es sind in diesem Kristallgitter  $\text{C}_3^{4-}$ -Bausteine vorhanden.

#### Versuch 3: Hydrolyse der salzartigen Carbide

Im Gasentwicklungsapparat wird eine Spatelspitze  $\text{Al}_4\text{C}_3$  mit Wasser versetzt.

- Das entweichende farblose Gas entzündet man und bringt einen glasierten Porzellantiegel dicht über die brennende Flamme. Durch verminderte Luftzufuhr tritt eine unvollständige Verbrennung des Methans ein, so daß sich Ruß am Tiegel absetzt.
- Ein anderer Teil des Gases wird pneumatisch in einem Standzylinder aufgefangen. Der Zylinder wird mit einem Handtuch umwickelt (Schutzbrille!) und das aufgefangene Methan verbrannt. Nach dem Verbrennen gießt man einige ml Kalkwasser in den Zylinder und schüttelt.

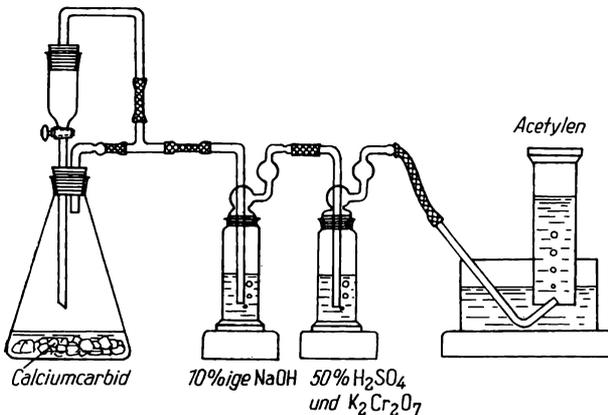


Bild D.33.  
Versuchsanordnung  
zur Darstellung von  
Acetylen

#### Versuch 4:

Die Versuchsanordnung wird nach Bild D.33. zusammengestellt. Man läßt aus dem Tropftrichter Wasser auf Calciumcarbid tropfen. Es entsteht Acetylen, das

zur Reinigung durch zwei Waschflaschen mit 10%iger Natronlauge bzw. einem Gemisch von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  geleitet wird.

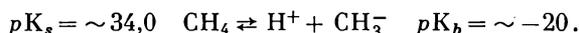
- a. Man fängt etwas Gas pneumatisch in einem Reagenzglas auf und prüft es auf seine Brennbarkeit (Vorsicht!).
- b. Man leitet den Gasstrom in eine Lösung von wenig Brom in Eisessig, die Lösung wird farblos.
- c. Man leitet den Gasstrom in 2 ml 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung, die mit 1 ml verd. Ammoniak versetzt wird. Es fällt farbloses Silberacetylenid aus.

Die Silicide stehen dem intermetallischen Verbindungstyp am nächsten. Durch Wasser werden nur die Erdalkalisilicide und Lithiumsilicid zersetzt. Sie geben entsprechend Siliciumwasserstoffe, die an der Luft verbrennen. Um die Silane zu erhalten, muß man Silicide mit ätherischer Bromwasserstoffsäure zersetzen. Da Silicium nicht in der Lage ist, ausgeprägte Doppelbindungen zu bilden, sind in den Siliciden die Anionen hauptsächlich in Schichten- und Netzwerkstrukturen vorgebildet. Sie ähneln der bekannten Modifikation des Siliciums.

## 9.2. Übergang von unpolaren kovalenten Verbindungen zu polaren kovalenten Verbindungen - Kohlenwasserstoffe - Siliciumwasserstoffe

Der zweite Typ von unpolaren kovalenten Verbindungen, den Kohlenstoff bilden kann (D.I. 3.2.2.1.), liegt in den gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen vor. Diese Verbindungsklasse wird in der organischen Chemie näher behandelt.

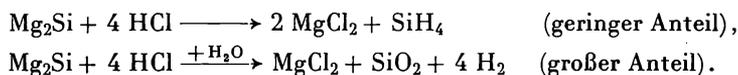
Methan geht mit Wasser keine protolytische Reaktion ein. Das Ion  $\text{CH}_3^-$  ist wie  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$  und andere Ionen eine außerordentlich starke Base:



### Versuch 5: Methan

Etwas  $\text{Al}_4\text{C}_3$  wird in eine Gasentwicklungsapparatur gebracht und tropfenweise mit verd. Salzsäure versetzt. Das entstehende Gas leite man in Wasser und prüfe mit Indikatorpapier: Keine saure Reaktion. Danach leite man das Gas in stark verd. NaOH-Lösung und prüfe vor dem Einleiten und alle fünf Minuten während des Einleitens den pH-Wert der Lauge. Es tritt keine Neutralisation und Salzbildung ein.

Die Reaktionen der Siliciumwasserstoffe sind durch die geringere Elektro-negativität des Siliciums gegenüber Kohlenstoff gekennzeichnet. Magnesiumsilicid reagiert mit verd. Säure nicht zu Monosilan. Es reagiert mehr nach der Art einer Legierung. Neben Wasserstoff entstehen eine ganze Reihe niederer Oligosilane von  $\text{SiH}_4$  bis  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ :



### Versuch 6: Silane

Eine Spatelspitze  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (s. E.5.7.) wird in einem Reagenzglas mit verd. Salzsäure behandelt. Das entweichende Gas brennt an der Luft. In einer Gasentwicklungs-

apparatur wird  $Mg_2Si$  mit ätherischer  $HCl$  versetzt und vorsichtig erwärmt. Das entstehende Gas leitet man sofort in verd.  $NaOH$ -Lösung. Nach Beendigung des Einleitens wird die alkalische Lösung mit halbkonz.  $HCl$  versetzt, wobei  $SiO_2 \cdot aq$  ausfällt.

Der beschriebene Versuch zeigt, daß nur in den physikalischen Daten Analogiebeziehungen zu den Homologen des Kohlenstoffs zu erkennen sind. In den chemischen Reaktionen unterscheiden sie sich stark. Ihr thermisches Verhalten ist auch unterschiedlich.

Die Siliciumwasserstoffe sind leicht oxydierbar und selbstentzündlich. Sie neigen zur Hydrolyse mit Wasser, insbesondere in alkalischer Lösung, wobei  $Si-H$ - und  $Si-Si$ -Bindungen gespalten werden und dabei molekularer Wasserstoff entsteht. Das Wasser wirkt einmal hydrolytisch spaltend und ferner als Reduktionsmittel (D.II. 1.1.).

Die Redoxreaktion der polaren kovalenten Molekel läuft ab, weil durch die geringere Elektronegativität des Siliciums der Wasserstoff partiell negativer aufgeladen ist als der Wasserstoff in der  $O-H$ -Bindung.

Die dem Äthan und Acetylen formelmäßigen Analoga  $(SiH_2)_n$ , Polysilan(II), und  $(SiH)_n$ , Polysilan(I), haben ein prinzipiell anderes Reaktionsverhalten. Der Unterschied drückt sich auch im polymeren Charakter dieser Verbindungen aus. Die Struktur- und Reaktionsunterschiede sind auf die Unterschiede im C- und Si-Atom zurückzuführen. Es wären zu nennen: Der große Atomradius, die geringere Elektronegativität, das freie, im Grundzustand nicht besetzte  $3d$ -Niveau des Silicium-Atoms.

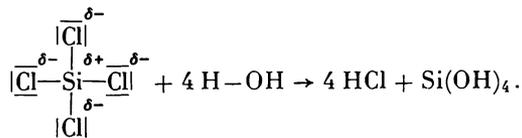
### 9.3. Kohlenstoff- und Siliciumhalogenverbindungen

$CCl_4$  ist eine dipollose, unpolare kovalente Molekel.

*Versuch 7:*

In je einem Reagenzglas wird etwas  $CCl_4$  mit Wasser und konz.  $NaOH$  geschüttelt. Der Versuch zeigt, daß  $CCl_4$  mit dem polaren Lösungsmittel Wasser nicht mischbar ist. Beim Schütteln mit konz.  $NaOH$  tritt keine hydrolytische Spaltung ein.

$SiCl_4$  ist dagegen eine polare kovalente Verbindung. Die polarisierte Bindung wird durch Wasser hydrolysiert, bei dieser Reaktion kann man die Richtung der Polarisation erkennen:



*Versuch 8:* Hydrolyse von  $SiCl_4$

Etwas  $SiCl_4$  wird in einem Reagenzglas mit Wasser unter einem Abzug(!) geschüttelt. Man prüfe den  $pH$ -Wert der Lösung.

In Siliciumtetrafluorid müßte der heteropolare Bindungsanteil größer sein, das  $SiF_4$  demnach hydrolyseempfindlicher. Das ist nicht der Fall (Versuch 9). Silicium-

tetrafluorid hat einen Bindungsgrad (D.I. 2.2.3.5.) von 1,41. Man muß demnach eine Mehrfachbindung in der Molekel annehmen oder folgenden Gedankengang entwickeln, der eine Anzahl von Reaktionen erklärt:

Wie bei  $\text{SF}_6$  gezeigt wurde, haben die Elemente der zweiten kurzen Periode noch  $d$ -Orbitale zur Bindungsbildung zur Verfügung. Auf Grund der hohen Elektronegativität des Fluorliganden wird im Zentralatom Silicium, das viel schwächer elektronegativer ist, ein positives Feld geschaffen (D.II. 6.4.1.), das die  $d$ -Orbitale schrumpfen läßt und somit befähigt, an einer  $d^2sp^3$ -Hybridisierung teilzunehmen. Da jetzt mehr Bindungsbahnen als bindende Elektronenpaare vorhanden sind, liegt im  $\text{SiF}_4$  eine Elektronenmangelverbindung vor, die die chemischen Eigenschaften bedingt. Es reagiert sehr leicht mit Elektronendonatoren, so z. B. mit Fluorid zum  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ -Ion.

Der partielle Doppelbindungscharakter läßt sich so erklären: Da Elektronenmangel herrscht, stellt Fluor seine freien Elektronenpaare zum Teil zur Verfügung, so daß sich der Bindungsgrad erhöht.

#### Versuch 9: Stabilität von $\text{SiF}_4$ - und $\text{SiCl}_4$ -Molekeln

Man stelle sich eine Mischung aus drei Teilen  $\text{SiO}_2$  und einem Teil  $\text{CaF}_2$  und eine aus drei Teilen  $\text{SiO}_2$  und einem Teil  $\text{BaCl}_2$  her und trockne sie gut. Die Mischungen werden in zwei Bleitiegel gebracht, die jeweils mit einem durchbohrten Deckel versehen sind. Dann wird etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben, gut umgerührt und der Bleitiegel auf dem Sandbad erwärmt. Den durchbohrten Deckel bedecke man mit einem feuchten schwarzen Filtrierpapier.

In dem mit  $\text{CaF}_2$  gefüllten Tiegel scheidet sich ein weißer Fleck am schwarzen Papier ab, der die Bildung und Hydrolyse des  $\text{SiF}_4$  anzeigt.

Bei der Hydrolyse des  $\text{SiF}_4$  wird Hexafluorokieselsäure gebildet (*warum?*):



Die Fluorokieselsäure ist eine starke zweiwertige Säure und reagiert bei hohem Angebot an Protonen, z. B. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , folgendermaßen:



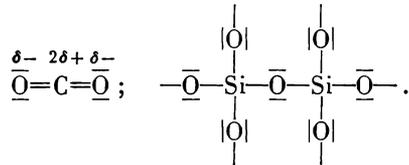
Die Fluorosilicate kann man also von Fluoriden und Silicaten dadurch unterscheiden, daß sie ohne Zusatz von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{CaF}_2$  die Wassertropfenprobe (F.2.1.6.1.) geben.

## 9.4. Sauerstoffverbindungen - Kohlendioxid - Siliciumdioxid

Die beiden Oxide entstehen bei der Verbrennung der Elemente. Sie sind sehr verschieden. Das Kohlendioxid reagiert leicht mit Wasser zu Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), während Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) in Wasser praktisch unlöslich ist. Quarz schmilzt über  $1500^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  ist ein Gas. Beide Substanzen werden zwar durch polare kovalente Bindungen gebildet; Kohlenstoff kann aber Doppelbindungen ausbilden, während Silicium nicht allzusehr dazu neigt. Es umgeht die Doppelbindung durch die Ausbildung von vier starken einfachen Silicium-Sauerstoffbindungen und

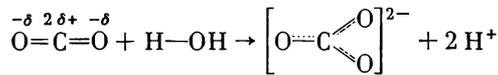
erreicht seinen Oktettzustand durch Ausbildung von hochpolymerem Siliciumdioxid.

Struktur:



Die Kohlensäure

Leitet man  $\text{CO}_2$  in Wasser, so löst sich, dem HENRYschen Gesetz folgend, ein Teil physikalisch in Wasser, ein anderer Teil reagiert mit dem Wasser zur zweiwertigen Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Dabei wird die polarisierte Doppelbindung hydrolytisch gespalten, und es bildet sich genau wie beim  $\text{NO}_3^-$ -Ion ein planar gebautes mesomeres Carbonat-Ion:



Die Säurekonstanten sind gegeben durch:

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-3,3}; \quad K_2 = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{CO}_2 \text{ gelöst}}} = 10^{-6,5}$$

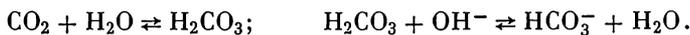
Der Wert  $K_2 = 10^{-3,3}$  ist die wahre Säurekonstante von  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Berücksichtigt man das gelöste  $\text{CO}_2$ , so erhält man die für die Praxis wichtige „scheinbare“ Säurekonstante, die kleiner ist, da der Nenner in Gleichung b) größer ist.

Man kann das sich beim Lösen von  $\text{CO}_2$  einstellende Säure-Base-Gleichgewicht stören und auf die Seite der Bildung von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen verschieben, wenn man  $\text{OH}^-$ -Ionen zugibt.

Die Bildung der Säure erfolgt langsam, da die Anlagerung von Wasser an die C=O-Doppelbindung keine Ionenreaktion ist.

Versuch 10:

In ein Reagenzglas gebe man 5 ml eisgekühlte  $\text{CO}_2$ -Lösung und einen Tropfen Phenolphthalein. Dann füge man 3 Tropfen verd.  $\text{NaOH}$  in 1 ml Wasser zu. Die Lösung ist rot, erst nach einigen Stunden verblaßt die Farbe:

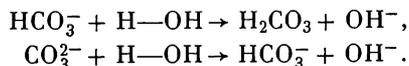


Das Kohlensäuregleichgewicht ist von biologischem Interesse. Im Blut wird seine Einstellung durch einen Katalysator, dem Enzym Kohlensäure-Anhydratase, beschleunigt.

Das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion ist eine stärkere Base als der Anionen-Ampholyt  $\text{HCO}_3^-$ .

Versuch 11:

Je eine Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Wasser wird mit je einem Tropfen Phenolphthalein versetzt. Die  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung färbt sich schwach rot, die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung intensiv rot, da sich die  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration durch Protolyse erhöht.



## 9.4.1. Fällungsreaktionen in Kopplung mit Säure-Base-Reaktionen

Wie man aus der Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte einiger Carbonate sieht, sind die meisten Carbonate außer den Alkalicarbonaten und dem Thalliumcarbonat schwerlöslich. Die Hydrogencarbonate (außer  $\text{NaHCO}_3$ ) dagegen sind alle leicht löslich in Wasser.

	$pK_L$		$pK_L$
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	2,4	$\text{Sr}[\text{HCO}_3]_2$	5,7
$\text{Tl}_2\text{CO}_3$	3,9	$\text{CuCO}_3$	9,9
$\text{MgCO}_3$	5,0	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	11,1
$\text{NiCO}_3$	6,9	$\text{MnCO}_3$	10,1
$\text{ZnCO}_3$	7,0	$\text{FeCO}_3$	10,3
$\text{CaCO}_3$	8,3	$\text{PbCO}_3$	12,8
$\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$	-0,8	$\text{CdCO}_3$	13,6
$\text{BaCO}_3$	8,5	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	16,0
$\text{SrCO}_3$	9 bis 10	$\text{CoCO}_3$	12,0

*Versuch 12:*

Einige Tropfen Soda-Lösung werden mit Wasser verdünnt und  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zuge tropft. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Weitere Fällungen siehe D.III.!

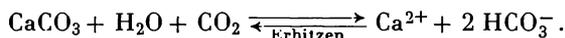
*Versuch 13:* Heterogene Säure-Base-Reaktion zur Auflösung eines Salzes

Man übergieße ein Stück Marmor ( $\text{CaCO}_3$ ) mit verd.  $\text{HCl}$  und halte in die Öffnung des Reagenzglases einen Glasstab, an dem ein Tropfen Barytwasser hängt. Der Tropfen wird durch das ausfallende  $\text{BaCO}_3$  getrübt. Ein Tropfen von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zeigt keine Trübung!

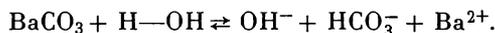
In wäßriger Lösung von  $\text{CO}_2$  ist die Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$  so gering, daß mit  $\text{BaCl}_2$  das Löslichkeitsprodukt von  $\text{BaCO}_3$  nicht erreicht wird.

*Versuch 14:*

Hierzu wird die Lösung von Versuch 11, S. 536, benutzt. Man leitet in die trübe Lösung von  $\text{CaCO}_3$   $\text{CO}_2$ -Gas ein und setzt Phenolphthalein zu. Nach der Entfärbung des Indikators löst sich der Niederschlag auf. Eine Probe dieser klaren Lösung erhitzt man, eine andere wird mit  $\text{OH}^-$ -Ionen versetzt. Es fällt  $\text{CaCO}_3$  wieder aus. Es gilt:



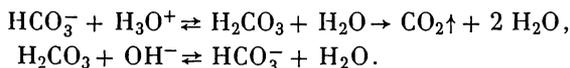
Die Carbonate sind unter Aufbrausen ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung, Nachweis!) in starken Säuren löslich. Aber auch Wasser kann schon als schwache Säure wirken:



So reagiert eine Aufschlammung von  $\text{BaCO}_3$  in Wasser basisch.

### 9.4.2. Der Carbonatpuffer

Der wichtigste Puffer (D.I. 4.4.2.4.) des Blutes und anderer biologischer Gleichgewichte ist das System  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ . Die Pufferwirkung wird durch folgende Gleichungen verständlich:



*Frage:*

Wo liegt das Optimum der Pufferwirkung?

*Versuch 15: Pufferwirkung*

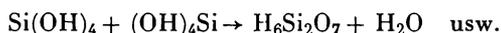
Einige ml 2 M HCl, sowie 2 M NaOH werden auf das Vierfache verdünnt. Dann löse man eine Spatelspitze  $\text{NaHCO}_3$  in 10 ml eisgekühltem  $\text{CO}_2$ -Wasser, füge vier Tropfen Thymolblau hinzu und verteile die Lösung auf zwei Reagenzgläser. In eines der beiden Reagenzgläser wird tropfenweise die verd. HCl, in das andere die verd. NaOH gegeben. Der Farbumschlag des Indikators tritt mit Säure erst nach Zugabe von 20 bis 30 Tropfen ein. Bei Zugabe von zwei bis drei Tropfen Lauge schlägt der Indikator vorübergehend (blau) um. Dieser Farbumschlag geht wieder zurück, da sich  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aus dem gelösten  $\text{CO}_2$  nachbildet. Man kann acht bis zehn Tropfen der Lauge zugeben, bis der Indikator entgültig umschlägt, d. h., bis der Puffer verbraucht ist.

### 9.4.3. Die Kieselsäure – Silicate

Bei der Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  entsteht zunächst die Orthokieselsäure



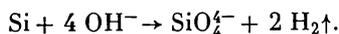
Das ist eine sehr schwache Säure ( $pK_1 = 9,5$ ;  $pK_2 = 11,8$ ), die sich sofort zu oligomeren Polykieselsäuren kondensiert:



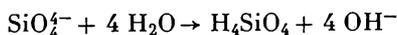
Sinkt der pH-Wert, dann bilden sich hochmolekulare Isopolysäuren, die wasserunlöslich sind. Man erhält bei großem  $n$  dann  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das bei  $\text{pH} = 0$  ausfallende  $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  ist anfänglich ein Gel und bildet auch im trockenen Zustand infolge seiner großen Oberfläche ein ausgezeichnetes Adsorptionsmittel.

Die auf Seite 364 begründete Schwerflüchtigkeit des  $\text{SiO}_2$  macht man sich zunutze, wenn man in einer heterogenen Säure-Base-Reaktion Nitrate oder Sulfate aus ihren Salzen verdrängen will.

Durch die Neigung des Siliciums zur Bildung von Silicat-Ionen reagiert es leicht mit Alkalilaugen:



Für die Auflösung des Siliciums genügt schon eine geringe  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration, da wegen der starken Basenwirkung des  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Ions nach:



Hydroxid-Ionen durch eine Protolysereaktion gebildet werden.

*Versuch 16: Reaktivität des Siliciums*

Wenig feingepulvertes Silicium wird in verd. NaOH erwärmt. Den entweichenden Wasserstoff zündet man an (Vorsicht!).

*Versuch 17: Die starke „Anionen-Base“*

Man versetze Natriumsilicat (Wasserglas) mit einigen Tropfen Phenolphthalein und stelle die starke alkalische Wirkung fest. Die Lösung wird in zwei Reagenzgläser geschüttet, das eine mit verd. HCl, das andere mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (Kationensäure!) versetzt. Beide Lösungen erstarren zu einer Gallerte, bevor der Indikator umschlägt. Die Alkalisalze bleiben nur bei einem pH-Wert von 12 bis 14 in Lösung.

*Versuch 18: Fällungsreaktion des  $\text{SiO}_4^{4-}$* 

Man versetze Natriumsilicat-Lösung mit Kupfersulfat-Lösung, der man gerade so viel  $\text{NH}_3$  zugegeben hat, daß der gebildete Niederschlag sich wieder auflöst. Es fällt türkisfarbenes Kupfersilicat aus. Mit  $\text{AgNO}_3$  gibt Wasserglas einen Niederschlag, der Silbersilicat und Silberoxid enthält.

In der quantitativen Analyse muß man die Adsorptionsvorgänge beachten, die sich beim Fällen und Auswaschen oberflächenreicher Niederschläge ergeben.

*Versuch 19: Adsorptionswirkung*

Aus 20 ml Wasserglas-Lösung wird  $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  mit verd. HCl ausgefällt und abgesaugt. Man wäscht so lange mit kleinen Mengen Wasser (G.I.3.1.2.1.), bis das Filtrat chloridfrei ist. Den Niederschlag suspendiert man in einer sehr verdünnten Lösung von Malachitgrün und schüttelt die Suspension längere Zeit. Beim Absaugen muß das Filtrat farblos durchlaufen. Der Rückstand ist grün gefärbt.

## 9.5. Kohlenmonoxid und Siliciummonoxid

### 9.5.1. Redoxreaktionen

In wäßriger Lösung können  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  nicht zu  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{HCOO}^-$  oder  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  reduziert werden. Silicium-Sauerstoffverbindungen sind in wäßriger Lösung mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln auch nicht reduzierbar.

Man erhält die Monoxide nur durch Umsetzung der Dioxide mit den entsprechenden Elementen



Das Gleichgewicht (1) ist das Boudouardsche Gleichgewicht und besitzt große technische Bedeutung. Kohlenmonoxid ist ein in der Großtechnik häufig angewandtes Reduktionsmittel. Es ist Bestandteil des Heizgases, Generator-, Wasser-, Gicht-, Kokerei- und Stadtgases.

*Versuch 20: Reduktionswirkung von CO*

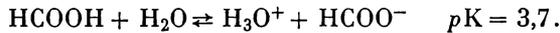
Das nach Versuch 19, S. 505, dargestellte CO oder Leuchtgas wird zur Reinigung durch eine Waschflasche mit KOH, anschließend durch eine leere Waschflasche

und durch eine mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllte Waschflasche geleitet. Das so gereinigte Gas leitet man:

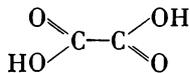
- in eine  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Lösung: Schwarzes Silber fällt aus;
- in eine Mischung von  $\text{J}_2\text{O}_5$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : CO wird schon in der Kälte oxydiert. Jod kann man mit  $\text{CCl}_4$  ausschütteln;
- in eine  $\text{PdCl}_2$ -Lösung, die zu schwarzem Palladium reduziert wird, und
- in  $\text{MnO}_4^-$ -Lösung in Gegenwart von  $\text{Ag}^+$ -Ionen, wobei CO zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wird: Entfärbung.

### 9.5.2. Säure-Base-Reaktion

Kohlenmonoxid kann als Anhydrid der Ameisensäure aufgefaßt werden, obwohl es im Unterschied zu den echten Säureanhydriden unter normalen Bedingungen keine protolytische Reaktion in Wasser und Lauge eingeht. Für die Säurestärke der Ameisensäure gilt:



Ameisensäure ist die einfachste Monocarbonsäure, Oxalsäure die einfachste Dicarbonsäure, deren schwerlösliche Salze von Interesse sind. In der Oxalsäure liegt das C-Atom in der Oxydationsstufe +3 vor, wenn man die Regeln zur Bestimmung der Oxydationszahlen anwendet (D.I. 4.5.1.3.).



Strukturformel der Oxalsäure.

Es gibt eine Reihe schwerlöslicher Oxalate, so z. B.  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $pK_L = 8,1$ ), während  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  ( $pK_L = 4,1$ ) leichtlöslich ist. Vor allem die Oxalate der Lanthanide sind schwerlöslich:

	$pK_L$
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	28,6
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	27,7
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	27,3
$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	28,5
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	26,3

### 9.5.3. Komplexbildungsreaktionen

Kohlenmonoxid ist auf Grund seines freien Elektronenpaares ein ausgezeichneter Komplexligand. Es bildet die Metallcarbonyle mit kovalenten Metall-Kohlenstoffbindungen aus. Das Metall besitzt die Oxydationsstufe „Null“. Im Chromhexacarbonyl hat man ausführlich die „Elektronenrückgabebindung“ (back-donation) diskutiert.

Neben dieser besonderen Verbindungsklasse gibt aber CO auch mit Ionen in wäßriger Lösung komplexe Additionsverbindungen. Von technischer und analytischer Bedeutung ist die Additionsverbindung des Kohlenmonoxids an ammoniakalische Kupfer(I)-chlorid-Lösung.

## D.10. Die Pseudohalogene

Die Pseudohalogene ähneln, wie der Name ausdrückt, in ihrem Verhalten sehr der Gruppe der Halogene.

Sie bilden dimere Molekeln. Die bekanntesten Molekeln dieser Art sind das Dicyan  $(\text{CN})_2$ , Dioxycyan  $(\text{CNO})_2$ , Dirhodan  $(\text{SCN})_2$ , Diselenocyan  $(\text{SeCN})_2$ , Ditellurocyan  $(\text{TeCN})_2$  und das Diazidodithiokohlenstoffdisulfid  $(\text{SCSN}_3)_2$ .

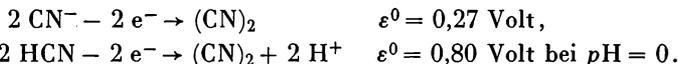
Pseudohalogenwasserstoffe protolysieren in Wasser und bilden einwertige Säuren. Die Pseudohalogenid-Ionen bilden schwerlösliche Blei-, Silber- und Quecksilber(I)-salze.

Die oben angeführten dimeren Molekeln lassen sich mit Ausnahmen durch Oxydationsreaktionen herstellen. Die Molekeln disproportionieren in Lauge. Die polarisierbaren Pseudohalogenid-Ionen sind Komplexbildenden.

## 10.1. Dicyan, Cyanwasserstoff, Cyanid-Ion

Wie alle Verbindungen, die den Kohlenstoff in der Oxydationsstufe +2 enthalten, sind die Pseudohalogenide und Pseudohalogene äußerst giftig!

Dicyan gewinnt man durch eine intramolekulare Redoxreaktion. Es wird leichter oxydiert als die Halogene. In wäßriger Lösung gilt für das Standardpotential:

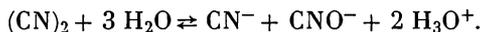


$\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind in der Lage,  $\text{CN}^-$ -Ionen zu oxydieren, da das Potential durch die Komplexbildung zu  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  beeinflußt wird (D.I. 4.5.1.5.).

### Versuch 1: Dicyan

Man erhitze in einem trockenen Reagenzglas (unter dem Abzug!) etwas Quecksilber(II)-cyanid. Es bildet sich Dicyangas, das beim Anzünden mit purpurgesäumter Flamme verbrennt.

Leitet man  $(\text{CN})_2$  in NaOH, so disproportioniert es bei  $\text{pH} > 13$  zu Cyanid- und Cyanat-Ionen

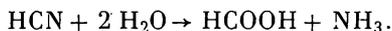


Blausäure ist eine sehr schwache Säure ( $\text{pK} = 9,1$ ) und leicht flüchtig.  $\text{CO}_2$  verdrängt sie aus ihren Salzen. Die löslichen Alkali- und Erdalkalisalze reagieren daher stark alkalisch. Die durch Protolyse entstehende HCN entweicht zum Teil.

### Versuch 2:

In eine Gasentwicklungsapparatur wird etwas Cyanid-Lösung gegeben und  $\text{NaHCO}_3$  (fest) bis zur Sättigung zugesetzt. In die Vorlage bringt man salpetersaure  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Dann leitet man durch das Gasprüfgerät einen gleichmäßigen Strom von  $\text{CO}_2$ , wobei HCN entweicht und  $\text{AgCN}$  ausfällt.

Blausäure wird in der Kälte langsam, in der Hitze schnell zu  $\text{NH}_3$  und Ameisensäure hydrolysiert. In Gegenwart von starken Säuren und Basen wird die Hydrolyse beschleunigt:

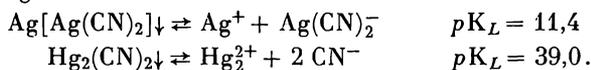


**Versuch 3: Hydrolyse von HCN**

Man erhitze eine Spatelspitze  $K_4[Fe(CN)_6]$  mit konz.  $H_2SO_4$ . Das entweichende Gas (CO) verbrennt man. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und das gebildete  $NH_4$ -Salz nachgewiesen.

**10.1.1. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen**

Das Cyanid-Ion bildet schwerlösliche Salze und ist als starke Base ein ausgezeichneter Komplexbildner. Seine Polarisierbarkeit liegt in der Nähe der Halogenide. Für die Löslichkeitsprodukte und Komplexdissoziationskonstanten einiger Verbindungen gilt:



Das  $CN^-$ -Ion ist isoster mit  $|C \equiv O|$  und dem Nitrosyl-Kation ( $NO^+$ ) und ist deshalb in den stabilen Komplexen durch diese ersetzbar, wobei natürlich eine Ladungsänderung des Komplexes eintritt.

**Versuch 4: Komplexbildung**

Etwas Cyanid-Lösung wird tropfenweise mit  $AgNO_3$ -Lösung versetzt. An der Eintropfstelle bildet sich  $AgCN$ , das durch Umschütteln wieder gelöst wird. Komplexbildung, weil  $CN^-$  noch im Überschuß vorhanden ist. Wenn das Verhältnis  $Ag^+ : CN^-$  größer als 1:2 ist, beginnt weißes  $AgCN$  auszufallen, das in  $NH_3$  löslich ist (s. auch D.III.16.1.3.).

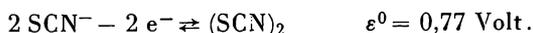
**Versuch 5: Kopplung von Redox-, Komplexbildungs- und Fällungsreaktion**

Einige Kristalle Sulfanilsäure werden mit wenig Natrium in einem trockenen Glühröhrchen erst vorsichtig, dann bis zum Glühen erhitzt (Vorsicht!). Wenn die Reaktion beendet ist, tauche man das noch heiße Glühröhrchen in ein Kochrohr mit etwa 2 ml Wasser. Das Reagenzglas zerspringt, die erhaltene Lösung zentrifugiert man. Nun versetze man die Lösung mit frisch bereiteter  $FeSO_4$ -Lösung, koche kurz auf, gebe  $FeCl_3$ -Lösung zu und säuere mit verd.  $H_2SO_4$  an: Tiefblauer Niederschlag bzw. Färbung von  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  „Berlinerblau“ (s. auch D.III.14.2.3.).

Der Kohlenstoff der organischen Verbindung wird zunächst in Gegenwart von Stickstoff mit Natrium zum  $CN^-$ -Ion reduziert. Das  $CN^-$ -Ion reagiert unter Komplexbildung mit dem  $Fe^{2+}$ -Ion zu  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , das sich in saurer Lösung mit  $Fe^{3+}$ -Ionen zu „Berlinerblau“ umsetzt.

**10.2. Dithiocyan - Thiocyanwasserstoff - Thiocyanat - Redoxreaktionen**

Die Thiocyanate wirken in saurer Lösung reduzierend und werden selbst zu Dirhodan oxydiert:



In wäßriger Lösung disproportioniert Dirhodan:



*Versuch 6: Darstellung von (SCN)<sub>2</sub>*

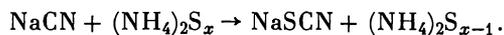
Man trocknet 2 g AgSCN bei 70 °C im Trockenschrank. In einen 50-ml-ERLENMEYER-Kolben wird zu 5 ml über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliertem Schwefelkohlenstoff (Vorsicht!) 1 g trockenes AgSCN gegeben. Zu dieser Suspension tropft man unter kräftigem Umschwenken etwa 0,2 ml Brom. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet. Man saugt vom gebildeten AgBr ab und kühlt diese Lösung auf etwa -70 °C (CO<sub>2</sub>/Aceton). Das gebildete Dirhodan fällt als feste Substanz aus.

**10.2.1. Säure-Base-Reaktion**

Die Rhodanwasserstoffsäure ( $pK = 0,85$ ) ist stärker als Blausäure. Das Rhodanid-Ion entsteht durch Anlagerung von Schwefel an Cyanid. Es ist besonders gut polarisierbar und bildet daher eine Reihe von farbigen Verbindungen (D.II. 3.1.).

*Versuch 7:*

Man mische einen Tropfen Cyanid-Lösung mit einem Tropfen gelber Ammonium-polysulfid-Lösung und dampfe auf einem Uhrglas über dem Wasserbad zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen HCl befeuchtet und eine Spur FeCl<sub>3</sub>-Lösung hinzugegeben: Rotfärbung:



Die Rhodanide des Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> und Pb<sup>2+</sup> sind schwerlöslich, werden aber durch halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Ammoniumsulfat und gasförmigem Kohlenoxidsulfid zersetzt. CuSCN -  $pK_L = 13,4$ ; Hg<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> -  $pK_L = 19,5$ .

*Versuch 8:*

Man versetze eine Rhodanid-Lösung mit etwas H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und CuSO<sub>4</sub>. Ein weißer Niederschlag von CuSCN fällt aus. Er wird abzentrifugiert, bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Diese Substanz wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) versetzt und etwas erwärmt. Es entweicht COS, das mit blauer Flamme verbrennt. (Vorsicht, Gift!)

**D.11. Dritte Hauptgruppe**

In der dritten Hauptgruppe ist Bor das einzige Nichtmetall. Der Eigenschaftssprung zu seinen schwereren Homologen ist kraß. In dieser Gruppe soll die sog. „Schrägbeziehung“ erläutert werden. Die Regel besagt: Das erste Element einer Hauptgruppe leitet zum zweiten Element der folgenden Hauptgruppe, das zweite zu der der gleichen Familie angehörenden Nebengruppe über. Hier wird nur die Bor-Silicium-Beziehung als Beispiel behandelt.

1. Die Hydride des Bors und Siliciums sind leicht flüchtig und spontan entzündbar. Sie hydrolysieren.

2. Die Halogenide des Bors und Siliciums hydrolysieren leicht zu den entsprechenden Sauerstoffsäuren.  $\text{BF}_3$  und  $\text{SiF}_4$  gleichen sich in ihrer Hydrolyse-reaktion; unterscheiden sich aber von den übrigen Halogenverbindungen.
3. Die wichtigsten Salze leiten sich von Isopolysäuren ab. Die Sauerstoffsäuren sind sehr schwache Säuren.
4. Die Oxide mit maximaler Wertigkeit bilden vernetzte Strukturen und Gläser.
5. Boride und Silicide geben bei Zersetzung mit Säuren die entsprechenden Wasserstoffverbindungen.

Innerhalb der dritten Hauptgruppe tritt besonders stark die Tendenz hervor, daß die Fähigkeit zur Bildung homöopolarer Verbindungen mit steigender Atommasse abnimmt. Bor bildet hauptsächlich homöopolare Verbindungen.

Wie die Spektren zeigen, haben Bor und die Elemente der dritten Hauptgruppe im Grundzustand nur ein ungepaartes Elektron. Es dürften nach HEITLER-LONDON nur einwertige homöopolare Bindungen ausgebildet werden. Für die Bindungsenthalpie dieses Verbindungstyps ergeben sich aber stark positive Werte, z. B.  $\text{B—H}$  (+87 kcal/mol)  $\text{Al—H}$  (+35 kcal/mol). Die  $s$ -Elektronen von Bor und Aluminium benötigen aber nur einen sehr geringen Energieaufwand ( $\text{B} = 0,04$ ;  $\text{Al} = 0,32$  kcal/g-Atom) zur Aufspaltung des spingepaarten  $s^2$ -Zustandes, um den auf gleicher Hauptquantenzahl liegenden  $p$ -Zustand einzunehmen. Diese promovierten Atome haben somit einen  $sp^2$ -Zustand und drei ungepaarte Elektronen zur Ausbildung von drei kovalenten Bindungen.

Nach der Theorie sind die  $sp^2$ -Hybride eben, und die Bindungswinkel betragen  $120^\circ$ . Molekeln wie  $\text{BCl}_3$  und  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  sind ebene gleichseitige Dreiecke.

### 11.1. Unpolare polymere Verbindung - Bor

Bor bildet ein unpolares kovalentes polymeres Gitter, das Eigenschaften wie große Härte und chemische Inaktivität gegen Redox-, Komplexbildungs- und Lösereaktionen zeigt (Darstellung von B, E.1.1.3.2.). An der starken kovalenten Bindung müssen delokalisierte Elektronen beteiligt sein, wofür die schwärzliche Farbe und eine geringe elektrische Leitfähigkeit sprechen. Der Anteil des Elektronenmangel-effektes (D.I. 2.2.3.6.) nimmt bei den Nichtmetallen im Periodensystem von rechts nach links und von oben nach unten zu.

### 11.2. Verbindungen des Übergangstyps - salzartig-metallische Boride

Die salzartigen Boride enthalten nicht mehr das ihnen entsprechende  $\text{B}^{3-}$ -Ion. Bor ist in den Boriden zwar noch der negativere Bestandteil, aber so wie in den Siliciden keine  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen existieren und die Silicium-Atome im wesentlichen als Ketten, Schichten und dreidimensionale Netzwerke angeordnet und negativ polarisiert sind, liegen die Verhältnisse auch bei den Boriden. So bilden die Bor-Atome z. B. in  $\text{CaB}_6$  ein aus sechs eng beieinander liegenden Bor-Atomen bestehendes Oktaeder.

Gegen eine nur salzartige Struktur sprechen die große Härte, die metallische Leitfähigkeit und große chemische Beständigkeit.

### 11.3. Borwasserstoffe - Borane

Die Besonderheit ihrer Struktur, bedingt durch die Stellung des am weitesten links stehenden Nichtmetalls, wurde schon diskutiert (D.I. 2.2.3.6.).

Es gibt zwei Gruppen von Boranen, die thermisch stabilen der allgemeinen Formel  $B_nH_{n+4}$  und die instabilen  $B_nH_{n+6}$ . Alle hydrolysieren mit Wasser und noch schneller mit Laugen, ähnlich den Siliciumwasserstoffen, unter Bildung von Borat und Wasserstoff. Sie sind nicht so spontan selbstentzündlich wie die Silane. Das Schema (Bild D.34.) zeigt die Bedingungen der Umwandlung der Borane untereinander. Über die Vielzahl der Reaktionen, allein des Diborans, informiere man sich in der speziellen Literatur.

Von großer Bedeutung sind die Borhydrid-Ionen  $BH_4^-$ , die auf Grund der negativen Partialladung an Wasserstoff Reduktionsmittel und eine Quelle für Hydrid-Ionen sind.

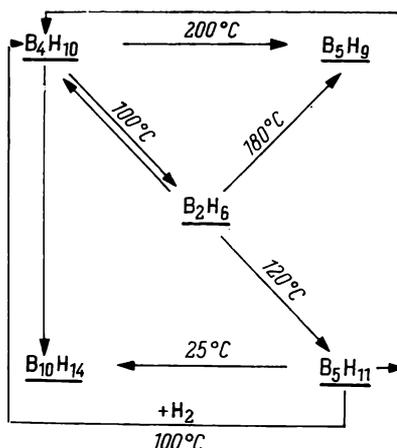


Bild D.34. Schema der Umwandlung der Borane untereinander

### 11.4. Borhalogenide

Die Bortrihalogenide ähneln in ihrem Verhalten den Siliciumhalogeniden. So hat z. B. auch  $BF_3$  einen erhöhten Bindungsgrad. Das noch freie Orbital am Bor wird für die Bindung ungenutzter Elektronenpaare der Halogen-Atome benutzt.

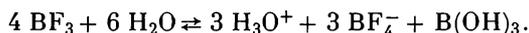
Das in den Bortrihalogeniden zur Verfügung stehende freie Orbital und die Kleinheit des Bors bestimmen ihr Reaktionsverhalten.

*Versuch I:* Flüchtigkeit und Beständigkeit von  $BF_3$  (s. auch F.2.1.2.6.7.)

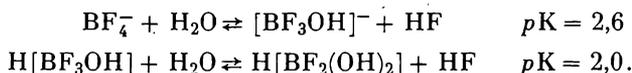
Es wird eine Mischung von  $B_2O_3$  mit  $CaF_2$  im Verhältnis 3:1 hergestellt und diese, wie im Versuch 9 S. 535, in einen Bleitiegel gegeben und mit konz.  $H_2SO_4$  angeheizt.

- Einen Teil dieser Mischung bringt man auf einen Platindraht und hält sie an den Saum der nicht leuchtenden Bunsenflamme: vorübergehende Grünfärbung.
- Der Rest der Mischung wird im Bleitiegel auf dem Sandbad bis  $200^\circ C$  erhitzt und auf das Loch im Tiegeldeckel ein angefeuchtetes schwarzes Filterpapier gebracht. Nach längerem Erhitzen: weißer Niederschlag an der unteren Seite des Papiers.

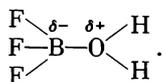
$\text{BF}_3$  ist flüchtig und gibt wie alle flüchtigen Borverbindungen eine grüne Flammenfärbung (Nachweis!). Im Wasser hydrolysiert es langsam. Die Hydrolyse verläuft anders als bei  $\text{BCl}_3$ , das sofort  $\text{B(OH)}_3$  und  $\text{HCl}$  gibt. Hydrolyse von  $\text{BF}_3$  (Vergleiche  $\text{SiF}_4$ ):



Das  $\text{BF}_4^-$ -Ion kann auf Grund der Ähnlichkeit von  $\text{F}^-$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen folgendes Gleichgewicht im wäßrigen System ausbilden:



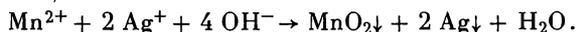
Der erste Schritt der sich einstellenden Gleichgewichtsreaktion bei der Hydrolyse ist die Addition von Wasser an der Elektronenlücke des  $\text{BF}_3$  (LEWIS-Säure):



Es existieren zwei feste „Hydrate“ des Bortrifluorids, die diese Theorie beweisen.  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - F: 10,18^\circ\text{C}$  und  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - F: 6,36^\circ\text{C}$ .

**Versuch 2:** Das Fluoroborat-Hydroxofluoroborat-Gleichgewicht

Wie im Versuch (s. E.6.3.) wird in einem Gasentwicklungsapparat Borsäuremethyl-ester hergestellt und in eine Vorlage geleitet, die mit 1 ml einer  $\text{Mn(NO}_3)_2$ - $\text{AgNO}_3$ -KF-Lösung gefüllt ist. Die Lösung stellt man sich so her: 2,9 g  $\text{Mn(NO}_3)_2$  und 1,7 g  $\text{AgNO}_3$  werden in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach dem Zusatz von ein bis zwei Tropfen 0,1 N  $\text{NaOH}$  bildet sich ein dunkler  $\text{MnO}_2$ - $\text{Ag}$ -Niederschlag, der abfiltriert wird. Die klare neutrale Lösung wird mit 3,5 g  $\text{KF}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, kurz aufgekocht und filtriert. Nach dem Einleiten des Gases können wir feststellen, daß der Ester hydrolysiert und die gebildete Borsäure mit  $\text{KF}$  nach:  $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^- + 3 \text{OH}^-$  reagiert. Die entstandenen  $\text{OH}^-$ -Ionen fällen sofort  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Ag}$  aus:



Der Niederschlag wird ebenfalls  $\text{KBF}_4$  enthalten, dieses Salz ist mit  $\text{KClO}_4$  isomorph und schwerlöslich.

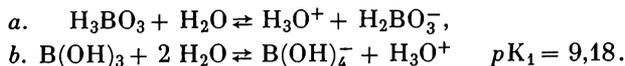
$\text{H}[\text{BF}_4]$  ist eine starke Säure. Die Komplexbildung erhöht die Säurestärke von Borverbindungen (s. unten).

## 11.5 Borsäure - Borate

Bor hat eine große Affinität zum Sauerstoff, deshalb kann man es wie Aluminium zur Darstellung von Elementen aus ihren Sauerstoffverbindungen benutzen (D.III. 2.2.1.2.).

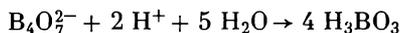
Das in  $\text{BCl}_3$  als formal dreiwertig positiv vorliegende Bor-Ion ist in wäßriger Lösung nicht stabil und reagiert nach dem schon mehrfach angegebenen Mecha-

nismus (D.II.6.5.1.1.). Es entsteht die äußerst schwache Borsäure. Für die erste Protolysestufe der Borsäure bestehen zwei Möglichkeiten der Formulierung:



Die  $pK$ -Werte für die weiteren Protolysestufen sind  $pK_2 = 12,7$ ;  $pK_3 = 13,8$ . In beiden Fällen übt  $\text{B}(\text{OH})_3$  die Funktion einer Säure aus. Im Fall *b.* ist sie zur Komplexbildung befähigt, wobei die durch Autoprotolyse des Wassers gebildeten  $\text{OH}^-$ -Ionen abgefangen werden.

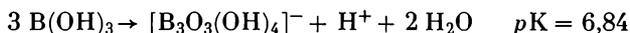
Da die Säure so schwach ist, kann sie nicht mit starken Alkalilaugen im wäßrigen System titriert werden. Dagegen kann Borax, der beim Lösen eine zweiwertige Base liefert, mit einer starken Säure nach:



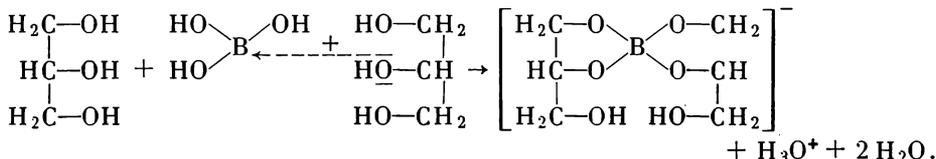
titriert werden, wobei gleichzeitig hydrolytische Spaltung der B—O-Bindung erfolgt.

Wie man am Beispiel des  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  sieht, leiten sich die Salze nicht von der in wäßriger Lösung vorliegenden Orthoborsäure, sondern von den kondensierten Polysäuren des Bors ab.

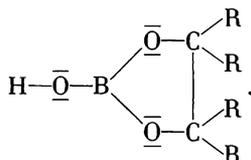
Bei höheren Konzentrationen der Borsäure steigt, wie  $pH$ -Messungen ergeben, die Acidität, was auf Bildung von Polysäuren zurückzuführen ist, z. B.:



Um die Borsäure mit einer Lauge titrieren zu können, erhöht man durch Komplexbildung mit mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) oder Mannit ( $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}-\text{OH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ) die Säurekonstante. Die Borsäure wird zu einer komplexen Alkoxyborsäure verestert, die einwertig ist ( $pK = 5$ ):



Nicht die Esterbildung führt zum Anstieg der Säurestärke, sondern die Addition des Sauerstoffs mit seinem freien Elektronenpaar an das Elektronensextett des Bor-Atoms. Wenn man nämlich je ein Mol Diol und ein Mol Borsäure zusammenbringt, so besitzt diese Verbindung keine erhöhte Säurestärke:



### Versuch 3: Komplexbildung erhöht die Säurestärke

Man stelle sich eine gesättigte Borsäure-Lösung her und bestimme mit dem Mischindikator (Methylrot-Methylenblau) den  $pH$ -Wert der Lösung. Dann gebe

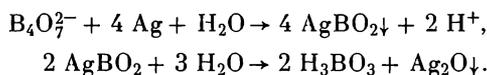
man das gleiche Volumen einer konz. neutralen Mannit-Lösung hinzu. Wird das gleiche Volumen einer neutralen konz. Lösung von Diol zugegeben, so erfolgt keine merkliche Änderung des pH-Wertes.

### 11.5.1. Fällungsreaktion - Poly- und Metaborate

Mit Schwermetallkationen fallen aus Borsäure-Lösung unlösliche Verbindungen aus, die sich nicht von der Orthoform der Borsäure ableiten, sondern von der wasserärmeren Form  $\text{HBO}_2$ . In diesen Salzen sind aber keine  $\text{BO}_2^-$ -Ionen vorhanden. Sie existieren in zwei Kristalltypen: Die orthorhombischen Kristalltypen kristallisieren mit trimeren ringartig verknüpften Einheiten (Metaborate). Im Gitter wirken noch H-Brückenbindungen, so daß das Bor die Koordinationszahl drei und vier besitzt. Die monokline Form hat eine Kettenstruktur.

#### Versuch 4: Fällung und Hydrolyse der Polyborate

Eine  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung wird mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Beim Kochen wird der Niederschlag braun, da das weiße Silberpolyborat hydrolytisch zu  $\text{H}_3\text{BO}_3$  unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  gespalten wird:



Die Polyborate erhält man auch durch Zusammenschmelzen von Salzen der Polysäuren des Bors ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) mit Metalloxiden. In der „Boraxperle“ entstehen Polyboratgläser, die für einzelne Metalle charakteristisch gefärbt sind (s. F.2.1.2.3.).

## D.III. METALLE

### D.1. Der Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen<sup>1)</sup>

Substanzen mit stark ausgeprägtem Metallcharakter kristallisieren — von einigen Ausnahmen abgesehen — in einem der drei folgenden Gittertypen (B.1.5.; D.I. 3.2.4.):

1. Kubisch-flächenzentriertes Gitter,
2. Kubisch-raumzentriertes Gitter,
3. Hexagonal dichteste Kugelpackung.

<sup>1)</sup> KLEMM, W., *Angew. Chem.* 62, 133 (1950);  
KLEMM, W., H. SPITZER und H. NIERMANN, *Angew. Chem.* 72, 985 (1960);  
KLEMM, W., und H. NIERMANN, *Angew. Chem.* 75, 508 (1963).

Ein Charakteristikum dieser Gitter ist ihre hohe Koordinationszahl, die bei 1. und 3. auf die Zahl 12, bei 2. unter Hinzurechnung der sechs zweitnächsten Nachbarn (deren Abstand um nur 15% größer ist als der zwischen den nächsten Nachbarn) auf die Zahl 14 führt.

Wesentlich niedrigere Werte erreichen die Koordinationszahlen in den Gittern einer Reihe von Elementen aus den Hauptgruppen VII bis IV:

Koordinationszahl 1: Halogene (zweiatomige Molekeln),

Koordinationszahl 2: S, Se, Te (spiralig gewundene Ketten),

Koordinationszahl 3: P<sub>(schwarz)</sub>, As, Sb, Bi (Schichtengitter),

Koordinationszahl 4: C, Si, Ge, Sn<sub>(grau)</sub>.

In diesen Fällen liegen zwischen den nächstbenachbarten Atomen lokalisierte homöopolare Bindungen vor. Demnach leuchtet es ein, daß ein Atom im Höchstfall nur soviel Nachbarn binden kann, wie es selbst Valenzelektronen zur Verfügung hat (s. Diamantgitter). Ist die Valenzelektronenzahl kleiner als vier, können jene nicht in lokalisierten Bindungen festgelegt werden. Als neues Bauprinzip erkennt man das Streben nach hoher Koordinationszahl: Metallgitter. Betrachtet man Tabelle D.28., so erkennt man, daß zwischen den Metallen mit ihrer hohen und den Halbmetallen mit niedriger Koordinationszahl deutlich eine Grenze zu ziehen ist. Interessant ist hierbei einmal das Zinn, an dessen beiden Formen (graues und weißes Zinn) der Übergang von der nichtmetallischen zu einer metallischen Struktur gut untersucht werden kann. Während das graue Zinn im reinen Diamantgitter kristallisiert (KZ = 4), läßt sich das Gitter des weißen Zinns als ein tetragonal deformiertes Diamantgitter auffassen, in dem die Koordinationszahl von 4 auf 6 erhöht ist (Annäherung an den Metallzustand!). Andererseits bleiben die  $sp^3$ -Bindungen des grauen Zinns (wenn auch stark verzerrt) bestehen (Tendenz zur gerichteten Atombindung, Nichtmetallstruktur).

Faßt man eine Reihe von Untersuchungen zum Temperaturverhalten an Halbmetallen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild (KLEMM):

1. Bei Temperaturerhöhung treten Übergänge von den nichtmetallischen zu mehr metallischen Strukturen auf.

Der Umwandlungspunkt ist identisch mit dem Schmelzpunkt (Ausnahme: Zinn).

Für eine Strukturänderung am Schmelzpunkt sprechen u. a. die großen Werte der Schmelzentropien, z. B.

Arsen: 4,7 Cl/mol,

Antimon: 5,3 Cl/mol,

Wismut: 5,1 Cl/mol.

Ebenso zeigen Antimon und Wismut im flüssigen Zustand eine höhere elektrische Leitfähigkeit als im festen Zustand.

2. Die Strukturänderungen können schon im festen Zustand vorbereitet werden, erkenntlich beispielsweise an einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (Antimon).
3. Die Strukturänderungen setzen sich vielfach auch noch oberhalb des Schmelzpunktes fort. So beobachtet man an Arsenschmelzen, daß mit steigender Temperatur der spezifische elektrische Widerstand sinkt. (fortschreitender Übergang in die metallischere Struktur).

Tabelle D.28.<sup>1)</sup>

Verteilung von metallischen und nichtmetallischen Strukturen in einem Ausschnitt des Periodensystems. Die Zahlen unter den Elementensymbolen geben Zahl und Abstand der nächsten (und übernächsten) Nachbarn im Gitter in Å an. Die Zahlen in den Kästchen zeigen das Verhältnis der Abstände

Li 8:3,04	Be 6:2,14 12:2,28	B *)	C Diam. 4:1,54 12:2,52 C Graph. 3:1,42 6:2,46	N —	O —	F —
Na 8:3,72	Mg 12:3,20	Al 12:2,86	Si 4:2,35 12:3,84	P weiß — P schwarz 2:2,17 1:2,20 2:3,68	S 2:2,04 1:3,69	Cl 1:2,02 2:3,34
Cu 12:2,56	Zn 6:2,66 6:2,91	Ga 1:2,44 2:2,71 2:2,74 2:2,80	Ge 4:2,45 12:4,00	As 3:2,51 3:3,15	Se 2:2,32 4:3,46	Br 1:2,27 2:3,30
Ag 12:2,89	Cd 6:2,97 6:3,29	In 4:3,24 8:3,37	Sn grau 4:2,81 12:4,59 Sn weiß 4:3,02 2:3,17 4:3,76	Sb 3:2,90 3:3,36	Te 2:2,87 4:3,74	J 1:2,68 2:3,55
Au 12:2,88	Hg 6:2,99 6:3,45	$\alpha$ -Tl 6:3,40 6:3,45 $\beta$ -Tl 8:3,36	Pb 12:3,50	Bi 3:3,11 3:3,55	Po 6:3,29 12:4,64	

<sup>1)</sup> Entnommen aus: KLEMM, W., H. SPITZER und H. NIERMANN, Angew. Chem. 72, 985 (1960).

\* Bor wird mit Vorbehalt zu den nichtmetallischen Substanzen gerechnet (vgl.<sup>1)</sup>).

Vergleicht man den Atombau der metallischen Elemente, so kann man folgendes sagen:

Ein Metallgitter wird von der dritten Periode ab stets dann gebildet, wenn die Atome in dem jeweils äußeren *s*- und *p*-Zustand ein, zwei oder drei Elektronen

enthalten. Hieraus erklärt sich auch die große Zahl der metallischen Elementverbindungen. Bei vier und fünf Elektronen im äußeren  $s$ - und  $p$ -Niveau können mit steigender Atommasse Gitter mit zunehmend metallischeren Eigenschaften auftreten (s. Zinn  $\rightarrow$  Blei (kubisch-flächenzentriertes Gitter!)).

### 1.1. Zur Elektronentheorie der Übergangsmetalle

Das Charakteristikum der Übergangsmetall-Atome ist die Existenz innerer nicht abgeschlossener Elektronenzustände. Die physikalische Ursache hierfür ist die Tatsache, daß die Energie eines Elektrons nicht nur entscheidend von der Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängt. Folglich können die Zustände  $(n + 1)s$  und  $(n + 1)p$  energetisch günstiger sein als  $nd$ - bzw.  $nf$ -Zustände. Nun ist es aber nicht ausschließlich so, daß alle Übergangselemente im Grundzustand des freien Atoms jeweils zwei Elektronen im äußersten  $s$ -Zustand aufweisen. Es können eins bzw. beim Palladium sogar beide in das  $d$ -Niveau zurückgenommen werden. Man beobachtet eine „Konkurrenz“ zwischen den jeweiligen  $d$ - und  $s$ -Zuständen, wobei in der fünften Periode der  $d$ -Elektronenzustand begünstigter ist als in der vierten und sechsten Periode. Diese Übergänge erklären sich aus den geringen energetischen Unterschieden zwischen den einzelnen Zuständen. So bedarf es beim Palladium-Atom nur einer Energie von 0,81 eV für den Übergang  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ .

Die Besonderheiten in der Elektronenstruktur der isolierten Übergangsmetallatome sind auch für das komplexe Verhalten der festen (bzw. flüssigen) Phase entscheidend. Selbstverständlich werden sich beim Übergang vom freien Atom zur festen Phase eine Reihe von Eigenschaften merklich ändern, da nun als Folge des integralen Einflusses der Gitternachbarn die Quantenzustände ehemaliger  $d$ -„Schalen“ verändert werden (Kollektivierung der Elektronen). Beispiele für die tiefgreifenden Veränderungen sind die Nichtganzzahligkeit der atomaren magnetischen Momente, der Unterschied ihrer Werte von den Momenten der isolierten Atome im Falle ferro- und antiferromagnetischer  $d$ -Metalle (Fe, Co, Ni, Cr, Mn) sowie die anomal großen Werte der spezifischen Wärme der Elektronen bei den  $d$ -Metallen. Erfolgt andererseits — wie im Fall der Lanthanide — die Abschirmung tieferliegender Elektronenzustände ( $4f$ ) durch Elektronen auf höheren Energiestufen ( $5s^2 5p^6$ ), so beobachtet man vielfach „ungestörtes Verhalten“. Beispielsweise verhalten sich die Ionen der Lanthanide in der Oxydationsstufe +3 auch im Kristall wie freie Ionen.

Neben dem Studium magnetischer Eigenschaften liefern eine Reihe weiterer Untersuchungen wichtige Informationen über Einzelheiten in der Elektronenstruktur der Übergangsmetalle:

1. Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme der Elektronen.
2. Röntgenemissions- und Röntgenabsorptionsspektren.
3. Röntgenographische und neutronographische Strukturuntersuchungen.
4. Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Da selbst allgemeine qualitative Ausführungen über die Elektronenstruktur der Kristalle, die Atome der Übergangselemente enthalten, den Rahmen dieses Buches sprengen würden, sei auf Spezialliteratur verwiesen<sup>1)</sup> (s. auch [17]).

<sup>1)</sup> VONSOVSKIJ, S. V., und Ju. A. IZJUMOV, Fortschr. der Physik 12, 1–137 (1964).

## D.2. Die Darstellungsmethoden der Metalle

### 2.1. Einführung

Der Metaldarstellung liegen, wenn einmal von speziellen Fällen abgesehen wird, nur wenige Grundtypen chemischer und physikalischer Prozesse zugrunde [11 b]. Da die Erzielung bestimmter, wohldefinierter Eigenschaften durch vielfältige Verunreinigungen empfindlich beeinflußt wird, muß man die Verfahrensschritte der Reinigung ebenfalls zu den Darstellungsmethoden der Metalle zählen. Hierbei wird man nicht immer auf eine bestimmte „Grenzeinheit“ schlechthin Wert legen. Für die Belange der Halbleitertechnik, des Reaktorbaus usw. ist vielmehr die Abwesenheit bestimmter Stoffe von großer Wichtigkeit („Zweckreinheit“). So hat man beispielsweise bei der Germaniumgewinnung (für Halbleitierzwecke) auf die Abreicherung der Elemente zu achten, die eine Donator- bzw. Acceptorwirkung (B.6.6.3.) ausüben; die (metallischen) Kühlmittel eines Atomreaktors, die Umhüllungsmaterialien des Kernbrennstoffs, der Reaktorgraphit usw. wiederum müssen frei von Elementen sein, die einen hohen Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen besitzen („Nuklearreinheit“) usw. Es hat sich gezeigt, daß auch Störungen des Gitterbaus (z. B. Gitterversetzungen) vielfach Effekte hervorrufen, die einem bestimmten chemischen Störstellengehalt äquivalent sind („physikalische Verunreinigungen“; s. auch D.I.3.3.).

Wenngleich keine scharfe Grenze zwischen den „chemischen“ und „physikalischen“ Verfahren der Metaldarstellung zu ziehen ist, dienen die ersteren doch mehr der Gewinnung der Metalle aus ihren Verbindungen, während die zweite Gruppe bevorzugt die Reinigungsoperationen umfaßt<sup>1)</sup>.

### 2.2. Spezieller Teil

#### 2.2.1. Darstellung der Metalle

Zur Darstellung der Metalle aus ihren Verbindungen haben im wesentlichen folgende Methoden praktische Bedeutung (vgl. Kap. E.):

Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff oder Wasserstoff;

Reduktion der Oxide mit Metallen (Metallothermie);

Reduktion von Halogeniden und Sulfiden mit Wasserstoff oder Metallen;

Thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen (z. B. Halogenide und Carbonyle);

Elektrochemische Verfahren.

Die drei letztgenannten Verfahren finden auch bei der Reinstdarstellung von Metallen Anwendung<sup>1)</sup>.

---

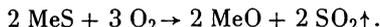
<sup>1)</sup> Reinststoffe in Wissenschaft und Technik, Akademie-Verlag, Berlin 1963 (Internationales Symposium 30. 11. bis 2. 12. 1961, Dresden).

Tagungsbericht, 2. Internationales Symposium 28. 9. bis 2. 10. 1965, Dresden, „Reinststoffe in Wissenschaft und Technik“, in: Reinststoffprobleme, Bd. I bis III, hrsg. v. E. REXER, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

Neben den oxidischen Erzen sind vielfach die sulfidischen Metallvorkommen von Wichtigkeit. Daneben seien Carbonate, Phosphate, Wolframate, Molybdate sowie — speziell im Fall der Alkali- und Erdalkalimetalle — deren Salzlagerstätten (hauptsächlich Chloride) erwähnt.

### 2.2.1.1. Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff oder Wasserstoff

Die sulfidischen Erze röstet man zweckmäßigerweise vor ihrer Reduktion sorgfältig ab, da Schwefel in fast allen Fällen die metallurgischen Eigenschaften der Metalle äußerst ungünstig beeinflusst:

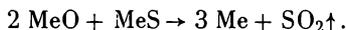


Anschließend wird das Oxid durch Kohlenstoff bei höheren Temperaturen reduziert:



Aus der Temperaturfunktion der Bildungsenthalpie (C.II. 3.1.) der betreffenden Metalloxide bzw. des Kohlenmonoxids ergibt sich der Temperaturbereich, in dem die Reduktion möglich ist. Entsprechendes gilt sinngemäß für die Reduktion der Oxide mit Wasserstoff (s. z. B. Germanium-, Molybdän- und Wolframdarstellung) bzw. mit Metallen.

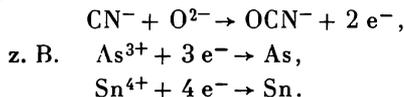
In manchen Fällen wird das Sulfid nur teilweise abgeröstet. Anschließend erhitzt man das Oxid-Sulfid-Gemisch unter Luftabschluß (Röstreaktionsarbeit):



#### *Versuch 1:*

Man mische — entsprechend der angegebenen Reaktionsgleichung — sehr innig wenige Gramm PbO und PbS in äquivalenter Menge und gebe dieses Gemisch in einen kleinen Tiegel, dessen Boden mit einer Schicht von gleichen Teilen (wasserfreiem) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Flußmittel) bedeckt ist. Ebenso wird das Oxid-Sulfid-Gemisch mit Flußmittel abgedeckt. Dann erhitzt man vor einem Gebläse etwa 45 Minuten auf dunkle Rotglut (Abzug!). Es empfiehlt sich, während der Reaktion öfter umzurühren und weiteres Flußmittel zuzusetzen. Man läßt abkühlen, zerschlägt den Tiegel und laugt mit Wasser aus.

Für Reduktionszwecke im Laboratorium eignen sich gut die Alkalicyanide (s. auch D.I. 4.5.2.3.):



#### *Versuch 2:*

Man erhitze in einem trockenen Glühröhrchen ein inniges Gemisch von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCN und wasserfreier Soda. Das gebildete Arsen verdampft und schlägt sich als Metallspiegel an den kalten Teilen des Röhrchens nieder.

### 2.2.1.2. Reduktion der Oxide mit Metallen (Metallothermie)

Für die Verfahren der Metallothermie (vgl. Tab. E.3.) sind in erster Linie die Metalle als Reduktionsmittel geeignet, deren Oxide selbst bei hohen Temperaturen

genügend große Werte der Bildungsenthalpie besitzen. Die gebräuchlichsten Reduktionsmittel sind Magnesium, Aluminium und Calcium. Calcium behält selbst bis zu höchsten Temperaturen seine Reduktionswirkung, so daß es praktisch alle Metalloxide reduzieren kann.

*Versuch 3:*

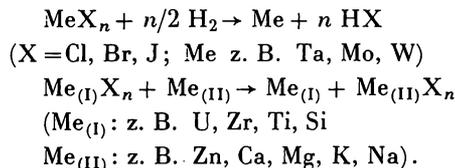
Analog den Vorschriften des „Präparativen Teils“ führe man eine aluminothermische Reaktion durch (E.1.1.3.2.)!

*Aufgaben:*

1. Auf welche Elemente erstreckt sich die Abreicherung bei der Darstellung von „halbleiterreinem“ Germanium und Silicium?
2. Weshalb ist die weitestgehende Entfernung von — beispielsweise — Bor, Cadmium, Mangan und Kobalt aus dem Reaktorgraphit wichtiger als die der Elemente Natrium, Magnesium, Aluminium und Zinn?
3. Was versteht man unter einem „Einkristall“?
4. Erläutere anhand des Boudouard-Gleichgewichts das bevorzugte Auftreten von CO bzw. CO<sub>2</sub> (als Oxydationsprodukte) bei der Reduktion der Metalloxide mit Kohlenstoff!
5. Wodurch wird die noch breitere Anwendung des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel eingeschränkt? (s. z. B. Molybdän- und Wolframgewinnung!)
6. Für die Reduktion des Germanium(IV)-oxids mit Wasserstoff nach  $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$  folgt ein  $\Delta G^0$ -Wert von +16 kcal/mol. Wie kann eine vollständige Reduktion erreicht werden?
7. In welchen Fällen ist eine Anwendung metallischer Reduktionsmittel nicht möglich, auch wenn die Größe der Bildungsenthalpien eine Reduktion erlaubt?

### 2.2.1.3. Reduktion von Halogeniden und Sulfiden mit Wasserstoff oder Metallen

Auch Metallhalogenide können vielfach durch Wasserstoff oder Metalle reduziert werden:



Die Reduktion von Metallsulfiden mit unedleren Metallen findet in der Praxis nur begrenzt Anwendung („Niederschlagsarbeit“):



*Versuch 4:*

Man erhitze — entsprechend der Reaktionsgleichung — äquivalente Mengen an HgS und möglichst oxidfreiem Eisenpulver in einem schwer schmelzbaren Reagenzglas; dessen oberen Teil kühle man mit einem feuchten Tuch. Das abdestillierende Quecksilber schlägt sich zu einem Teil an der gekühlten Wandung nieder. Es muß unbedingt unter dem Abzug gearbeitet werden, da Quecksilberdämpfe sehr giftig sind!

**2.2.1.4. Thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen**

Eine weitere Methode der „trockenen“ Metalldarstellung ist die Reduktion durch thermische Zersetzung geeigneter Verbindungen. Vielfach handelt es sich hierbei um Halogenide, und dabei speziell um Jodide (*warum?*):



Wenn das Verfahren kontinuierlich geführt wird (Synthese und Zersetzung laufen in einem geschlossenen Gefäß getrennt ab), ist eine Reinigung des Metalls über die Gasphase möglich (Verfahren nach VAN ARKEL-DE BOER). Bei diesem Prozeß handelt es sich um eine „chemische Transportreaktion“ [11a].

Über das „Carbonylverfahren“ zur Darstellung reiner Metalle orientiere man sich in Kapitel E.1.3. sowie anhand von Spezialliteratur.

*Aufgaben:*

1. Definiere das Wesen chemischer Transportreaktionen!
2. Was versteht man unter dem „Mitführungskoeffizienten“ bei derartigen Reaktionen?
3. Welche Möglichkeiten bestehen für den Transport des Sauerstoffs über die Gasphase?
4. Wie löst das KROLL-Verfahren die Trennung des Titans (Zirkoniums) von überschüssigem Magnesium und gebildetem Magnesiumchlorid?

**2.2.1.5. Elektrochemische Verfahren**

Die elektrochemischen Verfahren werden wie folgt unterteilt: einfache Elektrolyse (aus wäßrigen sowie nichtwäßrigen Elektrolyten); Schmelzflußelektrolyse und Amalgamelektrolyse (Phasentauschreaktionen); s. auch E.1.2.

**2.2.1.5.1. Einfache Elektrolyse**

Die Ausfällung („Zementation“) eines edleren Metalls aus der Lösung seiner Salze durch ein unedleres Metall liefert das Verständnis für den elektrochemischen Prozeß als den einer Redoxreaktion (D.I. 4.5.1.5.).

Es sei auf die bei den einzelnen Metallen beschriebenen Versuche verwiesen.

*Frage:*

Wie reinigt man zweckmäßigerweise eine Metallsalzlösung von Metallverunreinigungen, die edler als die Hauptkomponente sind?

*Versuch 5:*

Analog der Aufgabenstellung des „Präparativen Teils“ führe man eine einfache Elektrolyse durch (E.1.2.1.)!

Wenngleich die einfache Elektrolyse in der überwiegenden Zahl der Fälle in wäßrigen Lösungen durchgeführt wird, sind andererseits für die Gewinnung einzelner Metalle auch Verfahren für das Arbeiten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (z. B. Pyridin, flüssiges Ammoniak) entwickelt worden.

**2.2.1.5.2. Schmelzflußelektrolyse**

Die Gewinnung einer Reihe von Metallen erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse. Das ist beispielsweise nicht nur beim Natrium, Magnesium und Aluminium der

Fall; auch für die „Seltenen Metalle“ Beryllium, Niob, Tantal, Uran, Thorium usw. sind derartige Verfahren ausgearbeitet worden.

*Versuch 6:*

Darstellung von Lithium als Beispiel einer Schmelzflußelektrolyse Man führe diesen Versuch nach der im „Präparativen Teil“ angegebenen Vorschrift durch (E.1.2.2.)!

### 2.2.1.5.3. Amalgamelektrolyse

Zu den amalgammetallurgischen Verfahren gehören u. a. die „Phasentauschreaktionen“ sowie die Amalgamelektrolyse. Das Wesen des „Phasentausches“ erinnert stark an die Zementationsreaktionen in wäßrigen Lösungen:

Kommt das Amalgam eines unedleren Metalls mit der wäßrigen Lösung eines edleren Metalls in Berührung, so geht das unedle Metall in Lösung, während ein äquivalenter Teil des edleren Metalls in das Amalgam übertritt („Phasentausch“). Man führe den Beweis für diese Behauptung! (Vgl. Lehrbücher der Elektrochemie!)

*Frage:*

Wie kann durch Phasentausch eine Konzentrierung verdünnter Metallsalzlösungen erreicht werden?

Die Anwendung der Amalgamelektrolyse beruht sowohl auf der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Quecksilber (s. z. B. Darstellung chloridfreier Natronlauge) als auch auf der Ausnutzung des „Phasentausches“. Im letzteren Fall werden an der Katode neben dem betreffenden Metall nur noch die edleren abgeschieden; die unedleren Metalle würden durch „Phasentausch“ sofort in Lösung gehen. Bei anodischer Schaltung gehen nur die unedleren Bestandteile in Lösung, während die edleren im Amalgam verbleiben („Sperrelektrolyse“).

*Aufgaben:*

1. Erläutere anhand der NERNSTschen Gleichung die Bedingungen für das Amalgamverfahren zur Darstellung (chloridfreier) Natronlauge!
2. Skizziere die Darstellung von reinstem Indium auf Grund eines gekoppelten Katoden-Anoden-Prozesses nach dem Amalgamverfahren!

## 2.2.2. Reinigungsoperationen

Die elektrochemischen Methoden vermitteln den Übergang zu den Verfahren, die speziell eine Reinigung der Metalle bzw. geeigneter Verbindungen anstreben. Auch hier handelt es sich — von speziellen Fällen einmal abgesehen — nur um eine kleine Anzahl von Verfahren.

Bei der Lösung einer komplexen Aufgabe geht es hierbei, ebenso wie bei den direkten Gewinnungsverfahren, vielfach weniger um die Ausarbeitung neuartiger Prinzipien, als vielmehr um die günstigste Kombination einzelner Methoden zu einem Standardverfahren. Bei den „physikalischen“ Verfahren handelt es sich hauptsächlich um folgende Methoden:

A. *Ausnutzung der unterschiedlichen Flüchtigkeit der einzelnen Metalle zu ihrer Trennung:*

1. Fraktionierte Destillation;
2. Ausdampfen metallischer Verunreinigungen aus einer Matrix (s. a. Elektronenstrahl-Schmelzverfahren bei hochschmelzenden Metallen).

*Frage:*

Welche Vor- bzw. Nachteile bietet das Schwebeschmelzverfahren?

B. *Verteilung von Stoffen auf mehrere (hauptsächlich zwei) Phasen.*

Zu dieser Methode gehören das Zonenschmelzverfahren und die Lösungsmittelextraktion (Flüssig-Flüssig-Extraktion; s. auch G.I. 4.5.).

*Aufgabe und Fragen:*

1. Diskutiere die Vorgänge beim Zonenschmelzen anhand der Zustandsdiagramme entsprechender Zweistoffsysteme (C.II.9.1.3.2.)!
2. Wie ist der „Verteilungskoeffizient“ definiert?
3. Welche Vorteile bietet das tiegellose Zonenschmelzverfahren?
4. Wie kann beispielsweise bei Germanium die Abreicherung durch Zonenschmelzen verfolgt werden, ohne daß der Probestab zerstört wird?
5. Ist eine Trennung von Wasserstoff und Deuterium durch Zonenschmelzen denkbar? Wie sind vermutlich die Trenneffekte bei den Nukliden höherer Elemente?

C. *Ionenaustauschverfahren*

Hierzu vergleiche man die Ausführungen in Kapitel G.I. 4.7.

D. *Trennung einzelner Metallverbindungen auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit (fraktionierte Kristallisation)*

Da diese Methode — speziell bei geringen Löslichkeitsunterschieden — sehr aufwendig ist, hat sie vielfach ihre Bedeutung verloren. So wird beispielsweise die Trennung der Seltenerdmetalle sowie die der Elemente Niob-Tantal bzw. Zirkonium-Hafnium<sup>1)</sup> wesentlich wirkungsvoller mittels der Flüssig-Flüssig-Extraktion bzw. des Ionenaustausches durchgeführt.

*Fragen:*

1. Welche Gesetzmäßigkeit liegt der Lösungsmittelextraktion zugrunde?
2. Welche Anforderungen müssen von einem geeigneten Lösungsmittel erfüllt sein?

## 2.3. Die Bedeutung der Seltenen Metalle und ihrer Legierungen

Als Folge eines echten Wechselverhältnisses zwischen naturwissenschaftlicher Erkenntnis und Bedarfsforschung im weitesten Sinne verwendet die Technik in zunehmendem Maße eine Reihe von Metallen, die bis vor wenigen Jahren vielfach nur „akademisches“ Interesse beanspruchten (Bild D.35.).

<sup>1)</sup> FISCHER, W., et al., *Angew. Chem.* 78, 19 (1966).

Perioden	Hauptgruppen		Nebengruppen																Hauptgruppen					
1	1H																			2He				
2	3Li	4Be																	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
3	11Na	12Mg																	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b				7b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a					
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr						
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53J	54Xe						
6	55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu							
7	87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lw							

58-71 Lanthanide

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

90-103 Actinide

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lw
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Bild D.35. Periodensystem der Elemente (die „Seltene Metalle“ sind schraffiert gekennzeichnet)

Die Übersicht zeigt, daß der Begriff des „Seltene Metalls“ nicht nur wörtlich zu fassen ist. Auch Metalle, deren Anteil an der Erdkruste ziemlich groß ist, von denen aber keine eigenen Erzlagerstätten bekannt sind, zählen zu dieser Gruppe. Ebenso gehören hierzu die Metalle, deren Umwandlung in die elementare Form schwierig ist und deren physikalische und chemische Eigenschaften einen weitgehenden Gebrauch vielfach sehr erschweren.

Wenn auch die Einsatzmöglichkeiten der Seltene Metalle und ihrer Legierungen äußerst vielfältig sind, können jedoch einige Hauptverwendungszwecke besonders hervorgehoben werden.

So bedient sich die Kerntechnik beispielsweise einer ganzen Reihe von Elementen. Hier werden u. a. Beryllium, Niob und Zirkonium in geeigneten Reaktortypen als Umhüllungsmaterialien des Kernbrennstoffs eingesetzt, da sich erstere durch kleine Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen, hohe Festigkeitswerte bei den Betriebstemperaturen, gute Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit usw. auszeichnen. Gallium und Lithium sind wiederum als Kühlmittel vorgeschlagen worden, letzteres, wenn es an  ${}^6_3\text{Li}$  stark angereichert ist (*warum?*). Wegen ihrer hohen Neutronenabsorption können andererseits u. a. Hafnium, Indium und Europium in den Kontrollstäben verwendet werden usw.

Groß ist die Zahl der Metalle, auf die bei der Stahlproduktion zurückgegriffen wird. Neben den reinen Legierungskomponenten (z. B. Mo, V, W, Y) werden eine

Reihe von Seltenen Metallen u. a. auch als Desoxydationsmittel gebraucht (z. B. Seltenerdmetalle, Silicium).

Mit den Erfordernissen einer modernen Luftfahrtindustrie sowie des Welt- raumfluges kam die Forderung nach Hochtemperaturwerkstoffen. Hier wurden u. a. Metalle wie Beryllium, Niob, Molybdän, Rhenium, Tantal, Titan und Wolfram sowie Legierungen auf der Basis dieser Metalle zur Grundlage einer intensiven Forschung und Anwendung.

Als weiterer Verbraucher der Seltenen Metalle muß die Halbleiterindustrie erwähnt werden, die sich neben den schon „klassischen“ Halbleitermaterialien Silicium und Germanium u. a. auch des Galliums und Indiums bedient.

Die Fortschritte auf den Gebieten der elektrotechnischen Industrie sowie der Rundfunk- und Röhrenindustrie sind wiederum nicht ohne Anwendung solcher Metalle wie Molybdän, Rhenium, Platinmetalle, Selen, Cäsium usw. denkbar. Teilweise eng mit der Röhrenindustrie gekoppelt sind auch die Fortschritte auf dem Gebiet der Hochvakuumtechnik. Hier werden u. a. Cäsium, Niob, Tantal, Thorium und Zirkonium als ausgezeichnete Gettermaterialien verwendet. Denken wir schließlich auch an die vielen Anwendungsmöglichkeiten zahlreicher Legie- rungen der Nichteisen-Metalle (NE-Metalle) und an den Einsatz vieler Radio- nuklide der Seltenen Metalle in der Werkstoffprüfung, als Neutronenquellen, in der Medizin usw.!

Die hier gegebene Übersicht vermittelt lediglich einen kleinen Ausschnitt aus den Hauptverwendungsgebieten der Seltenen Metalle. Wegen der großen Bedeutung gerade dieser Elemente ist es für eine Orientierung unbedingt erforderlich, auf weiterführende Werke zurückzugreifen (s. z. B. [11 b] und Fußnote<sup>1</sup>) auf Seite 552).

### D.3. Gallium, Indium und Thallium

Gallium, Indium und Thallium gehören der dritten Hauptgruppe des PSE an (vgl. auch D.II. 11., D.III. 8.). Entsprechend der Gruppennummer betätigen sie in ihren Verbindungen die Oxydationsstufe +3. Die Bevorzugung niedrigerer Oxydations- stufen mit steigender Ordnungszahl (Zunahme der Stabilität der  $s^2$ -Elektronen- zustände) zeigt sich an der leichten Reduzierbarkeit der Indium(III)-Verbin- dungen zum Metall sowie an der Beständigkeit der Thallium(I)-Verbindungen. Letztere sind beständiger als Thallium(III)-Verbindungen. Gallium und Indium schließen sich in ihren Reaktionen vielfach dem Aluminium an<sup>1</sup>). So lösen sich ihre Hydroxide bei höheren pH-Werten zu mehrkernigen Hydroxokomplexen auf (Versuch 1), wie überhaupt die hydratisierten  $Me^{3+}$ -Ionen dieser Gruppe ( $Me^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}$ ) mittelstarke Säuren sind. Beispielsweise erfolgt auch bei den Gallium(III)- und Indium(III)-Verbindungen in wäßriger Lösung leicht „protolytische Spaltung“ (Versuch 2). Gallium und Indium (in der Oxydations-

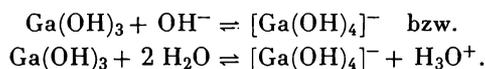
<sup>1</sup>) Da sich beim Übergang Aluminium—Gallium die Elemente der ersten Übergangsperiode mit eingeschoben haben, kann man nicht immer eine geschlossene Übereinstimmung in den Abstufungen der physikalischen — und z. T. auch der chemischen — Eigenschaften erwarten.

stufe +3) bilden ebenfalls Alaune. Aber auch mit ihren jeweils linken Nachbarn im PSE (Zink bzw. Cadmium) zeigen Gallium und Indium in ihren Reaktionen gewisse Gemeinsamkeiten. Thallium ähnelt in seinen Reaktionen einmal den Alkalimetallen ( $\text{TlOH}$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$  sind leicht löslich, ihre wäßrigen Lösungen reagieren stark alkalisch) und zum anderen dem Silber (Schwerlöslichkeit einiger Halogenide (Versuch 3) und des Thallium(I)-sulfids — Versuch 2).

Zu den Versuchen verwende man Lösungen von  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{In}[\text{NO}_3]_3$  bzw.  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{TlNO}_3$ ! Achtung! Thalliumverbindungen sind giftig!

#### Versuch 1:

Bei tropfenweisem Zusatz von Alkalihydroxiden fallen ab  $\text{pH} = 3,5^1$   $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_L = 35 - 36,5$ ) und ab  $\text{pH} = 3,4$   $\text{In}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_L$  rd. 34) als weiße Niederschläge aus, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind ( $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ab  $\text{pH} = 9,7 - 13$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$  ab  $\text{pH} = 14$ ). Stark vereinfacht (*wieso?*, D.I. 4.4.2.2.):



Bei Gegenwart von Weinsäure erfolgt keine Fällung (?).

#### Frage:

Warum wird Gallium in Bauxiten durch Aluminium getarnt?

#### Versuch 2:

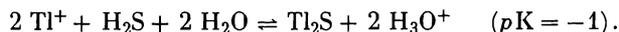
Aus einer ammoniakalischen Galliumsalzlösung wird mit  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Ga}(\text{OH})_3$  gefällt:



#### Frage:

Inwiefern handelt es sich hierbei um eine „protolytische Fällung“? Vgl. auch bei Aluminium (D.III. 8.), Chrom (D.III. 12.1.) und Eisen (D.III. 14.2.1.)!

Aus den essigsäuren Lösungen von Indium(III)- und Thallium(I)-Verbindungen fallen mit  $\text{H}_2\text{S}$  gelbes  $\text{In}_2\text{S}_3$  bzw. schwarzes  $\text{Tl}_2\text{S}$  ( $\text{pK}_L = 22$ ). Beide Sulfide sind in verdünnten Säuren leicht löslich:



#### Versuch 3:

Die Thallium(I)-Salzlösung versetze man mit den Lösungen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  bzw.  $\text{NaJ}$ .

Die schwerlöslichen Halogenide ähneln stark denen des Silbers (D.III. 16.1.3.; vgl. auch D.II. 3.3.!):



$\text{NH}_3$  löst  $\text{TlCl}$  nicht auf, da das  $\text{Tl(I)}$ -Ion in wäßriger Lösung keine Amminkomplexe bildet.

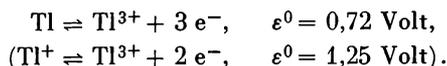
<sup>1)</sup> Derartige Angaben beziehen sich stets auf die Fällung aus 0,01 M Lösungen der betreffenden Salze.

*Frage:*

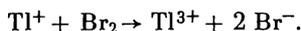
Woher rührt die gelbe Farbe beim Thallium(I)-jodid?

*Versuch 4:*

Starke Oxydationsmittel überführen Thallium in die Oxydationsstufe +3:



So löst sich  $\text{TlCl}$  in konz.  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{Tl(III)}$ -Ionen. Ebenso kann man Thallium(I)-Salze beispielsweise mit Brom oxydieren:

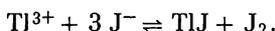


Aus einer derartigen Lösung (Bromüberschuß verkochen!) fällt mit Alkalihydroxid (ab  $\text{pH} = 0,3!$ ) braunschwarzes  $\text{Tl(OH)}_3$  ( $\text{p}K_L$  rd. 43).

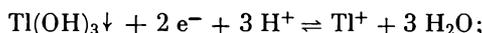
*Frage:*

Warum ist  $\text{Tl(OH)}_3$  schon bei wesentlich kleineren  $\text{pH}$ -Werten fällbar als  $\text{Ga(OH)}_3$  und  $\text{In(OH)}_3$ ?

Thallium(III)-Salze wirken oxydierend (s. auch D.II. 3.3.1.):



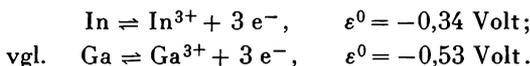
Die Gleichung  $\text{Tl}^{3+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$  gilt nur für stark saure Lösungen (bis  $\text{pH} = 0,3$  in  $10^{-2}$  M Lösung). Bei einem  $\text{pH}$ -Wert größer als 0,3 fällt Thallium(III)-hydroxid aus. Es gilt jetzt:



demnach folgt:

$$\varepsilon = 1,25 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{10^{-43}}{a_{\text{OH}^-}^3} \cdot \frac{1}{a_{\text{Tl}^+}} = 1,25 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{a_{\text{Tl}^+}} - 0,09 \text{ pH}.$$

Die Zunahme der größeren Beständigkeit niederer Oxydationsstufen mit steigender Ordnungszahl (*warum?*) zeigt sich z. B. auch an der Reduktion von Indium(III)-Ionen in stark salzsaurer Lösung mit Zink zum Metall. Man führe den Versuch durch!



Ebenso reduzieren Zink, Aluminium und Magnesium Thalliumsalze zum Metall.

*Frage:*

Kennt man von Gallium und Indium Verbindungen der Oxydationsstufe +2?

*Versuch 5:* Spektralanalytischer Nachweis (F.2.1.2.2.; s. auch G.III. 1.)

Leichtflüchtige Gallium- und Indiumverbindungen färben die Bunsenbrennerflamme violett ( $\text{Ga}$ :  $\lambda = 417,2$  nm (403,3 nm);  $\text{In}$ : 451,1 nm), Thalliumverbindungen grün. Für Thallium beobachtet man bei  $\lambda = 535,1$  nm eine intensiv grüne Linie.

## D.4. Germanium, Zinn und Blei

Diese Elemente gehören der vierten Hauptgruppe des PSE an (s. auch D.II. 9.) Die Fähigkeit, in der der Gruppennummer entsprechenden Oxydationsstufe aufzutreten, nimmt auch hier mit steigender Ordnungszahl ab. Während beim Germanium, das sich in einer Reihe von Reaktionen sowohl dem Silicium als auch dem Zinn anschließt, die Oxydationsstufe +4 am beständigsten ist, sind andererseits Zinn(II)-Verbindungen leicht zugänglich. Ihr leichter Übergang in die Oxydationsstufe +4 macht sie zu starken Reduktionsmitteln. Vom Blei schließlich sind Verbindungen der Oxydationsstufe +2 am beständigsten, so daß Blei(IV)-Verbindungen starke Oxydationsmittel sind. In den Hydriden vom Typ  $\text{MeH}_4$  (Me = Ge, Sn, Pb) erreichen die Elemente die Oxydationsstufe -4.

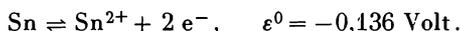
### Aufgabe:

Man erörtere die Abstufungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Elementgruppe! Hierbei vergleiche man auch die für den Übergang  $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{\text{II}}$  bzw.  $\text{Me}^{\text{II}} \rightarrow \text{Me}^{\text{IV}}$  erforderlichen Ionisierungsenergien!

Den Übergang in die verschiedenen Oxydationsstufen zeigt der erste Versuch.

### Versuch 1:

1.1. Man behandle etwas Zinn mit verdünnter Salzsäure:

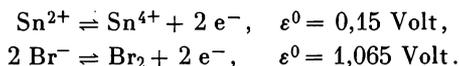


Die Lösung gebe man tropfenweise(!) zu einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung: Reduktion des Quecksilber(II)-Ions (D.III. 16.2.1.).

### Fragen:

1. Warum sind Zinn(II)-Salze in salzsaurer Lösung bessere Reduktionsmittel als in schwefelsaurer Lösung?
2. Welche Ionen enthält eine Lösung von  $\text{GeCl}_4$  in konz.  $\text{HCl}$ ?

1.2. Obige Zinn(II)-chlorid-Lösung versetze man tropfenweise mit Bromwasser. Es tritt Entfärbung ein:



Man gebe nur soviel Bromwasser hinzu, bis eine schwache Gelbfärbung gerade erkennbar ist.

### Frage:

Was ist Cassiuscher Goldpurpur?

1.3. In die so vorbereitete Lösung halte man einen blanken Eisennagel. Zinn der Oxydationsstufe +4 wird langsam zum Zinn(II)-Ion reduziert, was man schließlich an der Reduktionswirkung der Lösung erkennen kann (s. Versuch 1.1.).

Desgleichen reduziere man die Zinn(II)- und Zinn(IV)-Salzlösung mit Zink! Das gleiche führe man mit einer  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung durch!

*Aufgaben:*

1. Erkläre das unterschiedliche Verhalten von Eisen und Zink bei der Reduktion von Zinn(IV)-Ionen!
2. Wie verhalten sich Germaniumverbindungen in (schwefel-) saurer Lösung gegenüber Magnesium, Aluminium und Zink?

1.4. Man löse etwas Zinn bzw. Blei in konz. Salpetersäure. Es bilden sich  $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$  (zur Orientierung diene  $pK_L$  für „ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ “: rd. 56) bzw.  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ .

1.5. Eine  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung versetze man mit Bromwasser: Abscheidung von schwarzem  $\text{PbO}_2$  (*warum?*).

1.6. Etwas  $\text{SnO}_2$  (Zinnstein) sowie  $\text{PbO}_2$  behandle man mit  $\text{HCl}$ .  $\text{PbO}_2$  ist ein starkes Oxydationsmittel:



Wegen ihrer hohen Ladung und der relativ kleinen Ionenradien sind die hydratisierten Zinn(IV)- und Blei(IV)-Ionen starke Säuren. Sie bilden daher sehr leicht Oxokomplexe, die schließlich in schwerlösliches  $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$  (ab  $\text{pH} = 0,5$ ) bzw.  $\text{PbO}_2$  („ $\text{Pb}(\text{OH})_4$ “ ab  $\text{pH} < 0$ ) übergehen. Siehe Versuch 1.5. und 1.7.

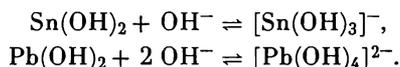
*Frage:*

Von welcher Verbindung leitet sich Mennige ab?

1.7. Man erhitze die nach Versuch 1.2. dargestellte Zinn(IV)-Salzlösung längere Zeit und setze gegebenenfalls etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hinzu (*warum?*).

*Versuch 2:*

Man versetze eine Zinn(II)- und Blei(II)-Salzlösung tropfenweise mit  $\text{NaOH}$ . Die weißen Niederschläge von  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ( $pK_L = 25,8 - 26,5$ ; ab  $\text{pH} = 1,5$ ) und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ( $pK_L = 14,4 - 15,1$ ; ab  $\text{pH} = 7,2$ ) lösen sich — beide ab  $\text{pH} = 13$  — im Überschuß von  $\text{NaOH}$  auf; vereinfacht (D.I. 4.4.2.2.):



$\text{Pb}(\text{OH})_2$  (auch  $\text{PbSO}_4$ , s. Versuch 4) löst sich in  $\text{NH}_3$ -haltiger konz. Ammoniumacetat- sowie in Tartrat-Lösung (*Reaktionen?*).

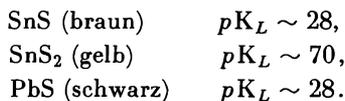
Wird die Hydroxostannat(II)-Lösung gekocht, erfolgt Disproportionierung (*warum?*):



Frisch gefälltes  $\text{SnO}_2 \cdot \text{aq}$  sowie  $\text{PbO}_2$  lösen sich als Antibasen (D.I. 4.4.3.2.) in starken Alkalien unter Bildung der entsprechenden Hexahydroxokomplexe.

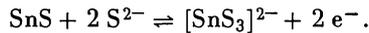
*Versuch 3:*

Aus den nicht zu stark salzsauren Lösungen von Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen sowie aus einer  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung fallen mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Sulfide:



Enthält die Bleisalzlösung Halogenide, kann sich, ähnlich wie beim Quecksilber  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , halogenhaltiges Bleisulfid abscheiden.

Zinn der Oxydationsstufe +4 bildet Thiosalze  $[\text{SnS}_3]^{2-}$ . Deshalb löst sich  $\text{SnS}_2$  in  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}$  dagegen nur in  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  (Redoxreaktion!):



*Aufgabe:*

Diskutiere die Bildung von  $[\text{SnS}_3]^{2-}$  aus  $\text{SnS}_2 + \text{S}^{2-}$  als Base-Antibase-Reaktion (Freiberger Aufschluß; F.2.1.4.3.)!

$\text{GeS}_2$  (weiß) wird von  $\text{H}_2\text{S}$  nur aus sehr stark saurer Lösung gefällt (ähnlich wie Arsen der Oxydationsstufe +5). Mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  bildet es ein Thiosalz ( $[\text{GeS}_3]^{2-}$ ), aus dem das Sulfid erst bei starkem Ansäuern abgeschieden wird.

*Versuch 4:*

Man versetze eine  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung tropfenweise mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{KJ}$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Niederschläge von  $\text{PbCl}_2$  (weiß,  $pK_L \sim 4,8$ ) und  $\text{PbJ}_2$  (gelb,  $pK_L = 7,9 - 8,1$ ) lösen sich leicht beim Erwärmen. Man lasse abkühlen! Die Fällung von  $\text{PbCl}_2$  erfolgt wegen seiner größeren Löslichkeit erst aus konzentrierten Lösungen.

$\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbJ}_2$  lösen sich bei Halogenidzusatz zu Halogenokomplexen:  $[\text{PbCl}_3]^-$ ,  $pK_1 = 1,4$ ;  $[\text{PbJ}_3]^-$ ,  $pK_1 = 5,4^1$ .

$\text{PbSO}_4$  (weiß,  $pK_L = 7,7 - 8,0$ ) bildet mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]$ ; ebenso löst sich Bleisulfat merklich in heißer Salzsäure.

*Frage:*

Warum ist die wäßrige Lösung des gelben Bleijodids farblos?

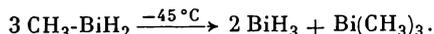
## D.5. Arsen, Antimon und Wismut

In Analogie zu den vorausgegangenen Hauptgruppen nimmt auch bei diesen Elementen mit steigender Ordnungszahl die Beständigkeit der höchsten Oxydationsstufe (+5) ab. So wirken die Verbindungen des Arsens und Antimons in der Oxydationsstufe +5 in saurer Lösung oxydierend (Versuch 1.6.); die des Wismuts in derselben Oxydationsstufe (z. B.  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{BiO}_5$ ,  $\text{Ba}_7(\text{BiO}_6)_2$ ) sind besonders starke Oxydationsmittel (Versuch 1.8.). Von den Hydriden dieser Elemente ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{As}_2\text{H}_2$ ,  $\text{As}_2\text{H}(?)$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{H}_2$ ) dienen  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  wegen ihrer einfachen Darstellungsweise, großen Flüchtigkeit sowie leichten Zersetzbarkeit zum Nachweis geringer Arsen- bzw. Antimonmengen („MARSHsche Probe“, Versuch 1.1.).

Die besten Ausbeuten an  $\text{BiH}_3$  liefert die Hydrierung von Methylwismutchloriden bzw. -bromiden mit  $\text{LiAlH}_4$  bei  $-110^\circ\text{C}$ . Es entstehen hierbei Methylwismutdihydrid und

<sup>1)</sup> Wenn nicht besonders vermerkt ( $pK_1$ ,  $pK_2$  usw.), handelt es sich bei analogen Angaben dann stets um die Bruttodissoziationskonstante bzw. ihren  $pK_D$ -Wert!

Dimethylwismuthydrid, die bei  $-45$  bzw.  $-15$  °C zu Wismuttrihydrid ( $Kp$ :  $16,8$  °C, extrap.) und Trimethylwismut dismutieren, z. B.:



$\text{BiH}_3$  zerfällt bei Raumtemperatur rasch in die Elemente.

Das analytische Verhalten der Elemente wird weitgehend durch die Fällbarkeit der Sulfide, den leichten Wechsel der Oxydationsstufen bei Arsen und Antimon sowie die Isomorphiebeziehungen zwischen Phosphaten und Arsenaten bestimmt.

Lösliche Arsen- und Antimonverbindungen sind giftig!

*Versuch 1:*

**1.1. MARSHSche Probe:** Ein größeres Reagenzglas beschrifte man mit einigen Granalien (arsenfreien) Zinks (Blindprobe!) sowie wenigen Tropfen einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (*warum?*); dann setze man die auf Arsen oder Antimon zu prüfende Substanz sowie verdünnte Schwefelsäure hinzu (*Reaktion?*). Das Glas wird mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein zur Kapillare verjüngtes Glasrohr führt. Nachdem die Luft aus dem Reagenzglas verdrängt ist (Knallgasprobe), entzündet man den austretenden Wasserstoff, der bei Anwesenheit von Arsen (bzw. Antimon) mit fahlblauer Flamme brennt (*Reaktion?*). Hält man in die Flamme eine außen glasierte Porzellanschale, die mit kaltem Wasser gefüllt ist, so scheiden sich Arsen und (oder) Antimon als schwarze Spiegel ab.

Man führe — wegen der großen Giftigkeit der Hydride — den Versuch unter dem Abzug durch!

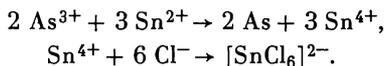
Zum Unterschied vom Antimonspiegel löst sich der Arsenspiegel beim Betupfen mit  $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$  auf (*Reaktion?*).

Gleiches Verhalten wie Arsen zeigt ein Germaniumspiegel, der ebenfalls durch die MARSHSche Probe erhalten werden kann.

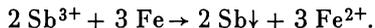
*Frage:*

Was erfolgt bei der GUTZERTSchen Arsenprobe?

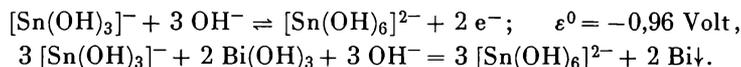
**1.2.** Man löse etwas  $\text{As}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  in konz. Salzsäure und gebe eine Zinn(II)-chloridlösung hinzu. Es erfolgt Reduktion zum Metall („BERTENDORFSche Probe“; evtl. gelinde erwärmen):



**1.3.** Desgleichen halte man in eine saure Antimon(III)-Salzlösung einen blanken Eisendraht:



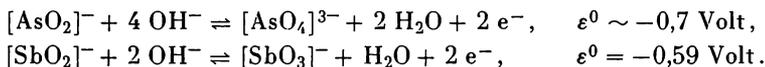
**1.4.** Ebenso läßt sich Wismut der Oxydationsstufe +3 in alkalischer Lösung durch Zinn(II)-Salzlösungen reduzieren (Lösung nicht erhitzen! s. S. 563, Versuch 2):



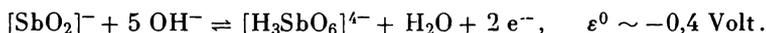
*Aufgabe:*

Man erläutere, inwieweit die Elemente Arsen, Antimon und Wismut fähig sind, in Lösungen freie (hydratisierte)  $\text{Me}^{\text{III}}$ -Ionen zu bilden!

1.5. In alkalischer Lösung wirken Arsen und Antimon in der Oxydationsstufe +3 als starke Reduktionsmittel:



Da Antimon der Oxydationsstufe +5 in alkalischer Lösung zum überwiegenden Teil nicht als  $[\text{SbO}_3]^-$  vorliegt, ist es besser, den Redoxvorgang wie folgt zu formulieren:

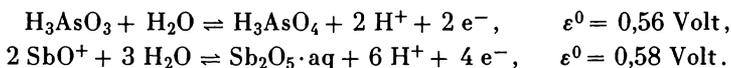


Zu einer alkalischen Natriumarsenit- bzw. -antimonitlösung gebe man eine ammoniakalische Silbersalzlösung und erwärme: Silberabscheidung.

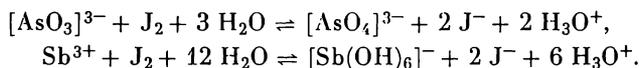
*Aufgabe:*

Nenne Beispiele von Verbindungen, in denen Arsen, Antimon und Wismut die Koordinationszahl 6 zeigen!

1.6. Umgekehrt sind Arsenate und Antimonate in saurer Lösung starke Oxydationsmittel:



Man versetze eine saure Arsen(III)- bzw. Antimon(III)-Salzlösung mit etwas Jodlösung: keine Entfärbung. Auf Zusatz von festem  $\text{NaHCO}_3$  werden Arsen und Antimon der Oxydationsstufe +3 oxydiert (*Entfärbung! Warum gibt man nicht  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzu?*). Säuert man diese Lösungen an, wird Jod wieder in Freiheit gesetzt:



1.7. Daß sich bei der Oxydation von Arsenit der pH-Wert ändert, erkennt man an folgendem Versuch: Eine Arsenitlösung versetze man mit einigen Tropfen Phenolphthalein (Tabelle D.11., S. 418) und gebe so lange verd. Schwefelsäure hinzu, bis die rote Farbe der Lösung an Intensität zurückgeht. Setzt man nun tropfenweise Jodlösung hinzu, verschwindet die Rotfärbung.

1.8. Wenige Tropfen einer  $\text{MnSO}_4$ -Lösung versetze man mit einem ml konz.  $\text{HNO}_3$ , gebe eine Spatelspitze Natriumbismutat ( $\text{NaBiO}_3$ ) hinzu und schüttele.  $\text{Mn}^{2+}$  wird in der Kälte zu  $\text{MnO}_4^-$  oxydiert (D.III.14.1.1.). Man verdünne notfalls mit etwas Wasser und zentrifugiere überschüssiges Bismutat ab:

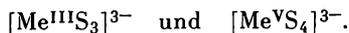


*Versuch 2:*

Man löse etwas  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  bzw.  $\text{Bi}[\text{NO}_3]_3$  in mäßig konzentrierter Salzsäure und leite  $\text{H}_2\text{S}$  ein. Es fallen als Niederschläge die gelben Arsensulfide  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $pK_L \sim 25$ ),  $\text{As}_2\text{S}_5$  (bzw.  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$ ; *warum?*), die orangeroten Antimonsulfide  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $pK_L \sim 93$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  (bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$ ) sowie das braunschwarze  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $pK_L \sim 96$ ).

Man prüfe die Löslichkeit der Sulfide in konz. Salzsäure!

Arsen und Antimon bilden in wäßriger Lösung Thiosalze vom Typ



Deshalb lösen sich die betreffenden Sulfide in  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  auf. Die entsprechenden Thiosäuren ( $\text{H}_3[\text{Me}^{\text{III}}\text{S}_3]$  und  $\text{H}_3[\text{Me}^{\text{V}}\text{S}_4]$ ) sind frei nicht beständig, so daß beim Ansäuern von Thioarsenit(-antimonit-) und -arsenat(-antimonat-)Lösungen die Sulfide wieder ausfallen (s. auch D.II. 6.3.2.).

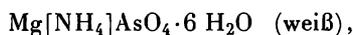
Ebenso prüfe man das Verhalten der einzelnen Sulfide gegenüber Alkalilaugen und  $\text{NH}_3$ ! Wodurch werden die unterschiedlichen Reaktionen hervorgerufen?

*Fragen:*

1. Wie gelangt man zu reinem  $\text{As}_2\text{S}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ?  
Was ist Grauspießglanz?
2. Zu welcher Verbindung löst sich  $\text{As}_2\text{S}_3$  (bzw.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) in  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ ? (Redoxvorgang, Base-Antibase- Reaktion!)

*Versuch 3:*

Die Ähnlichkeit des  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Ions mit dem Phosphat-Ion  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (D.II. 8.5.3.1.; D.III. 7.1.; Versuch 2) zeigt sich in der Fällbarkeit des Arsens als



Eine saure (nicht salzsaure!)  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ -Lösung versetze man mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und neutralisiere (tropfenweise) mit  $\text{NH}_3$ : Niederschlag von  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . Man prüfe dessen Löslichkeit in Alkalien und Ammoniak (*Reaktionen?*).

## D.6. Erste Hauptgruppe

Der ersten Hauptgruppe des PSE gehören die Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium an. Sie treten — entsprechend der Gruppennummer — in ihren Verbindungen stets in der Oxydationsstufe +1 auf. Es handelt sich durchweg um sehr unedle Metalle. Die Standardpotentiale liegen in der Größenordnung von  $-2,7$  bis  $-3,0$  Volt (vgl. Tabelle D.15.). Die Atom- und Ionenradien sind den betreffenden Tabellen zu entnehmen (S. 345; S. 128). Dabei fällt einmal auf, daß beim Übergang vom Natrium zum Kalium die Änderung der Radien größer ist als anschließend beim Weiterschreiten innerhalb der Elementgruppe  $\text{K—Rb—Cs}$  (*warum?*). Dies ist ein wesentlicher Grund für die unterschiedlichen Reaktionen des Natriums im Vergleich zu denen seiner höheren Homologen. Andererseits wird auch das analoge Verhalten entsprechender Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen daraus verständlich. Hervorzuheben ist der kleine Radius des Lithium-Ions, das in seinen Reaktionen zum Magnesium hinüberleitet (Schrägbeziehung; s. D.II. 11.).

## 6.1. Reaktionen des Natriums

Die meisten Salze des Natriums sind leicht löslich. Für seinen eindeutigen Nachweis eignen sich die mikroanalytischen Fällungen als

Natrium-uranylacetat  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,

Natrium-Magnesium-uranylacetat  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und

Natrium-wismutsulfat  $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

*Versuch 1:*

*1.1.* Auf dem Objektträger vereinige man einen Tropfen nicht zu verdünnter Natriumsalzlösung mit einem Tropfen Uranylacetatlösung (gesättigte Lösung von  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in etwa 10%iger Essigsäure). Nach kurzer Zeit kann man unter dem Mikroskop blaßgelbe Tetraeder von Natrium-uranylacetat beobachten. Der Nachweis wird einmal durch Phosphate, Cyanoferrate (D.III. 14.2.2.) sowie eine große Reihe von Metallkationen gestört. Größere Mengen an Ammoniumsalzen, desgleichen ein Säureüberschuß, sind vorher durch Abrauchen zu entfernen. Kalium-Ionen stören nur in größerer Menge.

*1.2.* Die meist chloridhaltige Natriumsalzlösung wird auf dem Objektträger vorsichtig zur Trockene gedampft, mit einem Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen und bis zur Bildung von  $\text{SO}_3$ -Nebeln abgeraucht. Dann setzt man je einen Tropfen 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1%iger  $\text{Bi}[\text{NO}_3]_3$ -Lösung hinzu. Es bilden sich hexagonale Stäbchen von Natrium-wismutsulfatdihydrat.

$\text{K}^+$ -Ionen geben unter gleichen Reaktionsbedingungen sechseckige Tafeln des analog zusammengesetzten Doppelsalzes. Ebenso ist dieser Natriumnachweis auch bei Gegenwart von  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen eindeutig.

Die Wismutnitrat-Reagenzlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Wismutnitrat in möglichst wenig 2 M  $\text{HNO}_3$  (erwärmen) und anschließendes Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 100 ml.

*Versuch 2:*

Der spektralanalytische Nachweis zeichnet sich durch sehr große Empfindlichkeit aus. Deshalb kann man oft nicht eindeutig entscheiden, ob Natrium wesentlicher Bestandteil der Substanzprobe ist (F.2.1.2.2.).

## 6.2. Reaktionen des Kaliums (Rubidiums und Cäsiums)

Die chemischen Eigenschaften von Rubidium und Cäsium ähneln weitgehend dem Kalium; gleiches gilt auch für analog zusammengesetzte Verbindungen. Ebenso bestehen im Löslichkeitsverhalten zwischen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen häufig nur graduelle Unterschiede.  $[\text{NH}_4]^+$ -Ionen stören häufig die analytischen Fällungsreaktionen der  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ -Ionen (*warum?*). Von den schwerlöslichen Kaliumsalzen  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (D.III. 15., Versuch 3),  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (Kalium-tetraphenylboranat) und  $\text{KH}[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$  (Kaliumhydrogentartrat) eignen sich für Fällungsreaktionen im gewöhnlichen analytischen Gebrauch die ersten beiden. Die Anwendung von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  als Fällungsreagenz auf Kalium-Ionen verbietet sich praktisch wegen des hohen Platinpreises; die Kaliumfällung als  $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  dient vorwiegend der quantitativen Bestim-

mung;  $\text{KH}[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ , das vielfach übersättigte Lösungen bildet, ist sowohl in Säuren als auch in Laugen leicht löslich ( $p\text{H}$ -Bereich der Fällung etwa 3,4 bis 3,6).

*Versuch 3:*

3.1. Eine Kaliumsalzlösung versetze man mit einigen Tropfen 60- bis 70%iger Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$ : Weißer Niederschlag von  $\text{KClO}_4$ . Unter dem Mikroskop beobachtet man rhombische, stark lichtbrechende Kristalle.  $[\text{NH}_4]^+$ -Ionen stören nur bei sehr großem Überschuß, da  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  bedeutend besser löslich ist. Man erhitze den Niederschlag mit der ausreichenden Menge Wasser (?).

3.2. Wenige ml einer Kaliumsalzlösung werden mit Essigsäure schwach angesäuert und mit frisch bereiteter (!) Natrium-hexanitrocobaltat(III)-Lösung (D.III.14.2.2., Versuch 11) versetzt: Gelber Niederschlag von  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Ammoniumsalze müssen vorher entfernt werden; die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze sind ebenfalls schwer löslich.

Über spezifische Nachweisreaktionen von Rubidium- und Cäsium-Ionen orientiere man sich anhand der Spezialliteratur. Am besten lassen sich Rubidium und Cäsium spektralanalytisch nachweisen.

*Versuch 4:*

Kaliumsalze färben die Bunsenbrennerflamme violett; ähnliche Färbungen erzeugen flüchtige Rubidium- und Cäsiumsalze. Man orientiere sich über die spektralanalytische Bestimmung der Elemente in Kapitel F.2.1.2.2.!

Linien: K: 768,2 nm, rot (und 404,5 nm, violett),  
 Rb: 780 nm, rot und 421,5 nm, violett,  
 Cs: 458 nm, blau.

### 6.3. Reaktionen des Lithiums

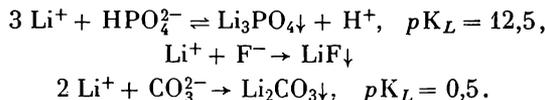
Durch die Schwerlöslichkeit seines Phosphats, Fluorids und Carbonats vermittelt Lithium den Übergang zu den Elementen der zweiten Hauptgruppe<sup>1)</sup> (Schrägbeziehung, s. auch D.II.11.).

*Versuch 5:*

Eine  $\text{LiCl}$ -Lösung versetze man mit

- 1)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{NaOH}$  (Erhitzen!)
- 2)  $\text{NaF}$
- 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Es entstehen schwer lösliches  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :



<sup>1)</sup> Auch die Löslichkeit von  $\text{LiCl}$  (und  $\text{LiNO}_3$ ) in organischen Lösungsmitteln (Alkohol-Äther-Gemische;  $\text{LiCl}$  löst sich ebenfalls gut in Pyridin) entspricht dem Verhalten einzelner Erdalkalichloride und -nitate.

*Versuch 6:*

Flüchtige Lithiumsalze erteilen der Bunsenbrennerflamme eine intensive karminrote Färbung (Linien: 670,8 nm, rot, und 610,3 nm, gelborange).

*Aufgaben:*

1. Formuliere die Reaktion von Lithiumhydrid mit Wasser! (Vgl. D.II. 1.1.).
2. Erläutere, um welchen Verbindungstyp es sich bei den Alkalihydroxiden eigentlich handelt! (Vgl. D.I. 4.4.1.5.).
3. Man überlege sich, warum ein Großteil der Alkalimetallsalze in Wasser leicht löslich ist!
4. Warum zeigen die Ionen der Elemente der ersten Hauptgruppe nur eine schwache Tendenz zur Komplexbildung?
5. Welche Produkte erhält man im einzelnen bei der Verbrennung der Metalle Lithium bis Cäsium? Worin liegen die Ursachen für den zunehmenden Sauerstoffgehalt?
6. Wie äußert sich die zunehmende Größe des jeweiligen  $\text{Me}^+$ -Ions in der Gitterstruktur der Chloride  $\text{MeCl}$ ?

## D.7. Zweite Hauptgruppe

Der zweiten Hauptgruppe des PSE gehören die Elemente Beryllium bis Radium an. In ihren stabilen Verbindungen treten sie ausnahmslos in der Oxydationsstufe +2 auf<sup>1</sup>). Auffallend ist auch hier der Sprung von den kleinen Atom- und Ionenradien der ersten Glieder (Be und Mg) zu denen der höheren Homologen (Ca, Sr, Ba; Tabellen B.17., S. 128 und D.4., S. 345). Hierin liegt eine der wesentlichen Ursachen für die charakteristischen Unterschiede in den Reaktionen des Berylliums und Magnesiums im Vergleich zu denen des Calciums, Strontiums und Bariums.

Auch an einer Reihe physikalischer Konstanten läßt sich die „Übergangsrolle“ des Calciums ablesen. So besitzt Calcium beispielsweise einen höheren Schmelz- und Siedepunkt sowie eine höhere Verdampfungsenthalpie als seine Homologen Magnesium bzw. Strontium. Dies erklärt sich aus der erhöhten Stärke der Bindung im Metall, da beim Calcium erstmalig *3d*-Elektronenzustände zur Verfügung stehen. Dadurch erfolgt eine Überkompensation der Effekte, die normalerweise mit steigender Größe des Atomradius abnehmen.

*Frage:*

Welches sind die Gründe, daß der Schmelzpunkt des Bariums tiefer, der Siedepunkt dagegen höher liegt als beim Strontium?

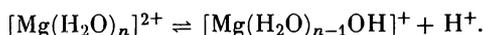
Beryllium ähnelt in vielen seiner Reaktionen dem Aluminium (Schrägbeziehung; s. auch D.II. 11.). Andererseits entscheidet vielfach die weniger starke Abstufung der

<sup>1</sup>) Die mit dem Auflösevorgang von Erdalkalimetallen in den entsprechenden Erdalkalimetall-Halogeniden zusammenhängenden Reaktionen führen in keinem Fall zur Bildung von  $\text{Me}^+$ -Ionen.

Ionennradien von Calcium, Strontium und Barium untereinander über gewisse Gemeinsamkeiten in den Reaktionen dieser Elemente.

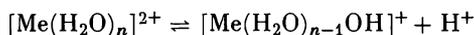
Der kleinere Radius des  $Mg^{2+}$ -Ions ist z. B. mit die Ursache für die große Löslichkeit des Sulfats (große Hydratationswärme des  $Mg^{2+}$ -Ions), die Schwerlöslichkeit des Hydroxids (Deformation des polarisierbaren  $OH^-$ -Ions) und die niedrige Zersetzungstemperatur des Magnesiumcarbonats im Vergleich zu den Carbonaten von Calcium, Strontium und Barium (starke Deformation des Carbonat-Ions, so daß dieses leicht in  $CO_2$  und  $O^{2-}$  zerfällt; vgl. hierzu auch D.I. 4.8.).

Aus dem Auftreten von  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen erklärt sich die schwach saure Reaktion wäßriger Magnesiumsalzlösungen:



*Frage:*

Was folgt aus den  $pK_s$ -Werten der Säuren  $[Me(H_2O)_n]^{2+}$  (vgl. auch D.I. 4.4.4., S. 427, sowie D.I. 4.4.2.2.):



für den Umfang der Dissoziation von beispielsweise  $Sr(OH)_2$  und  $Ba(OH)_2$  im Vergleich zum  $Mg(OH)_2$ ?

Me:	Mg	Ca	Sr	Ba
$pK_s$ :	11,5	12,6	13,2	13,3

Der Gang in den Löslichkeiten der Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen zeigt wohl vielfach einen deutlichen Zusammenhang mit der Ionengröße (Beispiele!). Andererseits kommen auch „Ausnahmen“ vor, da die Ursachen für die Löslichkeit eines Stoffs vielfältig sind.

## 7.1. Reaktionen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums

Zu den Versuchen verwende man die Lösungen der Chloride.

*Versuch 1:*

1.1. Man koche (*warum?* F.2.1.6.2.) die Chloridlösungen mit wenigen Millilitern einer  $[NH_4]_2CO_3$ -Lösung. Es fallen die Carbonate  $MeCO_3$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) sowie basisches Magnesiumcarbonat (alle weiß) aus.

*Aufgabe:*

Man überlege, warum es zur Ausfällung basischen Magnesiumcarbonats kommt!

1.2. Sodann wiederhole man den Versuch in Gegenwart von  $NH_4Cl$ . Magnesium wird — im Gegensatz zu  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  — nicht gefällt (*warum?*) und kann somit von diesen Elementen getrennt werden.

$pK_L$ -Werte:

$MgCO_3$ :	rd. 5 (für das Trihydrat),
$CaCO_3$ :	Calcit: 8,3,
	Aragonit: 8,2,
$SrCO_3$ :	9,0 — 10,0,
$BaCO_3$ :	8,3 — 8,8.

*Versuch 2:*

Die analytische „Phosphatfällung“ ist hauptsächlich für das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion von Bedeutung (F.2.1.8.6.).

Zu einer schwach essigsäuren  $\text{Mg}^{2+}$ -Lösung gebe man etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und versetze dann tropfenweise (!) mit verd.  $\text{NH}_3$ , bis eine schwache Trübung auftritt, die sich meist zu einem kristallinen Niederschlag verstärkt ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $pK_L = 12,6$ ). Dann setze man  $\text{NH}_3$  im Überschuß hinzu. *Warum arbeitet man bei der Fällung nicht von vornherein in stark ammoniakalischer Lösung?* Sollte sich nur ein schleimiger Niederschlag (?) abscheiden, löse man in verd. Essigsäure und wiederhole die Fällung. Man betrachte den Niederschlag unter dem Mikroskop!

*Aufgaben:*

1. Durch welche einfache Reaktion kann zwischen  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  unterschieden werden?
2. Erkläre die Fällung von  $\text{Ca}[\text{HPO}_4]$  beim  $p\text{H}$ -Wert von rd. 7 aus den  $pK_s$ -Werten der Phosphorsäure!

*Versuch 3:*

Die Fällbarkeit von Calcium, Strontium und Barium mit  $[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4$  als Oxalate,  $\text{MeC}_2\text{O}_4$ , wird lediglich beim Calcium ausgenutzt, da  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (neben  $\text{CaF}_2$ ) zu den am schwersten löslichen Calciumsalzen gehört (D.II. 4.2.2.).

*pK<sub>L</sub>-Werte:*

$\text{MgC}_2\text{O}_4$	= 4,1,
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	= 8,1,
$\text{SrC}_2\text{O}_4$	= 7,2 (berechnet für das Monohydrat),
$\text{BaC}_2\text{O}_4$	= 7,8 (berechnet für das Dihydrat; für
$\text{BaC}_2\text{O}_4$	= $\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gilt $pK_L = 6,8$ ).

Man führe die Fällungen durch und prüfe die Löslichkeit der Niederschläge in verd.  $\text{HCl}$  und Essigsäure!

Da die Oxalsäure in zweiter Stufe eine schwache Säure ist ( $pK_1 = 1,42$ ;  $pK_2 = 4,21$ ), lösen sich die Oxalate alle leicht in verd.  $\text{HCl}$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ist in Essigsäure unlöslich ( $\text{SrC}_2\text{O}_4$  und  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  lösen sich je nach Konzentration der Essigsäure teilweise oder sogar ganz).

Die Abstufung der Löslichkeitsunterschiede bei den Sulfaten und Chromaten zeigen die Versuche 4 und 5.

*Versuch 4:*

4.1. Man versetze 0,1 M Lösungen der Chloride mit einigen Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{SrSO}_4$  ( $pK_L = 6,6$ ) und  $\text{BaSO}_4$  ( $pK_L = 10,0$ ) (beide weiß) fallen als Niederschläge sofort aus; beim Calcium erfolgt die Fällung erst aus konzentrierteren Lösungen ( $pK_L$  für  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = 4,6$ ; s. auch D.I. 4.3.2.).

*Frage:*

Wie kann Radium aus der Pechblende von seinen Begleitelementen abgetrennt werden?

4.2. Man stelle sich eine gesättigte Lösung von (frisch gefälltem und ausgewaschenem!)  $\text{CaSO}_4$  her („Gipswasser“, etwa 0,25%ig an  $\text{CaSO}_4$ ). Wenige Milliliter dieser Lösung setze man zu einer  $\text{SrCl}_2$ - bzw.  $\text{BaCl}_2$ -Lösung. Es scheiden

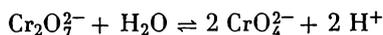
sich die Sulfate von Barium (sofort) und Strontium (verzögert!) als starke Trübung ab.

*Frage:*

Ist es möglich, mit einer gesättigten  $\text{SrSO}_4$ -Lösung Bariumsulfat zu fällen?

Von den Erdalkalichromaten ist das  $\text{BaCrO}_4$  am schwersten löslich ( $pK_L$ :  $\text{SrCrO}_4 = 4,4$ ;  $\text{BaCrO}_4 = 9,7$ ).

Auf Grund der  $pH$ -Abhängigkeit des Gleichgewichts (D.III.12.1., Versuch 7)



kann die Fällung des  $\text{SrCrO}_4$  unterdrückt werden, während Barium als  $\text{BaCrO}_4$  ausgefällt wird. Allerdings erfolgt auch in saurer Lösung auf Grund von Mischkristallbildung z. T. Mitfällung von  $\text{SrCrO}_4$ .

*Versuch 5:*

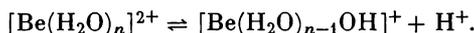
Eine acetatgepufferte essigsäure  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt man in der Hitze mit einer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung: gelber Niederschlag von  $\text{BaCrO}_4$ . Dieser löst sich beispielsweise leicht in  $\text{HCl}$ , da die nur in wässriger Lösung beständige Chromsäure in zweiter Stufe mittelstark dissoziiert ( $pK_1 = 0,7$ ;  $pK_2 = 6,4$ ). Die Fällung von  $\text{SrCrO}_4$  erfolgt erst in schwach ammoniakalischer Lösung.

*Versuch 6:*

Spektralanalytischer Nachweis: Zum Nachweis von Ca, Sr und Ba eignet sich gut die Spektralanalyse (F.2.1.2.2.). Leicht flüchtige Salze der genannten Elemente erteilen der Bunsenbrennerflamme charakteristische Färbungen: Ca: ziegelrot, Sr: karminrot, Ba: fahlgrün bis grün (die blaue Linie von Sr bei 460,7 nm ist nur selten zu erkennen).

## 7.2. Reaktionen des Berylliums

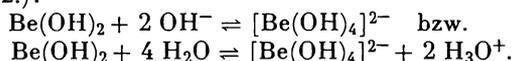
Beim Beryllium wirkt sich der kleine Ionenradius noch wesentlich stärker als beim Magnesium aus. So reagieren auch die Berylliumsalze sauer, da das hydratisierte Beryllium-Kation eine Säure ist (vgl. dazu auch D.I. 4.4.4.):



Die protolytische Fällung als  $\text{Be}(\text{OH})_2$  zeigt folgender Versuch:

*Versuch 7:*

Man versetzt eine  $\text{BeCl}_2$ -Lösung mit  $\text{NH}_3$  (bzw.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ),  $\text{NaOH}$  (tropfenweise) und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ . Es fällt ab  $pH = 5,8$  weißes  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ( $pK_L = \sim 20$  bis 26), das sich im Überschuß von Natronlauge (ab  $pH = 13,5$ ) auflöst; stark vereinfacht (*wieso?* D.I. 4.4.2.2.):



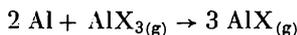
In Gegenwart von Natriumkaliumtartrat bleibt die Fällung auf Grund von Komplexbildung aus (?).

*Aufgabe:*

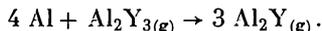
Man orientiere sich über die Möglichkeiten der Be-Mg- und Be-Al-Trennung!

## D.8. Aluminium

Die Hauptoxydationsstufe des Aluminiums ist, entsprechend seiner Stellung im PSE, +3. In den sog. Subverbindungen hat Aluminium die Oxydationsstufe +1 (abgeschlossenes  $3s^2$ -Niveau). Diese Verbindungen ( $AlX$ ,  $X = F, Cl, Br, J$ ;  $Al_2Y$ ,  $Y = O, S, Se$  sowie  $AlO$ ) entstehen bei hohen Temperaturen durch eine Synproportionierung nach



bzw.



Bei Abscheidung aus der Gasphase disproportionieren die Subverbindungen in Aluminium und die entsprechende Aluminium(III)-Verbindung (geringe Stabilität des  $s^2$ -Elektronenzustands!). Der Transport derartiger Subverbindungen über die Gasphase eröffnet der thermischen Aluminiumdarstellung Wege, die auch technisch gangbar sind.

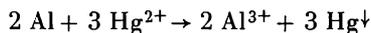
Obwohl das Standardpotential ( $Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$ ) – 1,67 Volt beträgt, ist Aluminium sehr korrosionsbeständig, da es sich an der Luft und im Wasser sofort mit einer festhaftenden, wenig porösen Schicht von Aluminiumoxid  $Al_2O_3$  überzieht. Kann sich diese Schicht nicht vollständig ausbilden, erfolgt Oxydation des Aluminiums (Versuch I).

*Frage:*

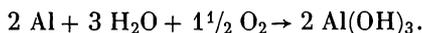
Die Ionenradien von  $Be^{2+}$  und  $B^{3+}$  bzw. die von  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$  unterscheiden sich um etwa 0,1 bis 0,2 Å. Die Radiendifferenzen der Elementpaare  $Ca^{2+}$ — $Ga^{3+}$  und  $Sr^{2+}$ — $In^{3+}$  betragen mehr als 0,3 Å. Worin liegt der Grund?

*Versuch I:*

Man verreihe auf einem Stück Aluminiumblech einige Tropfen einer  $HgCl_2$ -Lösung. Nach dem Abspülen mit Wasser lasse man es an der Luft liegen. Als Folge der Redoxreaktion



entsteht auf der Aluminiumoberfläche ein Amalgam (?), das die Ausbildung einer zusammenhängenden Oxidhaut verhindert. Nach einiger Zeit bilden sich Ausblühungen von  $Al(OH)_3$ :



Ebenso wie seine höheren Homologen in der Oxydationsstufe +3 (D.III. 3.) ist das hydratisierte Aluminium-Kation eine mittelstarke Säure:



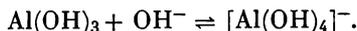
*Versuch 2:*

Man prüfe den pH-Wert einer Aluminiumsulfat-Lösung! Dann setze man tropfenweise Alkalihydroxid hinzu. Es fällt ab  $pH = 3,8$  weißes  $Al(OH)_3$  ( $pK_L = 32,7$ ) aus, das bei weiterer Zugabe von Lauge (ab  $pH = 11$  bis 13) unter Bildung verschiedener mehrkerniger Komplexe (D.I. 4.4.2.2.) wieder in Lösung geht.

*Aufgabe:*

Diskutiere die komplexchemische Auffassung von der Fällung und Auflösung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  durch Laugen!

$\text{Al}(\text{OH})_3$  wirkt somit als Säureanhydrid im erweiterten Sinn, da es mit der starken Base  $\text{OH}^-$  direkt unter Bildung von Komplexen zusammentreten kann:

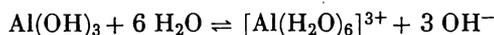


Formell reagiert  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als Säureanhydrid mit Wasser:



man diskutiere die Bedeutung dieses  $pK$ -Wertes!

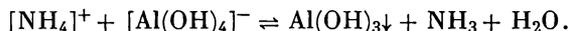
Daneben stellt sich auch das Gleichgewicht



ein. Bei Zusatz von Mineralsäuren löst sich frisch gefälltes Aluminiumhydroxid auf, da durch Neutralisation der Hydroxid-Ionen das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben wird. Läßt man den Hydroxidniederschlag längere Zeit stehen oder nimmt die Fällung in der Hitze vor, so vermindert sich seine Löslichkeit in Laugen und Säuren (?).

Da  $\text{Al}(\text{OH})_3$  eine wesentlich schwächere Base als  $\text{NH}_3$  ist, fällt letzteres aus Aluminiumsalzlösungen das Hydroxid. Aluminium(III)-Ionen bilden keine Ammin-komplexe, so daß die geringe Löslichkeit von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei einem großen Überschuß an konz.  $\text{NH}_3$  lediglich auf der Aluminatbildung beruht.

Bei Anwesenheit von  $\text{NH}_4$ -Salzen erfolgt keine Auflösung des Aluminiumhydroxids, da umgekehrt  $[\text{NH}_4]^+$  ( $pK_s = 9,25$ ) eine wesentlich stärkere Säure ist als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $pK_s = 12,4$ ):



Man versuche die Fällung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Gegenwart von Tartrat-Ionen (*Reaktion?*).

*Versuch 3:*

Einige Tropfen einer Aluminatlösung versetze man mit einer Spatelspitze  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ebenso leite man in eine Aluminatlösung  $\text{CO}_2$  ein bzw. gebe festes  $\text{NaHCO}_3$  hinzu.

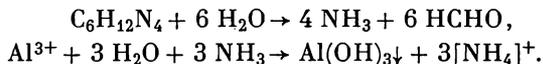
Inwiefern spielen bei der Verschiebung des Gleichgewichts



in den beiden letzten Fällen Base-Antibase-Reaktionen eine Rolle?

*Versuch 4:*

Eine Aluminiumsalz-Lösung versetze man mit einigen Millilitern einer gesättigten Lösung von Urotropin (Hexamethylentetramin) und erhitze. Urotropin ist ein Kondensationsprodukt aus Ammoniak und Formaldehyd, in die es beim Erhitzen in wäßriger Lösung langsam zerfällt:



Analoge „protolytische“ Fällungen erfolgen bei einer ganzen Reihe von Elementen (z. B. Fe, Cr, Ga, In, Seltene Erdmetalle, Th) aus schwach saurer Lösung (pH etwa 5 bis 6), so daß diese beispielsweise von  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  getrennt werden können.

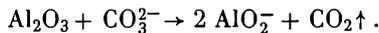
*Frage:*

Was geschieht, wenn eine weitgehend neutralisierte Aluminiumsulfatlösung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ , KCN oder  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  versetzt wird (vgl. auch D.III. 12.1., Versuch 2)?

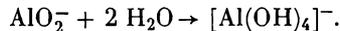
Geglühtes Aluminiumoxid ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) löst sich praktisch nicht in Säuren und wäßrigen Alkalien. Sein Aufschluß kann mittels „oxidischer“ Salzschnmelzen erfolgen. Wegen des amphoteren Charakters von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind basische und auch antibasische Schmelzen wirksam (D.I. 4.4.3.2.).

*Versuch 5:*

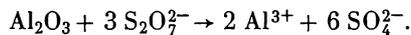
Man schmelze in einem Porzellantiegel eine Spatelspitze geglühtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der fünffachen Menge eines  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ -Gemisches:



Beim Auslaugen der Schmelze hydratisiert das Aluminat-Ion:



Ebenso schließe man eine Probe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der fünffachen Menge an  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (Anion-antibase  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ !) auf. Die Schmelze erhitze man nur so hoch, daß möglichst wenig  $\text{SO}_3$  entweicht. Der Aufschluß ist restlos gelungen, wenn ein klarer Schmelzfluß entsteht:



Bei Temperaturen über 500 °C kehrt sich die Reaktion wieder um (Temperaturabhängigkeit der Base-Antibase-Reaktion!).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert mit einer Reihe von Oxiden zweiwertiger Metalle — vielfach durch Reaktion im festen Zustand — unter Ausbildung des Spinellgitters. In ähnlicher Weise wie der Mg-Al- oder der Zn-Al-Spinell entstehen vermutlich auch zahlreiche andere Spinelle (z. B.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  usw.), obwohl über deren Bildungsmechanismus vielfach noch keine quantitativen Versuchsergebnisse vorliegen. Beispielsweise hat sich gezeigt, daß auch die Gasphase nicht ohne Einfluß auf die Spinellbildung bleibt. So bildet sich der Kobaltspinell  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  in einer Stickstoffatmosphäre wesentlich schneller als in einer Sauerstoffatmosphäre.

*Versuch 6:*

Etwas frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird gut ausgewaschen und vorsichtig auf einer Magnesiariene entwässert. Dann betupft man mit einem Tropfen einer stark verdünnten (!)  $\text{Co}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung und glüht in oxydierender Flamme (A.2.1.1.). Der Kobaltspinell ist von blauer Farbe.

*Aufgaben:*

1. Man orientiere sich über die Kristallstruktur der Spinelle!
2. Handelt es sich bei den Spinellen vom Typ  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$  (Me z. B. Mg, Zn, Ni, Co) um Aluminate?

*Alaune:* Aluminiumsulfat ist, wie eine Reihe anderer Sulfate von Metallkationen der Oxydationsstufe +3 (z. B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ), in der Lage, mit  $\text{Me}^+$ -Sul-

fat en ( $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$ ) aus wäßriger Lösung Doppelsalze der Formel



zu bilden. Die Löslichkeit der Alkalialaune nimmt vom Natrium zum Cäsium ab. Löslichkeit der wasserfreien Salze in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 20 °C:

Na-Alaun:	39,7 g,
$\text{NH}_4$ -Alaun:	6,59 g,
K-Alaun:	6,01 g,
Rb-Alaun:	1,52 g,
Cs-Alaun:	0,46 g.

*Versuch 7:*

Man züchte — entsprechend der Vorschrift auf Seite 654 — einen Alaun!

## D.9. Seltenerdmetalle (Metalle der Seltenen Erden)

Diese Gruppe umfaßt die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan sowie die Elemente Cer bis Lutetium. Die Elemente Cer bis Lutetium werden als „Lanthanide“ bezeichnet, während für die Elemente Lanthan bis Lutetium der Sammelname „Elemente der Lanthanreihe“ gilt. Die Hauptoxydationsstufe sämtlicher Seltenerdmetalle ist +3. Von Cer, Praseodym und Terbium können relativ leicht Verbindungen der Oxydationsstufe +4, von Europium, Ytterbium und Samarium solche der Oxydationsstufe +2 erhalten werden.

Bei den in jüngster Zeit dargestellten Verbindungen  $\text{LaJ}_2$  und  $\text{CeJ}_2$  sollten — wie die metallische Leitfähigkeit vermuten läßt — die „positiv dreiwertigen“ Metallkationen neben freien Elektronen vorliegen:  $\text{La}^{3+}e^-(\text{J}^-)_2$ ;  $\text{Ce}^{3+}e^-(\text{J}^-)_2$ .

Da die bei den Lanthaniden neu hinzukommenden Elektronen lediglich in das 4f-Niveau eintreten, erfolgt mit steigender Kernladungszahl eine Kontraktion der Elektronenhülle („Lanthanidenkontraktion“).

Die Lanthanide zeigen auf Grund ihrer sehr ähnlichen Ionenradien eine große Geschlossenheit in ihren chemischen Reaktionen (Abschirmung der 4f-Orbitale!). Etwas größere Eigenschaftsabstufungen zeigen die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan.

Zu den Versuchen verwende man Lösungen eines käuflichen Lanthansalzes (*Reinheitsgrad?*) bzw. Gemische der verschiedenen Seltenerdmetallsalze.

Oxalsäure  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ist das beste Gruppenreagens für die Seltenerdmetalle, die auch aus schwach saurer Lösung gefällt werden.

*Versuch 1:*

Die schwach saure Probelösung versetze man tropfenweise mit Oxalsäure: Kristalliner Niederschlag, der im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist;  $pK_L$  für  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} = 28,6$ ; vgl. auch D.II. 9.5.2.

Da eine Reihe von Elementen bei dieser Fällung mitgerissen wird bzw. direkt in das Kristallgitter der Seltenerdmetalloxalate eintritt, trennt man die Seltenerdmetalle vielfach als schwerlösliche Fluoride ab.

*Versuch 2:*

Zu einer schwach sauren Probelösung gebe man tropfenweise Flußsäure: Weißer Niederschlag der betreffenden Fluoride.  $\text{ScF}_3$  ist im Überschuß von Flußsäure löslich.

Die Ähnlichkeit mit dem Aluminium zeigt sich in der Fällbarkeit der Hydroxide; die Niederschläge lösen sich in überschüssigem Alkalihydroxid nicht auf!

*Versuch 3:*

Bei tropfenweisem Zusatz von  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{NH}_3$  zur Probelösung fallen die Hydroxide in der Kälte als schleimige Niederschläge; beim Erhitzen ballen sie sich zusammen. Die  $pK_L$ -Werte der Lanthanidenhydroxide liegen in der Größenordnung von 20 bis 24.

Die Überführung in eine andere Oxydationsstufe läßt sich beim Cer gut zeigen. Zur Oxydationsstufe +4 kann man in saurer bzw. alkalischer Lösung gelangen.

*Versuch 4:*

Eine mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Cer(III)-Salzlösung versetze man mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$  und koche: Gelbfärbung zeigt Oxydation des Cer(III)-Ions an.

In alkalischer Lösung kann die Oxydation beispielsweise mit  $\text{KMnO}_4$  oder Hypochloriten erfolgen:

*Aufgaben:*

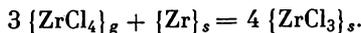
1. Man erkläre, warum bei einigen Lanthaniden auch Oxydationsstufen vorkommen, die von der Hauptoxydationsstufe +3 abweichen! Kennt man auch Verbindungen der Oxydationsstufe +5?
- 2.1. Erkläre die Basizitätsabstufungen bei den Seltenerdmetallen aus dem Verhalten entsprechender Kationensäuren!
- 2.2. Was folgt andererseits daraus für die thermische Beständigkeit beispielsweise der Nitrate und Carbonate innerhalb der Gruppe der Seltenerdmetalle? (Abstufung der Basendonatorwirkung der Oxide  $\text{Me}_2\text{O}_3$ !)
3. Man orientiere sich über die Ionenfärbungen der Lanthanide und erkläre das Auftreten der scharfen Absorptionslinien. Diese kann man schon beobachten, wenn man lanthanhaltige Mineralien im Tageslicht durch ein Handspektroskop betrachtet.
4. Man vergleiche die Atomvolumina von Eu und Yb mit denen der übrigen Lanthanide! Bestehen Ähnlichkeiten zu den Erdalkalimetallen? (Vgl.<sup>1)</sup>).

**D.10. Titan, Zirkonium (Hafnium)**

Die Hauptoxydationsstufe dieser Elemente ist, in Übereinstimmung mit ihrer Stellung im PSE, +4. Lediglich vom Titan gelingt es relativ leicht, Verbindungen niedriger Oxydationsstufen (+3, +2) herzustellen (Versuch 5). Von den Zir-

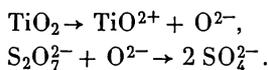
1) KLEMM, W., H. KOCK und W. MÜHLFORDT, Angew. Chem. 76, 862 (1964).

koniumverbindungen niederer Oxydationsstufen soll als Beispiel  $ZrCl_3$  angeführt werden, das bei der Reduktion von  $ZrCl_4$  mit Zr-Pulver bei 34 bis 60 at und Temperaturen von 460 bis 500 °C entsteht:



Titan(IV)-, Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)-Ionen erinnern in ihrem chemischen Verhalten an die Ionen von Uran, Cer, Blei, Zinn und Silicium der gleichen Oxydationsstufe; das Titan(III)-Ion zeigt in seinen Reaktionen Gemeinsamkeiten mit V(III)-, Fe(III)- und Al(III)-Ionen. Wegen ihrer nahezu gleichen Atom- und Ionenradien ähneln sich Zirkonium und Hafnium in ihren chemischen Reaktionen sehr stark.

Die schwerflüchtigen Oxide ( $MeO_2$ ) dieser Gruppe sind amphoter. In geglühtem Zustand lösen sie sich nur äußerst schwer in Säuren und wäßrigen Alkalien. Ihr Aufschluß gelingt mit Hilfe „oxidischer Salzschnmelzen“, die basisch (z. B.  $Na_2CO_3$ ) oder antibasisch („sauer“, z. B.  $K_2S_2O_7$ ) sein können (D.I. 4.4.3.2.). So wird  $TiO_2$  am besten mit Kaliumdisulfat (Anion-antibase  $S_2O_7^{2-}$ !) aufgeschlossen. Da  $TiO_2$  nur noch schwach basisch reagiert, liegt in der Schmelze das Titanoxid-Ion (Titanyl-Ion)  $TiO^{2+}$  vor:

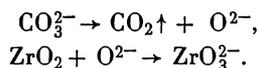


#### Versuch 1:

Eine Spatelspitze  $TiO_2$  wird mit etwa der fünffachen Menge an  $K_2S_2O_7$  in einem Porzellantiegel fünf bis zehn Minuten lang geschmolzen. Man erhitzt so hoch, daß ein klarer Schmelzfluß entsteht, ohne daß hierbei viel Schwefeltrioxid entweicht (Umkehrbarkeit der Base-Antibase-Reaktion!). Der Schmelzkuchen wird in verd. Schwefelsäure gelöst. Bei gelungem Aufschluß darf kein Rückstand verbleiben.

In Lösung treten keine Aquokomplexe des Ti(IV)-Ions auf, da dieses eine starke Kationensäure ist. Daraus erklärt sich auch die Existenz des  $TiO^{2+}$ -Ions in obiger Aufschlußlösung. Zur Existenz von  $TiO^{2+}$ -Ionen in wäßriger Lösung, s. Literaturzitat in der Fußnote.

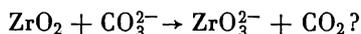
Beim Schmelzen von  $TiO_2$  mit Alkalicarbonaten entstehen „Alkalititanate“  $Me_2TiO_3^1$ ). Gleiches gilt für die Oxide des Zirkoniums und Hafniums:



Die Oxoverbindungen sind nur in stark alkalischen Lösungen beständig (Bildung von Hydroxokomplexen). Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt vollständige Protolyse zu den entsprechenden Oxidaquaten. Diese scheiden sich auch relativ leicht aus den sauren Aufschlußlösungen ab (*warum?*).

#### Frage:

Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der „Aufschlußreaktion“:



1) Derartige Verbindungstypen sollten vielfach besser als Doppeloxide formuliert werden, sofern nicht Beweise für das Vorliegen definierter Oxo-Anionen neben Kationen in der Struktur erbracht wurden (vgl. auch SELBIN, J., Angew. Chem. 78, 736 (1966)).

*Versuch 2:*

Man verdünne einen Teil der Titan-oxidsulfat-Lösung mit etwas (!) Wasser und koche: Niederschlag von  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ ; für die Reaktion



errechnet sich ein  $pK$ -Wert von  $\sim 29$ .

*Frage:*

Warum erfolgt die analoge Abscheidung von  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$  ( $\text{HfO}_2 \cdot \text{aq}$ ) erst bei höheren  $pH$ -Werten (Abstufung der Basendonatorwirkung!)?

Für die früher als Titandioxid-aquate formulierten Produkte wurde IR-spektroskopisch und durch Messung der Protonenresonanz festgestellt, daß das ortsfest gebundene Wasser in Form von  $\text{OH}$ -Gruppen vorliegt.

Die leichte protolytische Fällung der einzelnen Oxidaquate zeigt auch folgender Versuch:

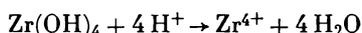
*Versuch 3:*

Man versetze je einen Teil der oben bereiteten Titan-oxidsulfat-Lösung bzw. einer Lösung von Zirkonium-oxidnitrat  $\text{ZrO}[\text{NO}_3]_2$  oder -chlorid  $\text{ZrOCl}_2$  mit den wäßrigen Lösungen von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  und Urotropin (D.III.8., Versuch 4)!

Es fallen letztlich die Niederschläge von  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ab  $pH < 0$ ) bzw.  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$  ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$  ab  $pH = 1$ ) aus; für



folgt ein  $pK$ -Wert von rd. 26.  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  und  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$  sind in starken Säuren leicht löslich. Unter Annahme, daß beim Zirkonium die Reaktion nach



verläuft, errechnet sich ein  $pK$ -Wert von 1,2. Beim Erhitzen der Niederschläge tritt schnell Alterung (?) ein.

*Fragen:*

1. Handelt es sich bei obigen Reaktionen um einfache Fällungsvorgänge?
2. Was geschieht, wenn eine schwach saure Titanoxid-Salzlösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  gekocht wird (*Reaktionsgleichung!*)?

Zirkonium neigt leicht zur Bildung von Acidokomplexen (z. B. Carbonato-, Oxalato-, Sulfatokomplexe).

*Versuch 4:*

Zu einer verdünnten Lösung von Zirkonium-oxidnitrat oder -chlorid gebe man tropfenweise eine Lösung von  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$  hinzu. Der entstehende Niederschlag (?) löst sich im Überschuß des Fällungsreagens auf. Beim Erhitzen bildet sich dann wieder ein Niederschlag (*warum?*).

*Aufgabe:*

Man unterrichte sich — im Hinblick auf eine analytische Verwendung — über die Beständigkeit der Acidokomplexe des Zirkoniums und ihr Verhalten gegenüber starken Säuren (z. B.  $\text{Zr-Th}$ -Trennung!). Welche Komplexe sind für das Titan von analytischer Bedeutung (s. auch Versuch 6)?

Als Vorprobe auf Titan empfiehlt sich das Schmelzen der Substanz mit Natrium.

*Versuch 5:*

In einem Glühröhrchen wird die Probe mit einem Stückchen Natrium erhitzt, bis das Glas erweicht (Schutzbrille! Abzug!). Dann wirft man das heiße Röhrchen in ein kleines Becherglas mit kaltem Wasser und säuert an. Es tritt die rotviolette Farbe des Titan(III)-Ions auf.

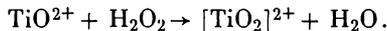
Titanverbindungen der Oxydationsstufe +3 entstehen auch, wenn eine Titan(IV)-Salzlösung mit naszierendem Wasserstoff (z. B. Zink + HCl) behandelt wird. Man führe den Versuch durch!

Titan(III)-Salze sind sehr starke Reduktionsmittel (z. B. Reduktion von Perchlorat; s. D.II. 3.6.5.; Titanometrie; G.I. 4.2.3.8.).

*Aufgaben:*

1. Erkläre, warum die Farbe von Titan(III)-Salzlösungen beim Stehen an der Luft verblaßt!
2. Vermag eine  $10^{-6}$  M Titan(III)-Salzlösung, die 1 mol/l Titan(IV)-Ionen enthält, eine  $10^{-6}$  M Eisen(III)-Salzlösung noch vollständig zu reduzieren, wenn daneben  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Eisen(II)-Ionen zugegen sind?

Äußerst empfindlich gestaltet sich der Titannachweis in Form des gelb bis orangerot gefärbten Peroxotitanyl-Ions  $[\text{TiO}_2]^{2+}$ :



Der Versuch sei nochmals angeführt (s. D.II. 5.3.4.).

*Versuch 6:*

Man verdünne eine Titan-oxidsulfat-Lösung und gebe wenige Tropfen einer 30/igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzu: Intensive Färbung, die in Gegenwart von überschüssigen Fluorid-Ionen ausbleibt (Bildung von  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ). Ebenso wird diese Reaktion durch Uran-, Vanadin- und Molybdänsalze sowie Eisen(III)- und  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen gestört.

Zirkonium gibt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in neutraler Lösung einen weißen Niederschlag von Peroxozirkoniumsäure.

Von Wichtigkeit ist der Zirkoniumnachweis mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

*Versuch 7:*

Eine Zirkoniumsalzlösung wird mit 12 M HCl stark angesäuert (*warum nicht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?*) und mit wenigen Tropfen einer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung versetzt: farbloser Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Zr}_3[\text{PO}_4]_2$ .

Durch die Schwerlöslichkeit seines Phosphats in stark saurer Lösung unterscheidet sich Zirkonium (mit Ausnahme von Hafnium) von allen anderen Metallen (vgl. auch D.II.8.5.3.1.).

Aus einer essigsäuren Titan(IV)-Salzlösung fällt mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ein Gemisch von  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  (*warum?*) und Titan-oxidhydrogenphosphat  $[\text{TiO}]\text{HPO}_4$  aus, das sich leicht in Mineralsäuren löst. Erhitzt man den Niederschlag längere Zeit, so löst er sich nur noch z. T. in Salzsäure (*warum?*).

*Frage:*

Inwiefern ist die vielfach empfohlene Anwendung sirupöser Phosphorsäure zur Fällung des Zirkoniums problematisch?

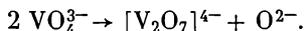
## D.11. Vanadin, Niob und Tantal

Entsprechend der Gruppennummer ist die Hauptoxydationsstufe +5. Als Folge der Lanthanidenkontraktion (D.III. 9.) zeigen Niob und Tantal große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten. Während die Reduktion zu niederen Oxydationsstufen (+4, +3, +2) beim Vanadin leicht gelingt, läßt sich Niob normalerweise nur noch bis zur Oxydationsstufe +3 reduzieren (Versuch 2). Die Reduktion des Tantals ist in wäßriger Lösung nicht mehr möglich. Das Verhalten der Vanadin-(II)-Verbindungen erinnert vielfach an die des Zinks, während Vanadin der Oxydationsstufe +3 in seinen Reaktionen dem Titan(III)-, Eisen(III)- und Aluminium-Ion ähnelt. Die Basendonatorwirkung der Vanadinoxide nimmt mit steigender Oxydationsstufe ab.

*Aufgaben:*

1. Wie läßt sich diese — auch bei anderen Elementen (z. B. Chrom, Mangan usw.) beobachtbare — Erscheinung erklären?
2. Vanadin(IV)-oxid  $\text{VO}_2$  ist amphoter. Erkläre rein qualitativ die Existenz der Verbindungen  $\text{VSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ !

Die Elemente dieser Gruppe bilden in ihrer höchsten Oxydationsstufe leicht Isopolysäuren (D.I. 2.3.5.). Diese entstehen durch Zusammentritt gleichartiger einkerniger Oxokomplexe (z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ) zu mehrkernigen Komplexen, wobei formell  $\text{O}^{2-}$ -Ionen abgespalten werden:

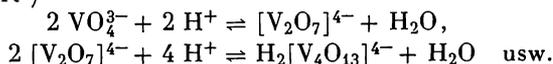


Die Koordinationszahl des ursprünglichen Zentralions bleibt erhalten (Versuch 1). Eine „Kondensation“ ungleichartiger einkerniger Oxokomplexe führt zu den Anionen der entsprechenden Heteropolysäuren (s. auch D.I. 2.3.5.).

*Versuch 1:*

Eine wäßrige Lösung von Natriumvanadat  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  wird tropfenweise (!) mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Die ursprünglich farblose Lösung verfärbt sich über gelb nach orange-gelb. Aus konzentrierten Lösungen fällt schließlich das Oxidhydrat  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus (vgl. auch D.III. 12., Versuch 7), das bei weiterem Säurezusatz zum hellgelben Vanadyl(V)-Ion  $[\text{VO}_2]^+$  gelöst wird.

Bei der durch den Säurezusatz erfolgenden Aggregation stellen sich Gleichgewichte von der Art<sup>1)</sup>



sowie  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  ein.

Für  $1/2 \text{V}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + \text{OH}^-$  gilt  $pK = 14,1$ .

*Fragen:*

1. Ist es berechtigt, bei den Tetravanadaten, z. B.  $\text{Na}_4[\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}]$ , von „Metavanadaten“  $[(\text{NaVO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  zu sprechen? Man vergleiche die analoge Fragestellung zum Problem der Meta- und Polyphosphate!

<sup>1)</sup> S. auch JARR, K. F., und J. FUCHS, Angew. Chem. 78, 725 (1966).

2. Was ist der Grund, daß in wäßriger Lösung keine (hydratisierten) Vanadin(V)- und Vanadin(IV)-Ionen auftreten?

Die unterschiedliche Wirkung verschieden starker Reduktionsmittel zeigt folgender Versuch:

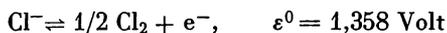
*Versuch 2:*

Man leite  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  in die angesäuerte Vanadat-Lösung ein: Reduktion des Vanadins zur Oxydationsstufe +4 ( $\text{VO}^{2+}$ , Blaufärbung). Das gleiche erreicht man, wenn eine stark salzsaure Vanadatlösung gekocht wird:

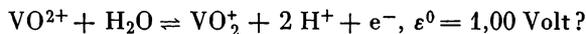


*Frage:*

Warum wird das Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben, obwohl das Standardpotential für den Vorgang



höher liegt als das des Vorgangs

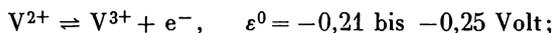


Jodwasserstoff reduziert in saurer Lösung bis zum grünen Vanadin(III)-Ion, dessen Farbe nach dem Verkochen des Jods zu erkennen ist:



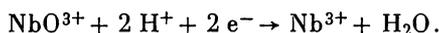
Auch beim Schmelzen von Vanadaten mit Natrium bilden sich Vanadin(III)-Ionen.

Naszierender Wasserstoff (Eintragen von Zink in eine schwach schwefelsaure Vanadat-Lösung) schließlich reduziert bis zum violetten Vanadin(II)-Ion. Das Durchlaufen der dazwischenliegenden Oxydationsstufen ist leicht am Farbwechsel der Lösung zu erkennen. Die Vanadin(II)-Salze sind wirksame Reduktionsmittel:



so werden beispielsweise in saurer Lösung  $\text{NO}_3^-$  zu  $[\text{NH}_4]^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  zu  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  reduziert.

Zur Reduktion des Niobs der Oxydationsstufe +5 versetze man eine saure Niobsalz-Lösung mit etwas Zink oder Zinn und erwärme eventuell: Reduktion unter Blau- bzw. Braunfärbung:



Die Ähnlichkeit der Vanadate mit den Wolframaten, Molybdaten, Chromaten, Manganaten(V), Arsenaten, Phosphaten und Sulfaten zeigt sich auch in ihrer Fällbarkeit durch eine Reihe von Schwermetall- und Erdalkali-Ionen (s. a. bei den betreffenden Elementen!).

*Versuch 3:*

Zu einer Natriumvanadat-Lösung gebe man die Lösungen von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}_2[\text{NO}_3]_2$ , und  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ .

Die Vanadate des Eisens, Silbers ( $pK_L$  für  $\text{AgVO}_3 = 9,9$ ) und Bleis sind gelb bis rot gefärbt, die des Quecksilbers und Bariums dagegen weiß.

Analytisch von Wichtigkeit ist hauptsächlich das Verhalten der neutralen oder ammoniakalischen Vanadat-Lösungen gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ :

*Versuch 4:*

Man sättige eine ammoniakalische Vanadat-Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Lösung färbt sich intensiv rotviolett ( $[\text{VS}_4]^{3-}$ ). Bei Zusatz von  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  färbt sich die Lösung, je nach dem Schwefelgehalt des  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ , unter Bildung von Thiovanadaten braun bis rotviolett.

Säuert man Thiovanadat-Lösungen an, fällt braunes  $\text{V}_2\text{S}_5$  aus. Die abzentrifugierte Lösung ist bläulich gefärbt (*warum?*)<sup>1</sup>

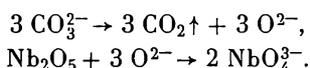
Zum anderen kann als Nachweis des Vanadins der Oxydationsstufe +5 die Bildung des Peroxovanadin(V)-Ions dienen.

*Versuch 5* (s. auch F.2.1.2.6.6.):

Die in einer sauren Vanadin(V)-Salzlösung neben  $\text{VO}_2^+$ -Ionen vorhandenen  $\text{VO}^{3+}$ -Kationen reagieren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung rötlich-braun gefärbter  $\text{VO}_2^{3+}$ -Ionen. Letztere ergeben mit weiterem  $\text{H}_2\text{O}_2$  die schwach gelb gefärbte Peroxovanadinsäure  $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$ , so daß tunlichst ein Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu vermeiden ist. Man führe den Versuch in möglichst saurer Lösung (etwa 15- bis 20%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - oder  $\text{HNO}_3$ -Lösung) durch (*warum?*). Zum Nachweis von Vanadin neben Chrom mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vgl. D.III. 12.1., Versuch 12!

Für die Reaktionen des Niobs und Tantals verwendet man zweckmäßigerweise Lösungen von Alkaliniobaten bzw. -tantalaten. Zur Nomenklatur dieser Verbindungen siehe Seite 579, Fußnote.

Man erhält sie z. B. durch Schmelzen der entsprechenden Pentoxide,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :



Die Schmelze wird in Wasser gelöst.

*Frage:*

Inwiefern handelt es sich bei diesem „Schmelzaufschluß“ um eine Base-Antibase-Reaktion (vgl. D.I. 4.4.3.2.)?

Die den Niobaten und Tantalaten zugrunde liegenden Säuren sind im freien Zustand nicht beständig. Das schon beim Vanadin der Oxydationsstufe +5 beobachtete Kondensationsbestreben ist in diesem Fall sehr stark ausgeprägt.

*Versuch 6:*

Man säure die Lösungen der Niobate und Tantalate mit Mineralsäure an. Es fallen — selbst bei  $\text{pH} = 0$  (*warum?*) — die betreffenden Oxidaquate  $\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$  ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) gelartig aus. Nach kurzem Erhitzen sind diese in den meisten Säuren praktisch unlöslich (*warum?*).

*Versuch 7:*

Will man mit sauren Niob- bzw. Tantal-Lösungen arbeiten (Versuch 2), so löst man am besten die frisch gefällten (!) Oxidaquate in Mineralsäuren oder die Pentoxide in Flußsäure (*Reaktion?*). Die flußsaure Lösung wird im Platintiegel mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht (?) und anschließend mit Wasser aufgenommen.

Neben dem Nachweis des Niobs durch Reduktion (Versuch 2) kann auch die Peroxonioabsäure  $\text{H}[\text{NbO}_4] \cdot \text{aq}$  zur Identifizierung des Niobs neben Tantal herangezogen werden.

*Versuch 8:*

Übergießt man in der Kälte frisch gefälltes  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$  mit wenig Perhydrol und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so bildet sich die gelb gefärbte Peroxonioabsäure. Die entsprechende Peroxosäure des Tantals ist farblos.

## D.12. Chrom, Molybdän und Wolfram

In Übereinstimmung mit der Gruppennummer besitzen diese Elemente in vielen ihrer Verbindungen die Oxydationsstufe +6. Daneben werden auch niedrigere Oxydationsstufen erreicht, die in einzelnen Fällen leicht zugänglich sind (z. B. Versuch 8, 15). Die in wäßriger Lösung vielfach blau gefärbten Chrom(II)-Salze sind starke Reduktionsmittel:



Die Reaktionen des Chrom(III)-Ions ähneln in manchem den Eisen(III)- und Aluminium-Ionen, die des Chroms der Oxydationsstufe +6 teilweise den Vanadin-Ionen der Oxydationsstufe +5.

## 12.1. Reaktionen des Chroms

Für die folgenden Versuche verwende man jeweils eine Chrom(III)-Salzlösung!

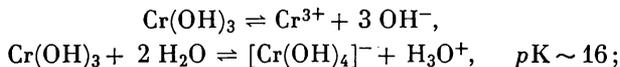
*Versuch 1:*

Man löse in der Kälte eine Spatelspitze eines violetten (!) Chrom(III)-Salzes in wenig Wasser. Die violette Lösung enthält  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter Bildung von Acido-aquo-Komplexen tiefgrün (Hydratisomerie).

*Fragen:*

1. Erfolgt auch in stark verd.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Lösungen beim Erwärmen ein Farbumschlag? Rolle des MWG!
2. Die Aquo- und Acidogruppen sind in den Chromkomplexen stark gebunden. Durch welche Versuche könnte zwischen den beiden Hydratisomeren  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  unterschieden werden?

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  ist schwer löslich ( $pK_L = 30,2$ ); es zeigt amphoterer Charakter, vereinfacht:

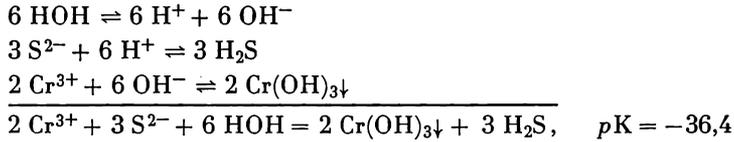


ebenso wie bei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  diskutiere man auch hier die Bedeutung dieses  $pK$ -Wertes (vgl. D.III. 8., Versuch 2)!

Als schwache Base bildet  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  keine löslichen Salze mit schwachen Säuren.

*Versuch 2:*

Versetzt man eine Chrom(III)-Salzlösung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ , so erfolgt „protolytische Fällung“ von grünem  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :



Das gleiche Verhalten zeigen beispielsweise auch Zirkonium(IV)-, Titan(IV)- und Aluminium-Ionen gegenüber  $\text{S}^{2-}$ -Ionen.

*Versuch 3:*

Völlig analog verlaufen die Fällungen von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Urotropin (Aufkochen!). Stark vereinfacht:



Aus einer 0,01 M Chrom(III)-Salzlösung beginnt die Fällung bei  $\text{pH} = 5,0$ . Bei weiterer Zugabe von Alkalihydroxid erfolgt z. T. ab  $\text{pH} = 13$  bis 14 Auflösung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  zu  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Ebenso löst sich  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  bei Überschuß an  $\text{NH}_3$  teilweise unter Bildung von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

*Frage:*

Erfolgt aus tartrathaltigen Lösungen die Fällung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ?

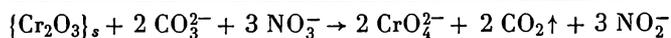
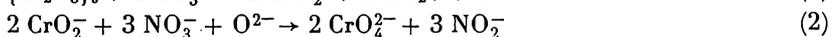
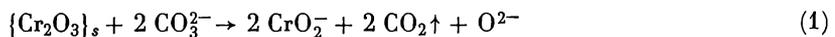
Man könnte vermuten, daß bei Zusatz von Natriumacetat zu einer Chrom(III)-Salzlösung die Base  $\text{Ac}^-$  mit den Hydronium-Ionen zu (wenig dissoziierter) Essigsäure reagiert ( $\text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HAc} + \text{H}_2\text{O}$ ; Ausbildung des Puffersystems  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$ ) und somit  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ausfällt (MWG!). Es bildet sich aber, analog wie im Fall von Eisen(III)- und Aluminium-Ionen, ein Acetatokomplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{Ac}_6]^{+}$ . Während jedoch der Aluminium- und der Eisenkomplex in der Hitze zu schwerlöslichen basischen Acetaten zersetzt werden, läßt sich der betreffende Chromkomplex nicht hydrolysieren (s. auch D.II. 8.5.3.1., S. 527).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium- und Eisen(III)-Ionen enthält der ausfallende Niederschlag jedoch auch Chrom, während Aluminium- und Eisen(III)-Ionen z. T. in Lösung bleiben, da sich Chrom(III)-, Aluminium- und Eisen(III)-Ionen in ihren löslichen bzw. schwerlöslichen Komplexen z. T. gegenseitig vertreten können.

Chrom(III)-Verbindungen lassen sich sowohl durch „oxydierendes Schmelzen“ als auch in wäßriger Lösung zur Oxydationsstufe +6 oxydieren.

*Versuch 4:*

Man schmelze auf einer Magnesiumrinne etwas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit einem feingepulverten Gemisch von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ : Die Schmelze färbt sich durch gebildetes  $\text{CrO}_4^{2-}$  gelb („Oxydationsschmelze“ D.I. 4.5.2.3.; s. auch D.III.14.1.):



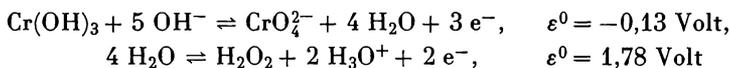
*Aufgaben:*

1. Um welchen Typ von Reaktion handelt es sich bei Teilgleichung (1) des Versuchs 4? Nenne ähnliche Beispiele!
2. Formuliere die allgemeine Oxydationsgleichung des Nitrat-Ions für Salzschnmelzen!
3. Würde sich  $\text{CrO}_4^{2-}$  auch bei Abwesenheit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bilden? (Oxydationsreaktionen in Salzschnmelzen!)

Ebenso ist die Oxydation zur Stufe des Chromats in alkalischer Lösung leicht möglich.

*Versuch 5:*

Zu einer Chrom(III)-Salzlösung gebe man eine Mischung von  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Gelbfärbung. Man vereinige die beiden Teilgleichungen



zur Summengleichung (s. auch D.II. 5.3.3.)!

*Aufgabe:*

Anhand der Reaktionsgleichung

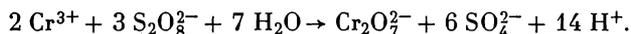


erläutere man mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung, warum die Oxydation von Chrom(III)-Ionen in alkalischer Lösung bevorzugt verläuft!

In saurer Lösung gelingt die Oxydation zur Stufe +6 nur noch mit den stärksten Oxydationsmitteln.

*Versuch 6:*

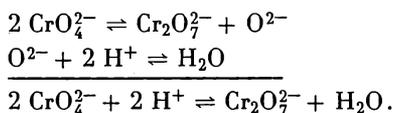
Eine mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Chrom(III)-Salzlösung versetze man mit einer Spatelspitze festen Kaliumperoxodisulfats und koche kurze Zeit. Die Lösung färbt sich durch Bildung des Dichromat-Ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Versuch 7) orange (vgl. auch D.II. 6.5.5.1.):



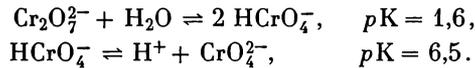
Auch das Chrom bildet, ebenso wie seine beiden Homologen, Isopolysäuren (D.I. 2.3.5.). Die einfache Kondensation des Oxokomplexes  $\text{CrO}_4^{2-}$  führt in saurer Lösung zum Dichromat-Ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

*Versuch 7:*

Man löse etwas  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in Wasser und säure mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Es erfolgt Farbumschlag nach orange:



Bei Zusatz einer Base verschiebt sich das Gleichgewicht wieder zur Seite des Chromats. Das gleiche geschieht beim Verdünnen mit Wasser (MWG):

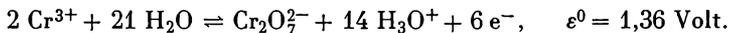


Die Bildung mehrkerniger Isopolysäuren-Anionen beobachtet man an den Farbänderungen, wenn eine nahezu gesättigte  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ -Lösung mit steigenden Mengen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt wird. Bei genügendem Säurezusatz scheidet sich ein Großteil des Chroms als hochpolymeres rotes  $\text{CrO}_3$  aus (vgl. auch E.2.1.4.). Daneben entsteht Chromylsulfat  $\text{CrO}_2\text{SO}_4$ . Man führe den Versuch durch!

*Frage:*

Warum löst sich  $(\text{CrO}_3)_x$  bei Säurezusatz nicht unter Ausbildung von  $\text{Cr}^{6+}$ -Ionen?

Chrom der Oxydationsstufe +6 wirkt in saurer Lösung als starkes Oxydationsmittel; es wird hierbei zu Chrom(III)-Ionen reduziert, so daß ein Farbumschlag von Orange nach Grün auftritt (vgl. unbedingt D.I. 4.5.1.5., S. 438):



*Versuch 8:*

Man erhitze  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit konz.  $\text{HCl}$  (Abzug!). Ebenso gebe man zu je einer mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Chromatlösung  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser (s. auch D.II. 6.3.1.), eine Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (s. auch D.II. 6.5.1.1., Versuch 13) sowie eine solche von  $\text{KJ}$ !

Für die einzelnen Reaktionen sind die Ionengleichungen zu entwickeln.

*Frage:*

Was erfolgt nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser zu einer nicht angesäuerten  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung?

Von Bedeutung ist die Schwerlöslichkeit einer Reihe von Schwermetallchromaten. Darin zeigt sich auch die Ähnlichkeit der Chromate mit den Vanadaten, Wolframaten, Molybdaten, Arsenaten, Phosphaten und Sulfaten.

*Versuch 9:*

Zu einer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung gebe man die Lösungen von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}_2[\text{NO}_3]_2$  und  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ . Sämtliche Niederschläge sind kräftig gefärbt.

	$\text{BaCrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4$	$\text{PbCrO}_4$
$pK_L$ :	9,7	11,7	8,7	13,8

*Frage:*

Warum ist beispielsweise die Bariumchromatfällung aus einer neutralen Dichromat-Lösung nicht quantitativ? Welchen Einfluß hat ein Zusatz von Natriumacetat auf das Ausmaß der Fällung?

Man führe im Zusammenhang mit dieser Frage noch folgenden Versuch durch:

*Versuch 10:*

Eine 0,01 m  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCrO}_4^-$ ) wird mit einem Tropfen Bromkresolgrün versetzt. Die Farbe ist gerade noch grün (blau:  $pH = 5,4$ , gelb:  $pH = 3,8$ ). Gibt man nun die (neutrale) Lösung von beispielsweise  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$

hinzu, schlägt die Indikatorfarbe nach Gelb um (*warum?*). Man erkennt die Farbänderung deutlich, wenn man das  $\text{PbCrO}_4$  abzentrifugiert.

Für den analytischen Chromnachweis ist weiterhin die Bildung des Chromylchlorids  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  von Bedeutung.

#### Versuch 11:

Man benutze den im „Präparativen Teil“ (E.5.3.,) angeführten Versuch sinngemäß zum analytischen Chromnachweis. Dazu hydrolysiere man das gebildete Chromylchlorid mit Natronlauge (Reaktionsgleichung!). Es stören Fluorid-Ionen (Bildung von Chromylfluorid!) sowie eventuell größere Mengen an Jodid (Oxydation zu Jod).

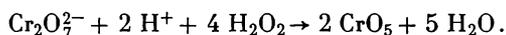
#### Frage:

In welche Verbindungsklasse gehört Chromylchlorid?

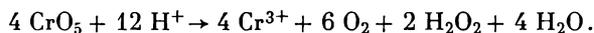
Sehr spezifisch gestaltet sich der Chromnachweis als Chromperoxid  $\text{CrO}_5$ , das als Oxoniumverbindung durch bestimmte organische Lösungsmittel (z. B. Äther, Methyl-isobutyl-keton) stabilisiert werden kann.

#### Versuch 12:

Man säuere einige Tropfen einer Chromatlösung mit wenig verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  an, überschichte mit Äther oder Methyl-isobutyl-keton, gebe etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und schüttele sofort um. Die organische Phase wird tiefblau gefärbt:



Nach einiger Zeit verblaßt die Blaufärbung, die wäßrige Phase färbt sich gleichzeitig grün:



Das gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann sekundär weiter zerfallen.

Die Peroxoverbindungen des Titans (D.III. 10., Versuch 6) und Vanadins (D.III. 11., Versuch 5) lösen sich nicht in der organischen Phase. Somit kann Chrom neben ihnen nachgewiesen werden. Bei Gegenwart von Vanadin sollte man trotzdem darauf achten, daß nicht in zu stark saurer Lösung gearbeitet wird (Zersetzung von  $\text{CrO}_5$ !), obwohl dadurch der Vanadinnachweis weniger empfindlich wird.

## 12.2. Reaktionen des Molybdäns und Wolframs

Es werden Lösungen von Ammoniummolybdat ( $[\text{NH}_4]_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; vereinfacht meist als  $[\text{NH}_4]_2\text{MoO}_4$  formuliert. Ist dieses Verfahren berechtigt?) bzw. Natriumwolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  für die Versuche verwendet.

#### Versuch 13:

Man versetze je eine Molybdat- und Wolframat-Lösung tropfenweise mit verd.  $\text{HNO}_3$ .

Im Fall der Molybdat-Lösung entsteht ein weißer Niederschlag von  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , der bei weiterem Zusatz von Säure unter Bildung des Molybdänyl-

Kationen  $\text{MoO}_4^{2-}$  gelöst wird. (Ebenso enthalten Molybdän(V)-Lösungen in 10 bis 12 M HCl nur das monomere  $\text{MoO}_3$ -Kation.)

*Frage:*

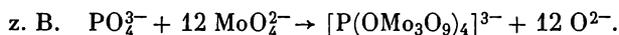
Warum entstehen nach dem Ansäuern einer Molybdat-Lösung keine hydratisierten Mo(VI)-Ionen?

Aus der Wolframat-Lösung scheidet sich weißes Oxidhydrat  $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ab, das in der Hitze gelb wird (?).

*Man orientiere sich über Acidosäuren des Molybdäns!*

Die Abscheidung der Oxidhydrate von Molybdän und Wolfram verläuft über die Bildung der entsprechenden Isopolysäuren, die sich mit steigendem Säurezusatz aus den Molybdaten und Wolframatn durch „Kondensation“ von OH-Gruppen unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt bilden (s. auch D.III.11., Versuch I; D.III.12.1., Versuch 7). Demnach ist es nicht verwunderlich, daß Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  und  $\text{HVO}_3$  (bzw. mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen im Gitter) im festen Zustand nicht existieren, sondern nur die entsprechenden Oxidhydrate. Eine Bestätigung fand diese Annahme durch Messungen der magnetischen Kernresonanz und der IR-Absorption an den Oxidhydraten  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Der Zusammentritt verschiedenartiger einkerniger Oxokomplexe ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{GeO}_4^{4-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  usw.) mit denen des Molybdäns und Wolframs ist analytisch von Wichtigkeit (Heteropolysäuren, D.I.2.3.5., F.2.1.6.2.):



*Versuch 14:*

Die Molybdat- bzw. Wolframat-Lösung wird stark salpetersauer gemacht, mit etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{KCl}$  und nur wenigen (!) Tropfen (*warum?*) einer verd.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung versetzt. Bei gelindem Erwärmen entstehen in der Molybdän-Lösung gelbe, in der Wolfram-Lösung farblose Kristalle der entsprechenden Molybdat- bzw. Wolframatophosphate. Man prüfe die Löslichkeit der Niederschläge in  $\text{NaOH}$  (*Reaktion?*)!

Arsenate geben ebenfalls einen gelben Niederschlag, Germanate und Silicate gelbfärbte (lösliche) Verbindungen analoger Zusammensetzung.

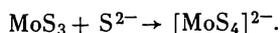
*Frage:*

Wie verhalten sich Heteropolysäuren gegenüber geeigneten Reduktionsmitteln (z. B. Stannit-, Sulfid-Lösung usw.)?

Man prüfe das Verhalten von Molybdän- und Wolfram-Lösungen gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ !

*Versuch 15:*

In eine angesäuerte Molybdat-Lösung wird  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die Blaufärbung der Lösung deutet darauf hin, daß etwas Molybdän reduziert worden ist. Erst allmählich scheidet sich ein Teil des Molybdäns als schwarzbraunes  $\text{MoS}_3$  ab. Seine quantitative Fällung ist nur unter Druck zu erreichen.  $\text{MoS}_3$  ist in konz. HCl praktisch unlöslich. Mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  bildet es lösliches rotes Thiomolybdat, das durch Säuren zu  $\text{MoS}_3$  zersetzt wird:



Ebenso erfolgt Reduktion beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine angesäuerte Wolframat-Lösung (Blaufärbung). In alkalischer Lösung bildet sich lösliches Thiowolframat  $[\text{WS}_4]^{2-}$ , aus dem beim Ansäuern hellbraunes  $\text{WS}_3$  entsteht.

### 12.3. Zur Frage des Molybdän- und Wolframblaus<sup>1)</sup>

Die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen der Oxydationsstufe +6 führt zu Verbindungen niedriger Oxydationsgrade. In den als Molybdän- und Wolframblau bekannten Produkten liegt jeweils weder eine einzige Verbindung noch ein einheitlicher Oxydationsgrad vor. Je nach den Ausgangsverbindungen (z. B.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Molybdate; Analoges gilt für Wolfram), den angewandten Reduktionsmitteln (z. B.  $\text{Zn}$ ,  $\text{SnCl}_2$  bzw.  $\text{Pb}$  in salzsaurer Lösung, Erhitzen von z. B.  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit Molybdänpulver im abgeschmolzenen Rohr bei  $110^\circ\text{C}$  usw.) und der Reaktionsdauer gelangt man zu verschiedenen Verbindungen, die oxidischer oder hydroxidischer Natur sein können (Tabelle D.29.). Beim analytischen Nachweis des Wolframs als „Wolframblau“ treten nur die „Blauhydroxide“ auf.

Tabelle D.29.  
Molybdänblau-Arten

Oxydationsgrad	Kristallisierte Verbindungen	Röntgenamorphe Verbindungen
5,76	$\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_{2,88} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,66	—	$\text{H}[\text{Mo}_3\text{O}_9]$
5,50	$\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	$\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,20	$\text{MoO}_{2,60} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—
5,00	$\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})_{1,0}$	—

Kristallisierte Wolframblau-Arten

Oxydationsgrad	Verbindungen	
	aus $\text{WO}_3$	aus $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5,90	$\text{WO}_{2,90}(\text{OH})_{0,1}$	—
5,67	$\text{WO}_{2,67}(\text{OH})_{0,33}$	—
5,64	—	$\text{WO}_{2,82} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,50	$\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	—

Die konstante Zusammensetzung der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen wurde u. a. durch Analyse und thermischen Abbau bewiesen. Die Untersuchung der kernmagnetischen Protonenresonanz lieferte starke Hinweise für die hydroxidische Natur der Produkte.

*Frage:*

Was sind Wolframbronzen? (Vgl. E.3.5.4., S. 669).

<sup>1)</sup> GLEMSER, O., Angew. Chem. 73, 785 (1961).

*Versuch 16:*

Zu einer salzsauren Molybdän- bzw. Wolfram-Lösung gebe man etwas Zn oder  $\text{SnCl}_2$ . Es erfolgt Reduktion zu Molybdän- bzw. Wolframblau. Sehr gut lassen sich die Farbänderungen bei der Reduktion einer  $\text{WO}_3$ -Aufschlämmung (nicht das Oxidhydrat verwenden!) mit Zinkgranalien in salzsaurer Lösung beobachten. Es erfolgt Farbänderung über blau und violett nach braun; nach längerer Zeit bilden sich um die am Boden liegenden Granalien olivgrüne Zonen, die beim Umschütteln verschwinden. Die Lösung wird grün.

Eine sehr empfindliche Vorprobe auf Molybdän ist das Abrauchen der molybdat-haltigen Substanz in offener Schale mit wenigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis nahe zur Trockene. Als Folge der Reduktion durch Staubteilchen aus der Luft usw. bilden sich ebenfalls blau gefärbte Produkte. Diese Vorprobe ist bei Gegenwart metallischen Wolframs nicht eindeutig, da bei Oxydation des Metalls mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenfalls blaue Verbindungen entstehen.

Zum Nachweis von Molybdän neben Wolfram eignet sich die Bildung des rot-gefärbten, wasserlöslichen  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -Ions.

*Versuch 17* (s. auch F.2.1.2.6.5.):

Je ein Tropfen einer Molybdat-Lösung und 10%iger  $\text{KSCN}$ -Lösung werden auf Filterpapier gebracht, das man vorher mit verd.  $\text{HCl}$  (1:1) angefeuchtet hat (konz.  $\text{HCl}$  zerstört den Komplex!). Setzt man anschließend etwas  $\text{SnCl}_2$ -Lösung (etwa 5%ige Lösung in 3 n  $\text{HCl}$ ) hinzu, bildet sich ein hellroter Fleck oder Ring der komplexen Molybdän(III)-Verbindung. (Stören bei dieser Reaktion Eisen(III)-Salze?) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolframatn bilden sich durch Reduktion blaugefärbte Verbindungen, die als Fleck von einem roten Ring der Molybdänverbindung umgeben sind (Kapillartrennung!).

*Versuch 18:*

Analog zu Chrom (D.III.12.1., Versuch 9) fälle man aus neutralen (*warum?*) Molybdat- und Wolframat-Lösungen eine Reihe von Schwermetallsalzen.

Beispielsweise:	$\text{Ag}_2\text{WO}_4$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	$\text{PbMoO}_4$	
$pK_L$ :	9,3	10,6	5,4	.

## D.13. Die Elemente der Actiniumreihe (Thorium, Uran)

Die Elemente Actinium (OZ = 89) bis Lawrencium (OZ = 103) bilden die Actiniumreihe, während zu den eigentlichen „Actiniden“ die Elemente gehören, deren 5f-Elektronenzustände aufgefüllt werden (s. auch D.I. 2.1.1.3.). Hier bestanden bis vor kurzem speziell im Fall der Anfangsglieder noch keine einheitlichen Ansichten. Ebenso bleibt abzuwarten, inwieweit man bei höheren Transuranen (hier handelt es sich um die Elemente, die auf das Uran folgen) eine eindeutige Unterscheidung sämtlicher Energiestufen treffen kann. Wegen der Eigenstrahlung erfolgt ständig eine Anregung der Elektronen, so daß sich „hybridartige“ Zustände ausbilden können.

Actinium, Thorium, Protactinium und Uran zeigen eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, auf Grund derer sie früher in die dritte, vierte, fünfte bzw. sechste Nebengruppe des PSE eingegliedert wurden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Metalle zusammen mit den Transuranen einschließlich Element 103 eine den „Lanthaniden“ analoge Gruppe bilden. Das Ende 1964 entdeckte Element 104 gehört nicht zur Actiniumreihe, sondern ist sicher ein Homologes des Hafniums.

Im Rahmen dieses Buches werden lediglich Chemie und Analytik des Thoriums und Urans behandelt.

### 13.1. Reaktionen des Thoriums

Von Ausnahmen abgesehen, tritt Thorium in seinen Verbindungen lediglich in der Oxydationsstufe +4 auf.

Zu den Versuchen verwende man Lösungen von  $\text{Th}[\text{NO}_3]_4$ .

#### *Versuch 1:*

Man versetze die Reagenzlösung tropfenweise mit Oxalsäure bzw. Ammoniumoxalat und erwärme. Der Niederschlag von  $\text{Th}[\text{C}_2\text{O}_4]_2$  löst sich bei Verwendung von  $[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4$  wieder auf (*Reaktion?*). Säuert man diese Lösung mit konz. HCl an und erhitzt, fällt  $\text{Th}[\text{C}_2\text{O}_4]_2$  wiederum aus (*Reaktion?*).

#### *Versuch 2:*

In Analogie zu den Seltenerdmetallen bildet Thorium ein schwer lösliches Fluorid, jedoch keine Fluorothorate. Deshalb ist  $\text{ThF}_4$  im Überschuß von Flußsäure nicht löslich. Man führe den Versuch durch!

### 13.2. Reaktionen des Urans

Zu den beständigsten Verbindungen des Urans gehören die der Oxydationsstufen +4 und +6. Uran(VI)-Verbindungen ergeben in saurer Lösung Uranylionen  $\text{UO}_2^{2+}$  bzw. in alkalischer Lösung Diuranat-Ionen  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ . Sowohl  $\text{UO}_2^{2+}$ - als auch  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen können in Form schwerlöslicher Salze ausgefällt werden.

Für die Versuche benutze man eine Lösung von  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  oder  $\text{UO}_2[\text{NO}_3]_2$ .

#### *Versuch 1:*

Die Reagenzlösung versetze man mit einer wäßrigen NaOH-, KOH- oder  $\text{NH}_3$ -Lösung: Gelber Niederschlag des betr. Diuranats; z. B.:



Man prüfe die Löslichkeit des Niederschlags in einer  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung (*Reaktion?*)!

#### *Versuch 2:*

Zur Reagenzlösung gebe man eine Lösung von  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ : Brauner Niederschlag von  $[\text{UO}_2]\text{S}$ . Auch hier untersuche man die Löslichkeit in einer  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung!

*Versuch 3:*

Bei Zusatz von  $K_4[Fe(CN)_6]$  zur neutralen oder schwach sauren Reagenzlösung entsteht ein brauner Niederschlag von  $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ . Man behandle den Niederschlag mit NaOH (Gelbfärbung; *Reaktion?*)! Wie verhält sich die entsprechende Kupferverbindung  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  (D.III. 14.2.2., Versuch 13)?

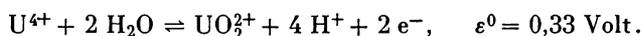
Wie in Versuch 1 und 2 prüfe man auch hier die Löslichkeit der Uranverbindung in  $[NH_4]_2CO_3$ !

*Versuch 4:*

Wichtig für die Trennung des Urans von Chrom und Vanadin ist die Tatsache, daß  $UO_2^{2+}$ -Ionen in salzsaurer Lösung mit  $SCN^-$ -Ionen (KSCN im Überschuß!) gelbgefärbtes  $UO_2(SCN)_2$  bilden, das durch Äther oder Methyl-isobutyl-keton ausgeschüttelt werden kann. Man führe den Versuch durch!

Zur Vorprobe auf Uran als Diperoxouranat-Ion vgl. F.2.1.2.6.6.

Die Überführung des Urans von der Oxydationsstufe +6 zur Stufe +4 gelingt mit starken Reduktionsmitteln:

*Versuch 5:*

Man säuere eine Uranyl-salz-Lösung (am besten mit Schwefelsäure) an und setze Zink hinzu. Die Lösung färbt sich allmählich grün. Beim Versetzen der Uran(IV)-Salzlösung mit Alkalihydroxid fällt braunes  $U(OH)_4$  ( $pK_L = 45$ ) aus.

*Aufgaben:*

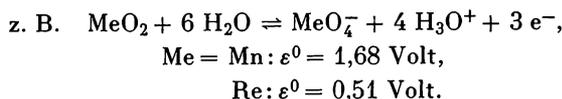
Man orientiere sich über Unterschiede im Verhalten des Thoriums gegenüber

- den Seltenerdmetallen sowie Zirkonium bei der Oxalatfällung,
- Titan und Zirkonium beim Fällen mit Flußsäure!
- Ebenso orientiere man sich über Fällungsmöglichkeiten des Thoriums mit  $K_2CO_3$ ,  $KJO_3$  und  $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6 H_2O$ ! Worin bestehen Unterschiede gegenüber Titan, Zirkonium und den Seltenerdmetallen?
- Warum kommt es beim Lösen von Uran(VI)-oxid in Mineralsäuren zur Bildung von  $UO_2^{2+}$ -Ionen?

**D.14. Siebente und achte Nebengruppe****14.1. Mangan, Technetium und Rhenium**

Vom Mangan kennt man sämtliche Oxydationsstufen zwischen +1 und +7, wobei die Oxydationsstufen +2, +4, +6 und +7 am wichtigsten sind. Die Mangan(II)-Verbindungen erinnern vielfach an die des Eisens, Kobalts und Nickels derselben Oxydationsstufe. Andererseits ist Mangan dem Chrom, seinem linken Nachbarn im PSE, ähnlich. Auch in dieser Nebengruppe zeigt sich deutlich die Zunahme der Beständigkeit der höchsten Oxydationsstufe mit steigender

Ordnungszahl. So sind beispielsweise Perrhenate (z. B.  $\text{KReO}_4$ ) schwächere Oxydationsmittel als Permanganate (z. B.  $\text{KMnO}_4$ ):



Die Pertechetate ( $\text{TcO}_4^-$ ) ordnen sich in diese Abstufung gut ein. Technetium, von dem nur künstliche radioaktive Isotope bekannt sind, erreicht die der Gruppennummer entsprechende Oxydationsstufe außerdem im Oxid  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ , Sulfid  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  und Oxidfluorid  $\text{TcO}_3\text{F}$ .

Letzteres entsteht aus Technetium(IV)-oxid,  $\text{TcO}_2$ , und Fluor bei  $150^\circ\text{C}$ . Eine Weiterfluorierung des  $\text{TcF}_6$  zu  $\text{TcF}_7$  ist bisher nicht gelungen.

In seinem chemischen Verhalten ähnelt das Technetium mehr dem Rhenium als dem Mangan.

Rhenium zeigt Ähnlichkeiten mit seinem linken und rechten Nachbarn im PSE (Wolfram bzw. Osmium). Ebenso wie beim Mangan gibt es vom Rhenium eine Reihe von Verbindungen der Oxydationsstufen  $+1$  bis  $+7$ . Von den Salzen der Perrheniumsäure  $\text{HReO}_4$  sind das Kalium- und Ammoniumsalz am bekanntesten.

In jüngster Zeit sind Penta- und Hexaoxorhenate mit Rhenium in der Oxydationsstufe  $+7$  dargestellt worden. Sie entstehen durch thermische Umsetzung der entsprechenden Tetraoxorhenate(VII) mit den Oxiden bzw. Carbonaten von Natrium, Lithium, Barium, Strontium und Calcium (z. B.  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$ ,  $\text{Ba}_3[\text{ReO}_5]_2$ ). Oxorhenate(VI) ( $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{ReO}_6$ ) bilden sich durch Synproportionierung aus Oxorhenaten(VII), metallischem Rhenium und der entsprechenden Menge an basischem Oxid.

Neben einigen Fällungsreaktionen des Mangan(II)-Ions (Versuche 1 bis 3) wird die Manganchemie<sup>1)</sup> hauptsächlich vom leichten Wechsel der Oxydationsstufen bestimmt (Versuche 4 bis 6; s. auch Versuche 1 bis 3).

#### Versuch 1:

Man versetze Mangan(II)-Salzlösungen mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ !

In den ersten beiden Fällen scheiden sich  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (rosa,  $pK_L = 12,7$ , ab  $pH = 8,3$ ) bzw.  $\text{MnCO}_3$  (weiß,  $pK_L = 10,1$ ) ab. Die Niederschläge färben sich beim Stehen an der Luft jedoch unter teilweiser Oxydation von Mangan(II)- zu Mangan(IV)-Ionen bald braun bis braunschwarz. Es bilden sich Verbindungen des Braunsteins. Die vollständige Oxydation von Mangan(II)-Salzen zu Braunstein ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ ) ist in alkalischer Lösung durch Zugabe von Bromwasser,  $\text{H}_2\text{O}_2$  usw. möglich.

#### Aufgabe:

Bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu einer  $\text{NH}_4^+$ -gepufferten Mangan(II)-Salzlösung entsteht kein Niederschlag (auch in diesem Fall setzt alsbald Oxydation zu Verbindungen

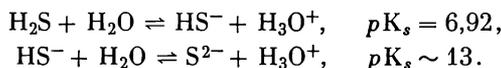
<sup>1)</sup> Sofern Rheniumverbindungen für das Praktikum zur Verfügung stehen, untersuche man typische Reaktionen von Rheniumverbindungen und vergleiche sie mit den entsprechenden des Mangans!

des Mangan(IV)-Ions ein!). Erkläre die Wirkung des  $\text{NH}_4^+$ -Zusatzes im Sinne der BRÖNSTEDSchen Säure-Base-Theorie! Man beachte außerdem, daß das Mangan(II)-Ion einen Hexamminkomplex bildet, wodurch die Konzentration an freien (d. h. hydratisierten) Mangan(II)-Ionen verringert wird.

Zur Fällung des Mangan(II)-Ions eignen sich das Sulfid  $\text{MnS}$  (rosa,  $pK_L = 14,9$  bis  $15,2$ ) und das Ammoniumphosphat  $\text{Mn}[\text{NH}_4]\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (schwach rosastichig, besonders bei größerer Menge erkennbar).

#### Versuch 2:

Beim Versetzen einer neutralen oder ammoniakalischen Mangan(II)-Salzlösung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  fällt wasserhaltiges  $\text{MnS}$  aus. In saurer Lösung reicht die Konzentration an freien  $\text{S}^{2-}$ -Ionen nicht aus, um das Löslichkeitsprodukt von  $\text{MnS}$  zu überschreiten:



Vielfach ist der  $\text{MnS}$ -Niederschlag schmutzig gefärbt, da er auf Grund der Oxydation von  $\text{Mn(II)}$ -Ionen (zu  $\text{Mn(IV)}$ -Verbindungen) und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen (zu Schwefel) aus einem Gemisch von  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnO(OH)}_2$  und Schwefel besteht.

#### Frage:

Wie erklärt sich das im Vergleich zum wasserhaltigen  $\text{MnS}$  kleinere Löslichkeitsprodukt des „grünen“  $\text{MnS}$  ( $pK_L = 22,0$ )?

#### Versuch 3:

Man versetze eine Mangan(II)-Salzlösung mit sek. Natrium- oder Ammoniumphosphat und  $\text{NH}_3$ . Der kristalline Niederschlag von  $\text{Mn}[\text{NH}_4]\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  färbt sich bei Zugabe weniger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  braun (?): Unterschied zu den entsprechenden Magnesium- und Zinksalzen (s. auch D.III. 7.1., Versuch 2).

#### Fragen:

Was geschieht, wenn man  $\text{Mn}[\text{NH}_4]\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sehr stark erhitzt?

Wie verhalten sich allgemein primäre und sekundäre Phosphate beim Erhitzen (s. auch D.II. 8.5.4.1. und D.II. 8.5.4.2.)?

### 14.1.1. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans

Von Mangan(II)-Verbindungen ausgehend, sind die höheren Oxydationsstufen des Mangans sowohl in Lösung als auch in der Salzschnmelze zu erreichen.

#### Frage:

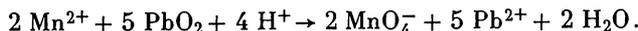
Warum bilden Mangan-Ionen der höchsten Oxydationsstufen in wäßriger Lösung einkernige Oxokomplexe und liegen nicht hydratisiert vor, z. B.  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$ ?

#### Versuch 4:

##### 1. Oxydation von Mangan(II)-Ionen zu $\text{MnO}_4^-$ -Ionen in saurer Lösung

Als Oxydationsmittel können  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$  in schwefelsaurer Lösung ( $\text{Ag(I)}$ -Ionen als Katalysator; höchstwahrscheinlich erfolgt Oxydation zu  $\text{Ag(II)}$ -Ionen; vgl. auch D.II.6.5.5.1.) sowie  $\text{PbO}_2$  und  $\text{NaBiO}_3$  (D.III. 5., Versuch 1.8) in salpetersaurer Lösung dienen.

Man gebe zu einigen Tropfen einer  $\text{MnSO}_4$ -Lösung eine Spatelspitze (manganfreies!)  $\text{PbO}_2$  (Blindprobe!), setze mehrere Milliliter konz.  $\text{HNO}_3$  hinzu und koche einige Minuten. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser und Abzentrifugieren des überschüssigen  $\text{PbO}_2$  erkennt man deutlich die stark violettrote Färbung des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions:



Die Oxydation des Mangans wird in saurer Lösung durch  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ -Ionen,  $\text{H}_2\text{O}_2$  usw. gestört (Versuch 6).

*Frage:*

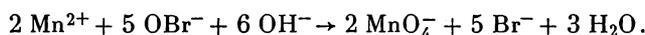
Aus der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials für den Vorgang



sollte folgen, daß die Oxydation von  $\text{Mn(II)}$ -Ionen zu  $\text{MnO}_4^-$ -Ionen in alkalischer Lösung leicht möglich ist. Dies wird (wenn man von der katalytisch beschleunigten Reaktion einmal absieht; Versuch 4.2.) nicht beobachtet. Was ist dafür der Grund?

### 2. Oxydation von Mangan(II)-Ionen zu $\text{MnO}_4^-$ -Ionen in alkalischer Lösung

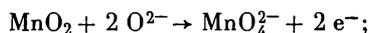
Die Oxydation von Mangan(II)-Ionen mit Hypobromit ist unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer(II)-Ionen möglich:



Man führe den Versuch durch!

### 3. Oxydation in Salzschmelzen (s. auch F.2.1.2.6.2.).

Man schmelze auf einer Magnesiarinne etwas Mangan(II)-Salz oder Braunstein mit der dreifachen Menge eines feingepulverten Gemisches aus gleichen Teilen wasserfreier Soda und Kaliumnitrat (vgl. auch Chrom, Versuch 4!). Die Schmelze färbt sich hauptsächlich grün durch Bildung von Manganat(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



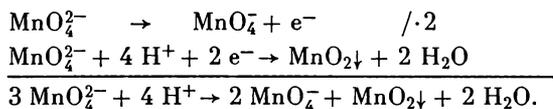
daneben entsteht immer (!) etwas Manganat(V),  $\text{MnO}_4^{3-}$ , (blau). Dieses findet sich ausschließlich in einer „Natrium-Manganat-Schmelze“ (Einfluß des Kations auf die Komplexstabilisierung!). Ebenso kann sich Manganat(V) bilden, wenn die Schmelze stärker alkalisch ist bzw. bei einem Überschuß an Nitrat (*warum?*).

*Aufgabe:*

Man formuliere die Reaktionsgleichung für den Übergang  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$  in der Oxydationsschmelze! Welche Rolle erfüllt das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion?

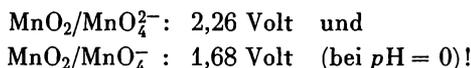
*Versuch 5:*

Löst man die Schmelze aus Versuch 4.3. in wenig Wasser und säuert mit verd. Essigsäure an, erfolgt Farbumschlag nach Rotviolett ( $\text{MnO}_4^-$ ); nach einiger Zeit scheidet sich ein brauner Niederschlag ab ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ ).  $\text{MnO}_4^{2-}$  wirkt redoxamphoter:



*Aufgabe:*

Man erkläre den Vorgang der Redoxdisproportionierung von  $\text{MnO}_4^{2-}$  aus der Größe der Redoxpotentiale für



Man beachte, daß die höchste Oxydationsstufe nicht das höchste Oxydationspotential besitzt (Potential-Inversion! Vgl. auch D.III.16.1.).

Ebenso ist das freie Mangan(III)-Ion sehr unbeständig. Es disproportioniert in saurer Lösung:

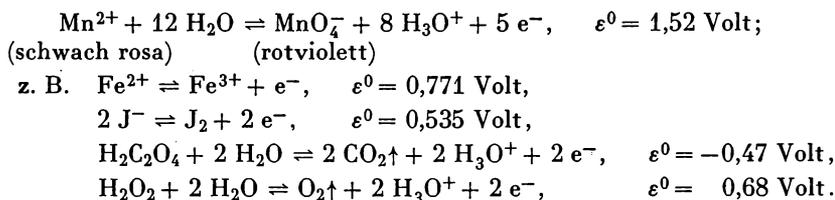


man beachte, daß  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  ( $\text{p}K_L$  rd. 56) schwerer löslich ist als „ $\text{Mn}(\text{OH})_3$ “ ( $\text{p}K_L$  etwa 36)!

Permanganate sind starke Oxydationsmittel.

*Versuch 6:*

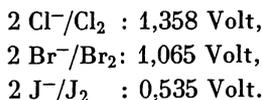
## 1. In saurer Lösung:

*Aufgaben:*

- 1.a) Um wieviel Volt ändert sich das Potential des Systems  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  bei gegebener  $\text{MnO}_4^-$ - und  $\text{Mn}(\text{II})$ -Ionenkonzentration, wenn die Wasserstoffionenkonzentration um je eine Zehnerpotenz erhöht (oder erniedrigt) wird?
- 1.b) Man rechne die  $\text{pH}$ -Werte aus, bei denen von  $\text{KMnO}_4$  Chlorid, Bromid und Jodid bzw. nur Bromid und Jodid und schließlich nur noch Jodid oxydiert werden! Zweckmäßigerweise benutze man die NERNSTsche Gleichung in der Form (vgl. auch D.II. 3.3.1.):

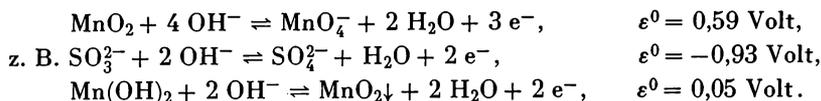
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \cdot 1,6 \text{ pH} + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Die Standardpotentiale für die  $2 \text{X}^-/\text{X}_2$ -Systeme betragen:



2. Erkläre, warum die Reduktion des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions in Gegenwart von Fluorid-Ionen bei der Oxydationsstufe +3 haltmachen kann?
3. Was geschieht beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine stark saure Perrhenatlösung?
4. Welche Oxydationsstufe erreicht Rhenium in den Rheniden?

## 2. In alkalischer Lösung:



In stark alkalischer Lösung wird das  $\text{MnO}_4^-$ -Ion durch  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nur bis zum (grünen)  $\text{MnO}_4^{2-}$ -Ion reduziert; Reduktion mit Sulfit verläuft zum Manganat (V). Das Manganat(V)-Ion disproportioniert in stark alkalischer Lösung:

*Versuch 7:*

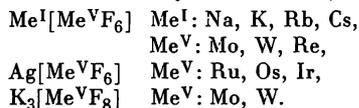
Man gebe zu einigen Millilitern einer 0,01 N Permanganatlösung etwa die gleiche Milliliterzahl 0,5 N NaOH sowie ein bis zwei Tropfen einer 10%igen Sulfitlösung: Grünfärbung.

Die einzelnen Versuche zu 6.1. und 6.2. führe man im Reagenzglas durch, wobei im Fall der Versuche 6.1. zweckmäßigerweise mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anzusäuern ist. Das Chlorid-Ion wird in stärker sauren Lösungen oxydiert. Daß dieses mit verd. HCl nicht der Fall ist, liegt offensichtlich an Reaktionshemmungen beim Abbau des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions sowie der Bildung der Chlormolekel. Nach Lage der Standardpotentiale  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^- = 1,52$  Volt und  $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2 = 1,358$  Volt müßte man eine Oxydation des Chlorid-Ions erwarten.

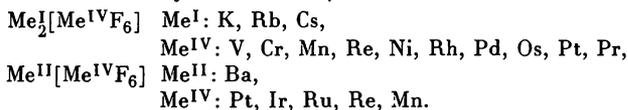
Tabelle D.30.

**Fluorokomplexe**

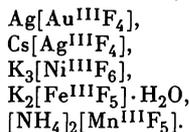
## 1. Zentralatom: Oxydationsstufe +5



## 2. Zentralatom: Oxydationsstufe +4



## 3. Zentralatom: Oxydationsstufe +3

**Oxokomplexe**

## 1. Chromate(IV) und Chromate(V)



Tabelle D.30. (Fortsetzung)

## 2. Manganate(IV) und Manganate(V)

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	$\text{Na}_3\text{MnO}_4$
$\text{Na}_4\text{MnO}_4$	$\text{Rb}_3\text{MnO}_4$
$\text{Ba}_3\text{MnO}_5$	$\text{Sr}_3[\text{MnO}_4]_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$
	$\text{Ba}_5[\text{MnO}_4]_3(\text{OH})$

## 3. Weitere Oxokomplexe

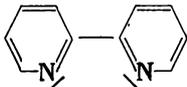
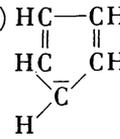
$\text{SrFeO}_3$	$\text{Na}_4\text{CoO}_4$	$\text{LiNiO}_2$	$\text{NaCuO}_2$
$\text{Sr}_2\text{FeO}_4$	$\text{Ba}_2\text{CoO}_4$	$\text{KNiO}_2$	$\text{Na}_3\text{CuO}_3$
$\text{K}_3\text{FeO}_4$	$\text{Ba}_3\text{CoO}_5$	$\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$	$\text{Sr}[\text{CuO}_2]_2 \cdot \text{aq}$
$\text{Me}_2\text{FeO}_4$			
Me <sup>1</sup> : Na, K			
Rb, Cs			
$\text{KRuO}_4$	$\text{Li}_2\text{RhO}_3$	$\text{Li}_3\text{IrO}_4$	
$\text{K}_2\text{RuO}_6$	$\text{Li}_2\text{PdO}_3$	$\text{Na}_2\text{PtO}_3$	
$\text{CaRuO}_6$	$\text{Na}_5\text{OsO}_6$		
	$\text{K}_2\text{OsO}_4$		

## 14.1.2. Stabilisierung von Oxydationsstufen

Die Tatsache, daß bei Nebengruppenelementen *d*-Orbitale zur Verbindungsbildung mit herangezogen werden können, ermöglicht die Ausbildung zahlreicher Oxydationsstufen. Für die Bindung sind hierbei solche *d*-Orbitale von Bedeutung, deren Hauptquantenzahl um eins kleiner ist als die der Valenz-,schale“.

Die folgende Übersicht zeigt die bisher bekannt gewordenen Oxydationsstufen bei den Elementen der ersten Übergangsperiode:

	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc			+	?	+					
Ti	+	+	?	+	+	+				
V	?	+	+	+	+	+	+	+		
Cr	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mn		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Co		+	+	+	+	+	+	?		
Ni		+	+	+	+	+	+			
Cu			?	+	+	+				
Zn					+					

Auffällig sind einmal die niederen Oxydationsstufen +1, 0, -1 und -2, die in einigen Komplexen auftreten. Die folgende Tabelle enthält eine kleine Auswahl. Es handelt sich um Komplexe mit den Liganden CO, CN<sup>-</sup>, NO<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>, Dipyridyl , abgekürzt Dipy, Cyclopentadienyl(anion) ,

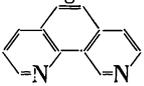
und Benzol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Tabelle

Vanadin:	$[\overset{(-1)}{\text{V}}\text{Dipy}_3]^{-1}$ , $\overset{(0)}{\text{V}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\overset{(+1)}{\text{V}}\text{Dipy}_3]^+$
Chrom:	$\overset{(0)}{\text{Cr}}(\text{CO})_6$ , $\text{C}_5\text{H}_5\overset{(0)}{\text{Cr}}(\text{CO})_2\text{NO}$ , $[\overset{(+1)}{\text{Cr}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+\text{J}$
Mangan:	$[\overset{(0)}{\text{Mn}}(\text{CO})_5]_2$ , $\text{C}_5\text{H}_5\overset{(+1)}{\text{Mn}}(\text{CO})_3$
Eisen:	$\overset{(-2)}{\text{Fe}}\text{H}_2(\text{CO})_4$ , $\overset{(0)}{\text{Fe}}(\text{CO})_5$ , $[\text{C}_5\text{H}_5\overset{(0)}{\text{Fe}}(\text{CO})_2]^-$
Kobalt:	$[\overset{(-1)}{\text{Co}}(\text{CO})_4]^-$ , $[\overset{(0)}{\text{Co}}(\text{CO})_4]_2$ , $\text{C}_5\text{H}_5\overset{(+1)}{\text{Co}}(\text{CO})_2$
Nickel:	$\overset{(0)}{\text{Ni}}(\text{CO})_4$ , $[\overset{(0)}{\text{Ni}}(\text{CN})_4]^{4-}$ , $\text{C}_5\text{H}_5\overset{(+1)}{\text{Ni}}(\text{CO})_2$ .

Ebenso erreicht man durch Komplexbildung die Stabilisierung höherer Oxydationsstufen. Als Liganden sind hierzu besonders Fluor und Sauerstoff geeignet (*warum?*). Legt man bei der Komplexbildung mit Fluor die häufig auftretende Koordinationszahl 6 zugrunde, so ist maximal die Oxydationsstufe +5 stabilisierbar. Bei den Oxokomplexen liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. Selbst bei niedriger Koordinationszahl (z. B. 4) können hohe Oxydationsstufen stabilisiert werden (z. B.  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ). Tabelle D.30. enthält einige Beispiele von Fluor- bzw. Oxokomplexen von Zentralionen verschiedener Oxydationsstufen, wobei Oxydationsstufen, die mit der jeweiligen Gruppennummer übereinstimmen, nicht berücksichtigt wurden.

Für ein weitergehendes Studium der in diesem Kapitel angedeuteten Probleme orientiere man sich u. a. über folgende Fragen:

1. Beschreibe das Zustandekommen der Me—CO-Bindung bei den Carbonylen!
  2. Warum sind Dipyridyl und o-Phenanthrolin gute Komplexbildner?
- 
3. Erkläre elektronenmäßig die Bildung des Ferrocens!
  4. Wie kann die Darstellung der angeführten Fluorokomplexe erfolgen?
  5. Inwiefern ist die Größe des nicht zum Fluorokomplex-Ions gehörenden Alkali- oder Erdalkalimetalls von Einfluß auf die Ausbildung bestimmter Oxydationsstufen?
  6. Welchen Einfluß hat das Mengenverhältnis der einzelnen Kationen für die Erreichung einer bestimmten Oxydationsstufe? Vgl. beispielsweise  $\text{K}_2[\text{VF}_6]$  und  $\text{K}[\text{VF}_6]$ !
  7. Welche Möglichkeiten bieten sich zur Darstellung „anomaler“ Oxokomplexe?
  8. Mit welchen Reaktionen hat man beim Einbringen von Halogeno- und Oxokomplexen in Wasser zu rechnen?

Hierzu mache man sich auch mit dem in Kapitel D.I. 2.3. gebotenen Stoff vertraut! Zum Problem der Kovalenzbindung in Komplexen, die als Liganden beispielsweise  $\text{CN}^-$ -Ionen, Pyridin oder CO enthalten, vgl. B.6.5.5. Weiterhin vgl. man auch<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Neutralkomplexe des 2,2'-Dipyridyls: HERZOG, S., und R. TAUBE, Z. Chem. 2, 208 (1962); TAUBE, R., und S. HERZOG, Z. Chem. 2, 225 (1962);

Übergangsmetall-Komplexe mit  $\pi$ -Allyl- und  $\pi$ -Enyl-Liganden: FISCHER, E. O., und H. WERNER, Z. Chem. 2, 174 (1962).

## 14.2. Eisen, Kobalt und Nickel

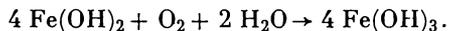
Keines dieser Elemente erreicht die der Gruppennummer entsprechende maximale Oxydationsstufe. Von Wichtigkeit sind die Verbindungen der Oxydationsstufen +2 und +3, wobei das Nickel, von einigen Ausnahmen abgesehen (z. B.  $K_2[NiF_6]$ ; s. auch Versuch I), in seinen Verbindungen hauptsächlich in der Oxydationsstufe +2 auftritt (Versuch I). Die Eisenverbindungen der Oxydationsstufe +2 ähneln vielfach denen des Zinks; das Eisen(III)-Ion zeigt in seinen Reaktionen Gemeinsamkeiten mit Aluminium- und Chrom(III)-Ionen. Die stark oxydierend wirkenden Ferrate(VI) ( $FeO_4^{2-}$ ) ähneln den Chromaten und Manganaten(VI) sowie in ihrer Zusammensetzung auch den Sulfaten (Isomorphie). Die Reaktionen der Elemente dieser Gruppe werden zu einem Großteil vom Wechsel der Oxydationsstufen und dem komplexchemischen Verhalten bestimmt.

Zu den Versuchen verwende man Lösungen von Salzen des Eisens (Mohrsches Salz<sup>1)</sup>), Kobalts und Nickels der Oxydationsstufe +2!

### Versuch I:

Man versetze die entsprechenden Salzlösungen mit NaOH, erwärme zum Sieden (bei Kobalt) und lasse unter öfterem Umschütteln dann an der Luft stehen. Es fallen (ab  $pH = 5,8$ ) schwerlösliches  $Fe(OH)_2$  ( $pK_L = 14,8 - 18,5^1$ ) (bei Abwesenheit von Spuren an Fe(III)-Ionen rein weißer Niederschlag), ab  $pH = 7,5$   $Co(OH)_2$  ( $pK_L = 14,9 - 17,8$ ) (das in der Kälte gefällte blaue basische Salz ergibt in der Hitze rosarotes  $Co(OH)_2$ ) und ab  $pH = 7,4$  grünes  $Ni(OH)_2$  ( $pK_L = 15,2 - 18,1$ ) aus.

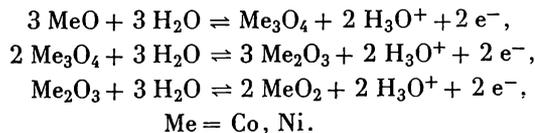
Der  $Fe(OH)_2$ -Niederschlag ändert seine Farbe schließlich von Schmutziggrün über Schwarz ( $Fe_3O_4 \cdot aq$ ) nach Braun ( $Fe_2O_3 \cdot aq$ ):



Ebenso verändert der Kobaltniederschlag durch Autoxydation seine rote Färbung (Bildung von  $Co_3O_4$ ).

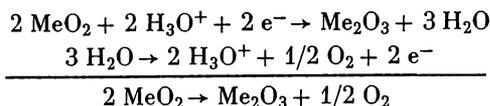
Setzt man bei der Fällung von vornherein Oxydationsmittel ( $H_2O_2$ ,  $Br_2$ ,  $MnO_4^-$ ,  $JO_4^-$  usw.) hinzu, erhält man wasserhaltige Oxide (bzw. Oxidaquate) höherer Oxydationsstufen. Aus der Eisensalzlösung fällt sofort rotbraunes  $Fe_2O_3 \cdot aq$  aus. Im Fall der Kobalt- und Nickelsalz-Lösung gelangt man je nach den angewandten Oxydationsmitteln zu verschiedenen Produkten: Gemische aus  $Co_2O_3 \cdot aq$  und  $Co_3O_4 \cdot aq$ ,  $Co_2O_3 \cdot aq$  und  $CoO_2 \cdot aq$ , reines  $Co_2O_3 \cdot aq$ ; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Nickelverbindungen.

Es liegen formell folgende Gleichgewichte vor:

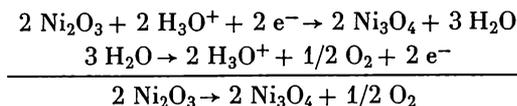


<sup>1)</sup> Man diskutiere auch hier, wie bei einer Vielzahl ähnlich gelagerter Fälle, die Gründe für die große Differenz in den aus der Literatur bekannt gewordenen  $pK_L$ -Werten!

$\text{CoO}_2 \cdot \text{aq}$  und  $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$  reagieren sofort mit Wasser:



Zum Unterschied von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  reagiert  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  merklich mit Wasser, wenn auch wesentlich langsamer als  $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$ :



### Versuch 2:

Man untersuche die Fällungsreaktionen des  $\text{NH}_3$  bei Abwesenheit bzw. Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ !

Bei alleiniger Zugabe von  $\text{NH}_3$  (und Ausschluß von Luftsauerstoff) entstehen die unter Versuch I genannten schwerlöslichen Hydroxide. Sie lösen sich bei Überschuß des Fällungsmittels zu den entsprechenden Hexamminkomplexen  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; Me = Fe: farblos; Co: gelb,  $pK_D = 5,1$ ; Ni: blau,  $pK_D = 8,8$ .

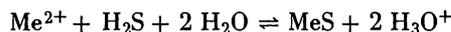
Beim Stehen der Lösungen an der Luft erfolgt im Fall des Eisens und Kobalts langsam Oxydation: Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  bzw. Rotfärbung der Kobaltsalzlösung (Bildung von Aquo- und Acidopentamminkomplexen des Kobalts der Oxydationsstufe +3).

In Gegenwart von Ammoniumsalzen bleiben die Hydroxidfällungen aus (*warum?*). Ansonsten beobachtet man ebenfalls die Oxydation des Eisens und Kobalts zur Oxydationsstufe +3.

Für Kobalt und Nickel sind die Fällungsreaktionen mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  analytisch von Bedeutung.

### Versuch 3:

In saurer Lösung erfolgt mit  $\text{H}_2\text{S}$  keine Fällung der (schwarzen) Sulfide:



$pK$  für Me = Fe: +3

Co: -1

Ni:  $\pm 0$

$pK_L$ -Werte für FeS: 18,4 – 21,6

CoS 21,3 – 26,7

NiS: 20,5 – 27,7.

Die Sulfidfällung erfolgt erst aus neutralen, acetatgepufferten Lösungen bzw. bei Fällung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ . Verwendet man  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$ , so gehen NiS und CoS häufig kolloidal in Lösung. Durch Kochen mit Ammoniumacetat können sie ausgeflockt werden.

Man prüfe die Löslichkeit der mit Luftsauerstoff in Berührung gekommenen Niederschläge in kalter verd. HCl bzw.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Während FeS sich leicht auflöst, sind von Kobalt und Nickel durch Luftoxydation schwefelreichere Phasen (?) entstanden, die erst durch konz.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$  usw. in Lösung gebracht werden können.

*Aufgabe:*

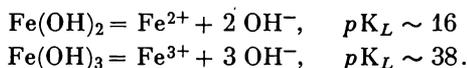
Man unterrichte sich über die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen des Kobalt- bzw. Nickelsulfids und diskutierte in diesem Zusammenhang ebenfalls über die Breite der  $pK_L$ -Werte.

**14.2.1. Reaktionen des Eisen(III)-Ions**

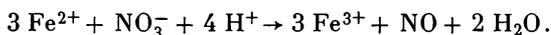
Während die Oxydation zum Eisen(III)-Ion in alkalischer Lösung sehr leicht verläuft (s. auch Versuch 1 und 2), gelingt die Überführung des Eisens zur Oxydationsstufe +3 in saurer Lösung nur mit starken Oxydationsmitteln.

*Aufgabe:*

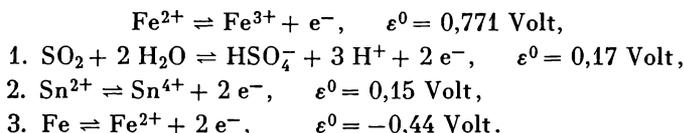
Erläutere anhand der NERNSTschen Gleichung, warum das Eisen(II)-Ion in alkalischer Lösung ein außergewöhnlich starkes Reduktionsmittel ist:  $\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_3 + e^-$ ,  $\varepsilon^0 = -0,56$  Volt. Man beachte die  $pK_L$ -Werte für

*Versuch 4:*

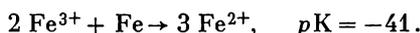
Zu einer mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Eisen(II)-Salzlösung gebe man einige Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  und erhitze: Farbumschlag nach Gelb. Die intermediäre Bildung von  $[\text{Fe(NO)}]^{2+}$  (D.II. 7.7.2.) macht sich an der Braunfärbung der Lösung bemerkbar:

*Versuch 5:*

Umgekehrt ist das Eisen(III)-Ion in saurer Lösung ein gelindes Oxydationsmittel:



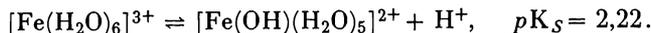
Die letzte Reaktion wendet man an, wenn eine vorliegende Eisen(II)-Salzlösung von Fe(III)-Ionen befreit werden soll:

*Aufgaben:*

- 1.a) Man berechne (unter Benutzung der Standardpotentiale) mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$ , die für die quantitative Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung von Bedeutung ist.
- 1.b) Aus der NERNSTschen Gleichung würde für das System  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ein Potential  $\varepsilon$  von  $\infty$  folgen, wenn die Aktivität der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen Null wird:  $\varepsilon = 0,771 + 0,059 \lg[\text{Fe}^{3+}]/0$ . Praktisch kommt man jedoch nicht über 1,5 Volt. Welches sind dafür die Gründe? Ähnliche Überlegungen lassen sich für eine Reihe analoger Systeme anstellen!

2. Erläutere anhand der NERNSTschen Gleichung, warum bei Zusatz von Fluorid-Ionen die Oxydationswirkung der Fe(III)-Ionen geringer und die Reduktionswirkung der Fe(II)-Ionen größer wird!

Das hydratisierte (schwach rosaviolette) Fe(III)-Ion ist eine starke Säure:



Protolysiert man vorsichtig eine Eisen(III)-Salzlösung (Nitrat, Sulfat, Ammonium-eisen(III)-sulfat), beobachtet man ab etwa  $pH = 2,2$  eine rotbraune Färbung der Lösung, die von den kolloidal in Lösung gehaltenen Isopolybasen  $(\text{FeO}(\text{OH}))_x$  stammt. Diese sind durch Kondensation der einkernigen Hydroxokomplexe entstanden. Wird der  $pH$ -Wert weiter erhöht, tritt vollständige Fällung von „ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot aq$ “ ein. IR-Untersuchungen und Messungen der kernmagnetischen Resonanz weisen auf OH-Gruppen in den gefällten Produkten hin, so daß man (nach GLEMSER) von „kondensierten Hydroxiden“ sprechen kann. Auf Grund von Alterung oder Erhitzen verläuft die Kondensation über wasserärmere Produkte schließlich zum wasserfreien  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit).

#### Versuch 6:

Man versetze eine Eisen(III)-Salzlösung mit NaOH,  $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sowie  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (hierbei Siedehitze, s. Chrom, D.III. 12.1., S. 586) bzw. Urotropin (Siedehitze, D.III. 8., Versuch 4); und D.I. 1.2., Versuch 2.

Man wiederhole die Fällungen in Gegenwart von Tartrat-Ionen (*Reaktionen?*)!

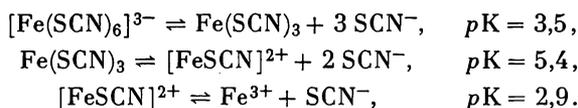
Neben der Komplexbildung mit Cyanid-Ionen (Versuche 9, 12, 13 und 14) sind für das Eisen(III)-Ion die Reaktionen mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen von Wichtigkeit.

#### Versuch 7:

Man löse etwas  $\text{FeCl}_3$  in Wasser. Die braungelbe Lösungsfarbe (*woher stammt sie?*) hellt sich bei Zusatz von HCl zunächst auf (*Reaktion?*); bei weiterem HCl-Zusatz bildet sich eine gelbe Lösung von Chloroferraten(III), wobei die Koordinationszahl bis sechs ansteigt, aus der das Eisen z. B. mit Äther oder Methyl-isobutyl-eton ausgeschüttelt werden kann.

Ein Zusatz von KSCN zu Eisen(III)-Salzlösungen läßt das blutrot gefärbte  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  sowie bis zu sechsfach koordinierte Rhodanokomplexe entstehen. Empfindlicher Nachweis, sofern in konzentrierten Lösungen gearbeitet wird.

Beim Verdünnen mit Wasser dissoziieren die Komplexe, so daß die rote Farbe verblaßt:



Setzt man einer Lösung des  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  einen Überschuß an Kaliumfluorid bzw. einige Milliliter sirupöser Phosphorsäure (man orientiere sich abermals über ihre Hauptbestandteile!) hinzu, so tritt Entfärbung ein:

$[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6 \text{F}^-$ ,  $pK \sim 16$ ; daneben bilden sich auch niederkoordinierte Fluorokomplexe.

$[\text{FePO}_4\text{H}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + [\text{HPO}_4]^{2-}$ ,  $pK = 9,4$ ; man findet neben den angegebenen Ionen eine Reihe weiterer Phosphatokomplexe, beispielsweise  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ .

Wie verhält sich eine Kobalt(II)-Salzlösung bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ?

#### 14.2.2. Weitere komplexchemische Reaktionen des Eisens sowie die des Kobalts und Nickels

Eisen der Oxydationsstufe +2 und Kobalt der Oxydationsstufe +3 bilden äußerst beständige Komplexe (Zum Begriff des „Durchdringungskomplexes“ vgl. D.I. 2.3.3.5.), bei denen die normalen Reaktionen der Eisen(II)- bzw. Kobalt(III)-Ionen in der überwiegenden Zahl der Fälle ausbleiben.

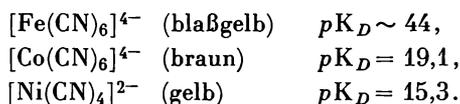
*Aufgabe:*

Diskutiere die  $d^6$ -Komplexe des Kobalts im Sinne der elektrostatischen Theorie der Komplexe (diamagnetische  $t_{2g}^6$ -Komplexe, paramagnetischer  $t_{2g}^3e_g^3$ -Komplex  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ; vgl. dazu C.6.5.4.).

*Versuch 8:*

Zu den neutralen Lösungen von Eisen(II)-, Kobalt(II)- und Nickel (II)-Salzen setze man tropfenweise eine Lösung von KCN hinzu (Abzug!).

Die Niederschläge von  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  (braun),  $\text{Co}(\text{CN})_2$  (rotbraun); die Struktur des Kobalt(II)-cyanids ist als  $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_3]_2$  zu formulieren) und  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  (hellgrün;  $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ) lösen sich bei weiterem Zusatz von KCN unter Bildung von Cyanokomplexen auf. Man vermeide einen Überschuß an KCN, s. Versuch 9!

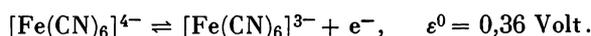


Man teile die Lösungen für eine Reihe von Versuchen!

Die Oxydation zu den entsprechenden Komplexen mit Eisen und Kobalt in der Oxydationsstufe +3 gelingt leicht, wobei Unterschiede bestehen.

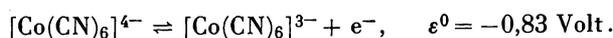
*Versuch 9:*

Beim Erwärmen einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen mit etwas Bromwasser schlägt die Farbe nach Rötlichbraun um:



Ein Überschuß von Kaliumcyanid reagiert mit Brom zu dem sehr giftigen  $\text{BrCN}$ ; deshalb muß unbedingt unter dem Abzug gearbeitet werden!

Die schon beim Stehenlassen der komplexen Kobalt(II)-Salzlösung an der Luft einsetzende Oxydation kann durch Zusatz weniger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  wesentlich beschleunigt werden:



Die Lösung färbt sich gelb. Auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgt langsam Oxydation (*Reaktionsgleichung?*).

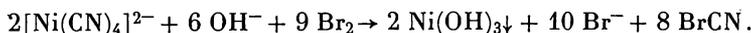
*Aufgabe:*

Man erkläre die unterschiedliche Beständigkeit der Hexacyanokomplexe (starkes Ligandenfeld) des Eisens und Kobalts der Oxydationsstufe +2 ( $d^6$ - bzw.  $d^7$ -System) aus der Aufspaltung und Besetzung der  $d$ -Elektronenzustände des Zentralatoms!

Die hohe Beständigkeitskonstante des  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions im Vergleich zu der des  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ions ist mit die Ursache dafür, daß Kobalt aus der entsprechenden Lösung mit  $\text{NaOH}-\text{Br}_2$  nicht als  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  gefällt werden kann.

*Versuch 10:*

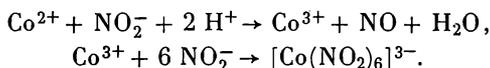
Die beiden Lösungen der komplexen Cyanide werden mit  $\text{NaOH}-\text{Br}_2$  versetzt und erhitzt (Abzug!). Aus der Nickelsalz-Lösung scheidet sich „ $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ “ ab (s. auch Versuch I), während die Kobalt-Lösung keine Veränderungen zeigt:



Die leichte Bildung komplexer Kobalt(III)-Salze zeigt sich auch bei der analytisch bedeutungsvollen Reaktion des Kobalt(II)-Ions mit Nitrit in essigsaurer Lösung.

*Versuch 11:*

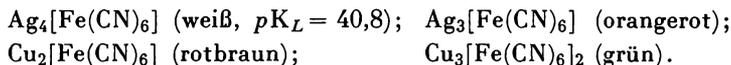
Man sättige eine Kobalt(II)-Salzlösung nahezu mit festem  $\text{KNO}_2$ . Säuert man nun mit Essigsäure an, so entsteht ein gelber Niederschlag von  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure oxydiert das Co(II)-Ion zum Co(III)-Ion, das dann mit überschüssigem Nitrit den Hexanitrocobaltat(III)-Komplex bildet:



Für die Analytik sind die Reaktionen des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und die des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions mit zahlreichen Schwermetallkationen von Bedeutung.

*Versuch 12:*

Man versetze die Lösungen der Hexacyanoferrate beispielsweise mit Silber(I)- bzw. Kupfer(II)-Salzen. Die entstehenden Silber- und Kupfercyanoferrate haben folgende Zusammensetzung und Farbe:



Ebenso untersuche man die Reaktionen der Hexacyanokomplexe mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen. Da die Reaktionen sehr empfindlich sind, verwende man im Fall der Eisen(II)-Ionen frisches Mohrsches Salz! (Zum Problem des „Berlinerblau“ und des „Turnbulls Blau“ s. D.III. 14.2.3.).

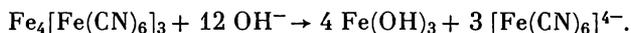
*Frage:*

Was versteht man unter „Überkomplexen“?

Alle schwerlöslichen Cyanoferrate werden in der Hitze durch Alkalien zerstört.

*Versuch 13:*

Man erhitze ein entsprechendes Cyanoferrat mit einer Alkalihydroxid-Lösung:



Die hohe Stabilität des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - und die des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions ( $pK_D \sim 44$  bzw.  $pK_D \sim 35$ ) erkennt man an folgendem Versuch.

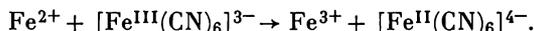
*Versuch 14:*

Zu den Lösungen von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gebe man  $\text{NH}_3$ , bzw.  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ . Es fallen weder die Hydroxide noch tritt Sulfidfällung ein.

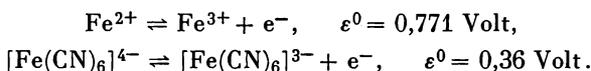
#### 14.2.3. Zum Problem des „Berlinerblau“ und „Turnbulls Blau“

Wird eine Lösung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mit einer Lösung von Fe(III)-Ionen im Überschuß versetzt, entsteht „unlösliches Berlinerblau“  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Den Eisen-Atomen kommen nach Untersuchungen mit Hilfe des MÖSSBAUER-Effekts die definierten Oxydationsstufen  $+3$  und  $+2$  zu. Damit wird eine „Resonanz“ innerhalb der Molekel zwischen den beiden Oxydationsstufen ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) ausgeschlossen.<sup>1)</sup>

„Turnbulls Blau“ bildet sich bei Zusatz überschüssiger Fe(II)-Salzlösung zu einer Lösung von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Die Ähnlichkeit des MÖSSBAUER-Spektrums von „Turnbulls Blau“ mit der des „Berlinerblaus“ bestätigt die schon früher geäußerte Vermutung, daß bei der Fällung des ersteren ein Wechsel der Oxydationsstufen erfolgt:



Dies folgt auch aus den Standardpotentialen für die Vorgänge



Beträgt das Molverhältnis von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und Fe(III)-Ionen bzw. das von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und Fe(II)-Ionen 1:1, so erhält man „lösliches Berlinerblau“ der Zusammensetzung  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ . Ein Vergleich seines MÖSSBAUER-Spektrums mit denen von „unlöslichem Berlinerblau“ und „Turnbulls Blau“ ergab, daß es sich bei ihm um das Kaliumeisen(III)-hexocyanoferrat(II) handelt (s. auch F.2.1.6.2.).

## D.15. Platinmetalle

Man unterteilt diese Elemente in die Gruppe der „leichten“ (Ruthenium, Rhodium, Palladium) und die der „schweren“ (Osmium, Iridium, Platin) Platinmetalle. Im Vergleich zur „Eisengruppe“ fällt die Vielzahl der Oxydationsstufen auf (Tabelle D.31.). Ruthenium und Osmium erreichen lediglich in ihren Oxiden, Platin im Platin-dicarbonyloctafluorid  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{F}_8$  die der Gruppennummer entsprechende Oxydationsstufe  $+8$ . Die durch Erhitzen von Osmium und Fluor auf  $250^\circ\text{C}$  und anschließende Abkühlung erhaltenen zitronengelben, sublimierbaren Kristalle sind, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, nicht als Octafluorid,

<sup>1)</sup> FLUCK, E., W. KERLER und W. NEUWIRTH, *Angew. Chem.* 75, 461 (1963); FLUCK, E., W. KERLER und W. NEUWIRTH, *Z. anorg. allg. Chem.* 333, 235 (1964).

Tabelle D.31.  
Oxydationsstufen der Platinmetalle

Ru	Rh	Pd
(I), (II), (III), IV, (V), VI, (VII), VIII	(II), III, (IV), (VI)	II, (III), IV
Os	Ir	Pt
(II), (III), IV, VI, (VII), VIII	I, (II), III, IV, VI	II, (III), IV, (VI), (VIII)

sondern als Osmium(VI)-fluorid  $\text{OsF}_6$  zu formulieren. Im  $\text{OsF}_7$  und  $\text{OsOF}_5$  erreicht Osmium die Oxydationsstufe +7, die auch in Verbindungen wie  $\text{Li}_5\text{OsO}_6$ ,  $\text{Ba}_5[\text{OsO}_6]_2$  und  $\text{K}_3\text{OsO}_5$  betätigt wird. Mit Ausnahme von Palladium bilden alle Platinmetalle Verbindungen der Oxydationsstufe +6. Diese wird beispielsweise in den Hexafluoriden erreicht, die sehr starke Oxydationsmittel sind. So ist  $\text{PtF}_6$  in der Lage, Xenon zu oxydieren (D.II. 2.2.). Sehr ausgeprägt ist die Fähigkeit zur Bildung von Komplex-Ionen, wodurch vielfach das analytische Verhalten bestimmt wird. Andererseits erschwert die Komplexbildungstendenz eine genaue Bestimmung der Standardpotentiale.

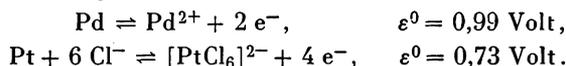
Palladium wird schon von konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst. Mit Ausnahme von Ruthenium, Rhodium und Iridium lösen sich die anderen Platinmetalle in Königswasser. Die Oxydation von Ru, Rh und Ir ist u. a. durch sauerstoffhaltige Salzsäure bei höheren Temperaturen möglich. Von Bedeutung ist das große Lösevermögen für Wasserstoff bei einigen Platinmetallen (Platin und besonders Palladium, s. Versuch 2). Sie erklärt sich u. a. aus der Beteiligung der Elektronen des Wasserstoffs am Elektronengas der Metalle (Auffüllung der Lücken in den betreffenden *d*-Bändern!).

Von den Platinmetallen wird hier lediglich die Chemie der Elemente Palladium und Platin behandelt. Zu den Versuchen verwende man eine Lösung von Palladium in konz.  $\text{HNO}_3$  (Pd(II)-Ionen) und eine solche von Platin in Königswasser ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ionen). In beiden Fällen dampfe man den Überschuß an Säure vorsichtig ab und verdünne entsprechend mit Wasser.

#### Aufgabe:

Erläutere anhand der NERNSTschen Gleichung, inwiefern der edle Charakter eines Metalls durch Komplexbildung verändert wird!

Der edle Charakter der beiden Metalle zeigt sich an ihrer leichten Reduzierbarkeit aus wäßriger Lösung:



#### Versuch 1:

Man versetze die schwach sauren bis neutralen Metallsalzlösungen beispielsweise mit Ameisensäure  $\text{HCOOH}$  und erwärme gegebenenfalls sehr schwach (*Gasentwicklung?*). Die Reduktion des Platins setzt nur zögernd ein und führt erst nach längerem Erwärmen über kolloidale Zwischenstufen zum allmählichen Ausflocken des Metalls. Ebenso verläuft die Reduktion des Platins mit Formaldehyd ( $\text{HCHO}$ ) in natriumalkalischer Lösung sehr langsam.

*Frage:*

Was folgt aus der zögernden Reduktion des  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Komplex-Ions für die Größe seiner Beständigkeitskonstante?

Die Aktivierung des im Palladium gelösten Wasserstoffs zeigt folgender Versuch.

*Versuch 2:*

Der im Versuch 1 erhaltene Palladiumniederschlag wird auf einer kleinen (!) Glasfritte vorsichtig trockengesaugt. Dabei beobachtet man, wie die Wandungen „beschlagen“; zugleich erwärmt sich der Niederschlag (katalytisch aktivierte Knallgassynthese). Besonders deutlich kann man diese Erscheinungen beobachten, wenn größere Mengen an Palladiummetall (rd. 100 mg und darüber) verwendet werden.

*Frage:*

- 1.a) Was sind Palladium- bzw. Platinasbest? (Vgl. E.1.3., S. 632).
- 1.b) Erkläre die Arbeitsweise des DÖBEREINERSchen Feuerzeuges!

Speziell für die Analytik des Platins in der Oxydationsstufe +4 sind die Reaktionen mit KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  von Bedeutung.

*Versuch 3:*

Zu den schwach sauren Salzlösungen der beiden Metalle gebe man die Lösungen von KCl bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : Niederschläge von  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  (braun),  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (gelb,  $pK_L = 5,0$ ),  $[\text{NH}_4]_2[\text{PdCl}_4]$  (olivfarben) bzw.  $[\text{NH}_4]_2[\text{PtCl}_6]$  (gelb,  $pK_L \sim 5$ ).

Die Versuche verlaufen beim Palladium nur dann positiv, wenn sowohl die Ausgangslösung als auch die Reagenzlösungen sehr konzentriert sind (für  $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$  beträgt  $pK_D = 5,2$ ). Erhitzt man die abzentrifugierten Platinniederschläge, so färben sie sich unter Zersetzung zu feinverteiltem Platin schwarz.

Palladium und Platin gehören analytisch zur „Reduktionsgruppe“. Wegen der Stabilität des  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ions (Versuch 1) besteht die Gefahr, daß Platin beim Trennungsgang auch in die  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe gelangt.

*Versuch 4:*

In die salzsauren Lösungen von Pd(II)- und  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ionen leite man  $\text{H}_2\text{S}$  ein. Im Fall des Platins erwärme man: Niederschläge von PdS (schwarz) bzw.  $\text{PtS}_2$  (dunkelbraun). Beide sind in Königswasser löslich,  $\text{PtS}_2$  auch in  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_x$  (zu  $[\text{PtS}_3]^{2-}$ ).

Speziell für die Abtrennung des Pd(II)-Ions von zahlreichen Schwermetallkationen eignet sich die Fällung mit Diacetyldioxim (s. auch D.I. 2.3.4., D.I. 3.2.2.3., F.1.3.1.1.).

*Versuch 5:*

Die schwach saure bis neutrale Pd(II)-Salzlösung versetze man in der Kälte mit der 1%igen alkoholischen Lösung von Diacetyldioxim: Gelber Niederschlag von Palladiumdiacetyldioxim. Nach kurzem Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen.

Platin(II)-Ionen werden dagegen in saurer Lösung erst beim Erhitzen gefällt.

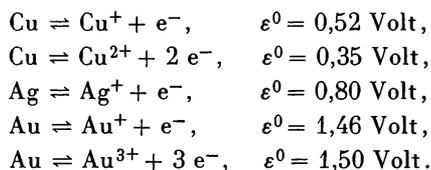
**D.16. Erste und zweite Nebengruppe****16.1. Kupfer, Silber und Gold**

Die normalerweise vorliegenden Oxydationsstufen sind beim Silber +1, beim Kupfer +2 und beim Gold +3. Ebenso bilden Kupfer und Gold, entsprechend der Gruppennummer, eine Reihe von Verbindungen der Oxydationsstufe +1. Andererseits existieren von Kupfer und Silber auch höhere Oxydationsstufen:

Kupfer: z. B.  $\text{Cs}_3[\text{CuF}_6]$ ,  $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ;

Silber: z. B.  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{K}[\text{AgF}_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{AgF}_5]$ ,  $[\text{Ag}(\text{Pyridin})_4]\text{S}_2\text{O}_8$ ,  
 $\text{K}_3\text{H}_4[\text{Ag}(\text{JO}_6)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ .

Das chemische Verhalten dieser Elemente wird vor allem durch ihren edlen Charakter, den leichten Wechsel der Oxydationsstufen, die Schwerlöslichkeit einer Reihe von Verbindungen sowie durch das komplexchemische Verhalten bestimmt:



Die Existenz schwerlöslicher Verbindungen von Kupfer und Silber bzw. die sehr leichte Reduzierbarkeit von Gold entscheiden über die Zugehörigkeit dieser Elemente zu den einzelnen analytischen Gruppen im Trennungsgang:

Kupfer: „H<sub>2</sub>S-Gruppe“:  $\text{CuS}$  bzw.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,

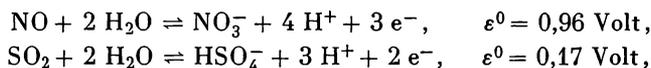
Silber: „Salzsäuregruppe“:  $\text{AgCl}$ ,

Gold: „Reduktionsgruppe“.

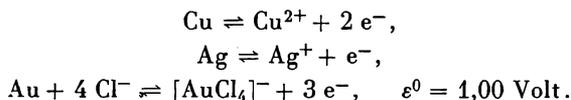
**16.1.1. Löslichkeit der Metalle in Säuren***Versuch 1:*

Man untersuche die Löslichkeit von Kupfer, Silber und Gold in 12 M HCl, 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14,5 M HNO<sub>3</sub>, 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (im Fall von Gold) in Königswasser.

Kupfer und Silber werden von HNO<sub>3</sub> sowie konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in der Wärme) gelöst, Gold lediglich von Königswasser (D.II. 7.7.3.):



(als Nebenprodukte können auch Schwefel sowie Schwefelwasserstoff entstehen)



*Aufgaben:*

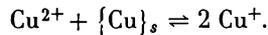
1. Man diskutiere auch hier anhand der NERNSTschen Gleichung die Veränderung des edlen Charakters eines Metalls gegenüber der Lösung auf Grund von Komplexbildung! (vgl. hierzu D.I. 4.6.3.!)
2. Obwohl Silber und Gold nahezu den gleichen Atomradius besitzen, läßt sich Gold wesentlich schwerer oxydieren. *Warum?*

**16.1.2. Reaktionen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen**

Den leichten Wechsel der Oxydationsstufe zwischen Cu(I)- und Cu(II)-Ionen zeigen folgende Versuche ( $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$ ,  $\varepsilon^0 = 0,15$  Volt):

*Versuch 2:*

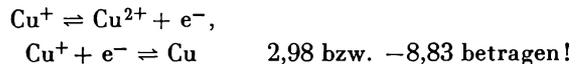
Eine konzentrierte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung säuere man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach an und erhitze sie mit etwas Kupferpulver. Die blaue Farbe des  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ions verschwindet, während gleichzeitig ein Teil des Kupferpulvers in Lösung geht; es bilden sich Cu(I)-Ionen:



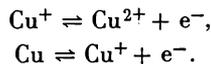
Läßt man die Lösung abkühlen, erscheint wieder die blaue Farbe des  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ions.

*Aufgabe:*

Kupfer(I)-Verbindungen sind in wäßriger Lösung nur dann stabil, wenn die Aktivität der hydratisierten Cu(I)-Ionen sehr klein ist (schwerlösliche Cu(I)-Verbindungen sowie Cu(I)-Komplexe). Man leite diese Schlußfolgerung für den Vorgang  $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \downarrow$  einmal aus dem MWG ab, wobei die  $pK$ -Werte für die Halbreaktionen



Ebenso erkläre man die Disproportionierung des Cu(I)-Ions aus der Größe der Standardpotentiale für die Reaktionen

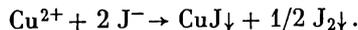


Dazu errechne man für den Gleichgewichtsfall das Verhältnis  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$ !

(Im Gleichgewicht folgt  $\varepsilon = 0,15 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = 0,52 + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^+}$ !)

*Versuch 3:*

Eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung versetze man mit KJ: Niederschlag von weißem  $\text{CuJ}$  ( $pK_L = 11,3$ ), dessen Farbe durch mitausgefallenes Jod überdeckt wird:



Man entferne das Jod durch schweflige Säure!

Eine Autoxydation des  $\text{CuJ}$  tritt wegen seines kleinen Löslichkeitsprodukts nicht ein.

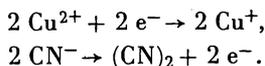
*Aufgabe:*

Man überlege, warum Chlorid- und Bromid-Ionen das Cu(II)-Ion nicht reduzieren können.

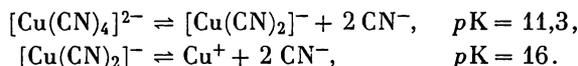
Die Reaktion des Cyanid-Ions mit Cu(II)-Ionen verläuft völlig analog dem Jodid-Ion.

*Versuch 4:*

Eine CuSO<sub>4</sub>-Lösung wird tropfenweise mit einer KCN-Lösung versetzt. Das ausgefallene gelbe Cu(CN)<sub>2</sub> geht beim Erhitzen in schwerlösliches CuCN (weiß,  $pK_L = 19,5$ ) über; zugleich entsteht Dicyan (CN)<sub>2</sub> (Abzug! Dicyan ist äußerst giftig!):



Bei weiterem Zusatz von KCN löst sich CuCN zu [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen. Aus diesen fällt H<sub>2</sub>S (wegen der hohen Beständigkeitskonstante) kein schwerlösliches Kupfersulfid (Unterschied zu Cadmium!):

*Aufgabe:*

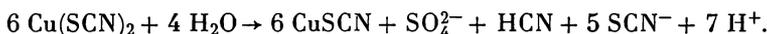
Erkläre die Beständigkeit des Tetracyanocuprat(I)-Ions u. a. aus seiner Elektronenkonfiguration!

Für die quantitative Bestimmung des Kupfers ist seine Fällbarkeit als schwerlösliches CuSCN ( $pK_L = 13,4$ ) von Bedeutung (vgl. auch D.II. 10.2.1.).

*Versuch 5:*

Zu einer CuSO<sub>4</sub>-Lösung gebe man schweflige Säure und versetze mit KSCN: Niederschlag von weißem CuSCN.

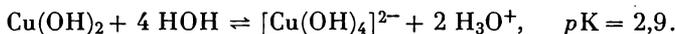
Auch bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln erfolgt die Reduktion von Cu(SCN)<sub>2</sub>, wenn auch sehr langsam:



Das Cu(II)-Ion bildet in wäßriger Lösung Hydroxo- und Amminkomplexe.

*Versuch 6:*

Bei Zugabe von NaOH fällt aus einer Lösung von CuSO<sub>4</sub> ab  $pH = 5,0$  hellblaues Cu(OH)<sub>2</sub> ( $pK_L = 17,7 - 20,0$ ) aus, das beim Erhitzen der Lösung unter Wasserabspaltung in schwarzes CuO übergeht. Setzt man einen Überschuß an NaOH hinzu, löst sich Cu(OH)<sub>2</sub> ab  $pH = 15,0$  zu blauem Hydroxocuprat(II):



Bei Fällung mit NH<sub>3</sub> löst sich der zuerst ausfallende Niederschlag von basischem Kupfersulfat mit tiefblauer Farbe unter Bildung des Kupfertetrammin-Ions [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ( $pK_D = 13,3$ ; vgl. auch D.I. 4.6.1.).

Bei Gegenwart von Tartrat-Ionen C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup> bleibt die Fällung des Kupfers mit NaOH aus; *warum?*

*Frage:*

Was ist FEHLINGSche Lösung? (Vgl. D.II. 7.5.).

Die analytische Zugehörigkeit des Kupfers zur H<sub>2</sub>S-Gruppe zeigt folgender Versuch:

*Versuch 7:*

Man versetze eine CuSO<sub>4</sub>-Lösung mit soviel Salzsäure, daß sie etwa 2 M ist, und leite in der Kälte H<sub>2</sub>S ein: Schwarzer Niederschlag von CuS ( $pK_L = 36 - 44$ ) und Cu<sub>2</sub>S ( $pK_L \sim 49$ ); der Niederschlag löst sich in konz. HCl sowie beim Erwärmen in verd. HNO<sub>3</sub>. In der Wärme löst sich Kupfersulfid bei längerem Digerieren etwas in [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S<sub>x</sub> unter Bildung eines Thiosalzes.

### 16.1.3. Reaktionen des Silber(I)-Ions

Die Ähnlichkeit des Ag(I)-Ions mit der des Cu(I)-Ions zeigt sich u. a. in der Schwerlöslichkeit einiger Salze mit gleichem Anion. Daneben sind für das Silber die komplexchemischen Reaktionen von großer Wichtigkeit.

Die zunehmende Deformation (Polarisierbarkeit) verschiedener Anionen durch das Silberkation (Übergang von der Ionen- zur Atombindung) hat eine Abnahme der Löslichkeit sowie eine Farbvertiefung der betreffenden Verbindungen zur Folge:

	AgF	AgCl	AgBr	AgJ	Ag <sub>2</sub> S
$pK_L$ :	leicht lösl.	9,96	12,4	16,0	~ 49
Farbe:	farblos	weiß	gelbl.	hellgelb	schwarz

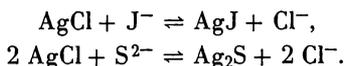
Die qualitative Abstufung der Löslichkeit erkennt man an folgendem Versuch.

*Versuch 8:*

Man fälle aus einer AgNO<sub>3</sub>-Lösung Silberchlorid aus, wasche es mehrmals mit Wasser und schüttele dann seine wäßrige Aufschlämmung mit einer KJ-Lösung.

Ebenso gebe man einige Tropfen einer Na<sub>2</sub>S-Lösung zu der AgCl-Suspension.

In beiden Fällen handelt es sich um eine gekoppelte Lösungs- und Fällungsreaktion:



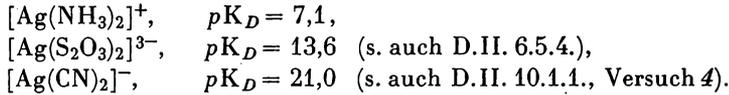
*Aufgabe:*

Eine Lösung, die gleichzeitig Chlorid- und Jodid-Ionen enthält, wird mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Wie weit muß die Jodid-Ionenkonzentration sinken, damit die Fällung des Silberchlorids einsetzt? Die gleiche Rechnung führe man für eine Chlorid- und Bromid-Ionen enthaltende Lösung durch! (Die Trennung der Chlorid- und Bromid-Ionen durch „fraktionierte Fällung“ ist in der Praxis wesentlich ungünstiger als aus der Rechnung folgt; Bildung fester Lösungen von AgBr mit AgCl.)

Das Wechselspiel zwischen den Größen der Beständigkeitskonstanten einer Reihe von Silberkomplexen und den Löslichkeitsprodukten verschiedener Silberverbindungen zeigt der folgende Versuch.

*Versuch 9:*

Man versetze eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung tropfenweise (!) mit wäßrigen Lösungen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{KCN}$ . Die Niederschläge von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (braun),  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (weiß,  $pK_L = 13,0$ ) und  $\text{AgCN}$  (weiß,  $pK_L = 13,8$ ) lösen sich bei weiterer Zugabe des betreffenden Fällungsreagens zu folgenden Komplexen auf<sup>1)</sup> (s. auch D.I. 4.6.2.):



Alle  $pK_D$ -Werte gelten wiederum für die Bruttodissoziation. Man versuche die Fällung von  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  aus den einzelnen Komplexsalzlösungen bzw. behandle die Niederschläge der betr. Silberverbindungen mit  $\text{NH}_3$  (verschiedener Konzentration),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{KCN}$ .

$\text{AgCl}$  löst sich sogar in einer  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung. Versetzt man diese Lösung dann mit  $\text{KBr}$ , fällt  $\text{AgBr}$  aus. Man erkläre diese Beobachtung im Sinne der durch Versuch 9 gegebenen Zielsetzung!

*Frage:*

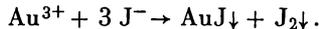
Aus welchen Teilvorgängen setzt sich die „Auflösung“ von  $\text{AgCl}$  in  $\text{NH}_3$  zusammen? Man beachte, daß auch  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^+$  existiert; vgl. auch D.I. 4.6.2.

**16.1.4. Reaktionen des Golds**

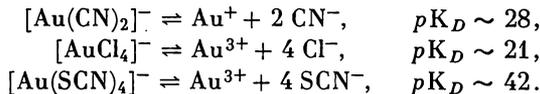
Ebenso wie beim Silber kennt man von Gold der Oxydationsstufe +1 das schwerlösliche Chlorid, Bromid und Jodid ( $pK_L = 16$ ). Gold(I)-Verbindungen disproportionieren sehr leicht:



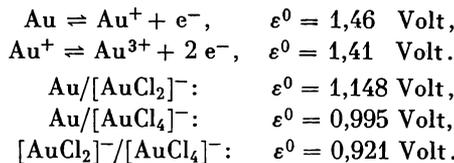
$\text{AuJ}$  entsteht analog  $\text{CuJ}$  bei Zusatz von  $\text{KJ}$  zu einer Gold(III)-Salzlösung:



Gold bildet in den Oxydationsstufen +1 und +3 einige stabile Komplexe:



Alle Goldverbindungen lassen sich leicht reduzieren:



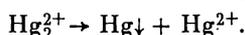
<sup>1)</sup> Große Vorsicht ist bei ammoniakalischen Silbersalzverbindungen geboten. Sie sollten niemals für längere Zeit aufgehoben werden, da sie u. a. das leicht explodierende Silbernitrid  $\text{Ag}_3\text{N}$  ausscheiden können („Knallsilber“; s. auch E.1.1.3.1.).

*Versuch 10:*

Die salzsaure Lösung von  $\text{AuCl}_3$  ( $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ) scheidet bei Zusatz von  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$  usw. elementares Gold aus. Beim Arbeiten in verdünnter Lösung bilden sich zwischendurch kolloidale Gold-Lösungen von roter bis blavioletter Farbe.

**16.2. Zink, Cadmium und Quecksilber**

Zink betätigt in seinen Verbindungen die Oxydationsstufe +2. Dies gilt praktisch auch für das Cadmium (Ausnahme:  $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ ). Quecksilber kommt dagegen relativ häufig auch in der Oxydationsstufe +1 vor ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Allerdings können die Quecksilber(I)-Verbindungen sehr leicht disproportionieren (Versuch 2):

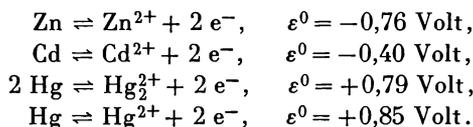


Das Verhalten dieser Elemente schließt sich in manchem dem der ersten Nebengruppe an (Zunahme des elektropositiven Charakters; Löslichkeit sowie Farbigkeit einer Reihe von Verbindungen). Zink und Cadmium zeigen in einigen ihrer Verbindungen Ähnlichkeiten zu entsprechenden Magnesiumverbindungen, das Cadmium auch zu Kupfer der Oxydationsstufe +2.

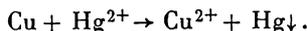
Quecksilber sowie seine Verbindungen sind stark giftig!

**16.2.1. Reaktionen des Quecksilbers** (vgl. auch F.2.1.8.1.)

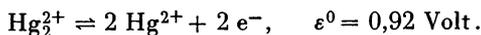
Während Zink und Cadmium relativ unedle Metalle sind, gelingt die Reduktion der  $\text{Hg(II)}$ -Verbindungen zu denen der Oxydationsstufe +1 und zum Metall sehr leicht:

*Versuch 1.a.:*

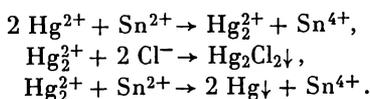
In eine  $\text{HgCl}_2$ -Lösung halte man für kurze Zeit einen Kupferdraht. Es scheidet sich ein grauer Belag ab, der bei vorsichtigem Reiben mit einem Tuch silberglänzend wird (Kupferamalgame):



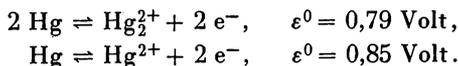
Die Reduktion des Quecksilber(II)-Ions zur Oxydationsstufe +1 kann mit  $\text{SnCl}_2$  erfolgen:

*Versuch 1.b.:*

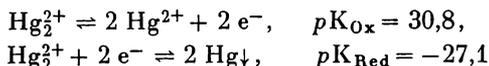
Eine  $\text{HgCl}_2$ -Lösung wird tropfenweise (!) mit einer  $\text{SnCl}_2$ -Lösung versetzt. Es scheidet sich schwerlösliches  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (weiß,  $pK_L = 17,5$ ) aus, das bei weiterem Zusatz von  $\text{SnCl}_2$  zu Quecksilber reduziert wird:



Die leichte Neigung zur Disproportionierung der Hg(I)-Verbindungen erklärt sich aus der ähnlichen Größe der Standardpotentiale für die Reaktionen



Aus den  $pK$ -Werten der Redoxvorgänge



errechnet sich für die Disproportionierung



ein  $pK$ -Wert von 1,9.

Eine Erniedrigung der Aktivität der Quecksilber(II)-Ionen durch Fällung oder Komplexbildung erleichtert die Disproportionierung (MWG!).

*Versuch 2:*

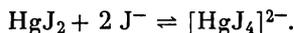
Man versetze eine  $\text{Hg}_2[\text{NO}_3]_2$ -Lösung mit NaOH,  $\text{H}_2\text{S}$  und KCN. Ebenso behandle man  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  mit KJ.

- $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgS}\downarrow$  (in saurer Lösung),
- $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{Hg}(\text{CN})_2\downarrow$ ,
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ , (Kalomelreaktion),
- $\text{Hg}_2\text{J}_2 + 2 \text{J}^- \rightarrow \text{Hg}\downarrow + [\text{HgJ}_4]^{2-}$ . ☛

Zu dem gleichen Ergebnis wie bei Reaktion e) kommt man, wenn die  $\text{Hg}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung tropfenweise mit KJ versetzt wird. Der grünlichgelbe Niederschlag von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ( $pK_L = 28,4$ ) zersetzt sich sehr leicht beim Erhitzen:



$\text{HgJ}_2$  (rot,  $pK_L = 25,6 - 28,3$ ) löst sich im Überschuß von KJ zu dem sehr stabilen Komplex  $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ :



*Fragen:*

- Wodurch erklärt sich der Unterschied der Reaktionsprodukte von  $\text{Hg}[\text{NO}_3]_2$  und  $\text{HgCl}_2$  in wäßriger Lösung mit  $\text{NH}_3$ ?
- Was ist NESSLERS Reagens?

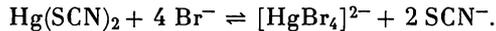
An der Reihe der Halogeno- bzw. Pseudohalogenokomplexe des Quecksilbers der Oxydationsstufe +2 läßt sich etwa die auch für andere Komplexe oft geltende Regel ablesen, daß die Stabilität der Komplexe mit zunehmender Deformation der Anionen zunimmt:

	$[\text{HgX}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4 \text{X}^-$				
X:	$\text{Cl}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{J}^-$	$\text{CN}^-$
$pK_D$ :	16,0	19,3	21,6	30,3	40,5

Eine Reihe von Quecksilber(II)-Verbindungen (Halogenide und Pseudohalogenide) ist wenig dissoziiert. Deshalb zeigen ihre wäßrigen Lösungen oft nicht die Reaktionen der (hydratisierten) Quecksilber(II)-Ionen.

*Versuch 3.a.:*

Zu einer wäßrigen  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Lösung gebe man eine Fe(III)-Salzlösung.  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  bildet sich erst, wenn man Bromid-Ionen zusetzt:



3.b. Man versetze Lösungen von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KJ}$  (tropfenweise) und  $\text{AgNO}_3$ !

3.c. Aus einer  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung fällt mit  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{HgS}$  ( $pK_L = 51,0 - 53,8$ ) aus, das in Salzsäure und halbkonz.  $\text{HNO}_3$  unlöslich ist.

*Fragen:*

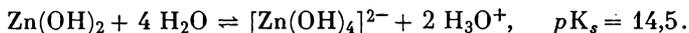
1. Warum reagiert eine gesättigte  $\text{HgCl}_2$ -Lösung nach Zusatz von festem  $\text{NaCl}$  neutral?
2. Warum vermag sich Quecksilber in konz. Jodwasserstoffsäure (unter Wasserstoffentwicklung) zu lösen?
3. Was geschieht, wenn  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in einer konz. Chlorid-Lösung erhitzt wird?

### 16.2.2. Reaktionen des Zinks und Cadmiums

*Versuch 4:*

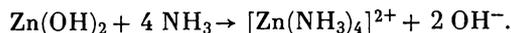
Aus den Lösungen von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CdSO}_4$  fallen bei (tropfenweiser) Zugabe von  $\text{NaOH}$  die weißen Hydroxide  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (ab  $pH = 6,8$ ;  $pK_L = 16,4$ ) und  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (ab  $pH = 8,3$ ;  $pK_L = 13,7$ ) aus.

$\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist amphoter und löst sich bei Laugenüberschuß ab  $pH = 13,5$  unter Bildung von Hydroxokomplexen auf, z. B.:



$\text{Cd}(\text{OH})_2$  löst sich nur geringfügig bei großem Laugenüberschuß.

Führt man obige Fällung mit  $\text{NH}_3$  durch, so lösen sich beide Hydroxidniederschläge unter Bildung von Amminkomplexen:



Für  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$  gilt  $pK_D = 9,0$ .

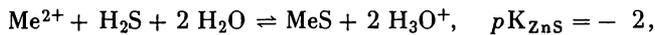
*Aufgaben:*

1. Welche Elektronenkonfiguration wird von Zink im Tetramminkomplex angestrebt?
2. Formuliere die Bildung des Tetrahydroxozinkat-Ions als Protolyse des hydratisierten Zink-Ions  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ !

*Versuch 5:*

Aus der schwach mineral-sauren Lösung eines Cadmiumsalzes sowie einer mit Natriumacetat gepufferten essigsäuren Zinksalzlösung fallen gelb bis gelbbraun

gefärbtes CdS ( $pK_L = 27$ ) bzw. weißes ZnS (röntgenamorph;  $pK_L$ : ZnS (Zinkblende) = 25,2, ZnS (Wurtzit) = 22,8) aus:



$$pK_{\text{CdS}} = -6.$$

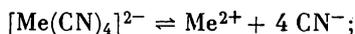
$$\text{Zum Vergleich: } pK_{\text{HgS}} = -31!$$

Wegen der Größe des  $pK$ -Wertes für die ZnS-Fällung ist eine quantitative Abscheidung von ZnS aus der neutralen Lösung eines Zinksalzes nicht mehr möglich.

Analytisch von Bedeutung (speziell für die Cu—Cd-Trennung) ist die Bildung der Cyanokomplexe (vgl. auch F.2.1.8.2.2.).

*Versuch 6:*

Bei tropfenweiser Zugabe von KCN zu einer Zink- bzw. Cadmiumsalz-Lösung fallen zunächst weißes  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  bzw.  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  ( $pK_L = 10,6$ ) aus. Sie lösen sich bei Überschuß von  $\text{CN}^-$ -Ionen auf:



$$\text{Me} = \text{Zn}: pK_D = 19,$$

$$\text{Cd}: pK_D = 16,9.$$

Man versetze die komplexe Zinksalz-Lösung mit einigen Tropfen  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  (Reaktion?); ebenso leite man in die (komplexe) Cadmiumsalz-Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  ein (?) (s. Kupfer, D.III. 16.1.2., Versuch 4).

# **E. PRÄPARATIVES PRAKTIKUM**

## **Allgemeine Betrachtungen**

Als Ordnungsprinzip dieses Kapitels sind innerhalb großer Stoffklassen die chemisch präparativen Operationen in den Vordergrund gestellt. Auf diese Weise lassen sich die Bedingtheit von Stoff und Darstellungsmethode am besten demonstrieren. Die Vielzahl der präparativ zugänglichen Substanzen ist entsprechend der chemischen Zusammensetzung in Elemente, Hydride, Oxide usw. unterteilt, und hierfür sind die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden formelmäßig zusammengefaßt. Einzelne, ausführlich beschriebene Beispiele belegen diese Präparationsverfahren.

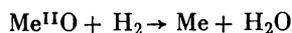
Auf die in der präparativen Chemie üblichen Arbeitsmethoden wurde bereits im Kapitel „Laboratoriumsausrüstung und Laboratoriumsmethoden“ eingegangen.

## **E.1. Darstellung von Elementverbindungen**

### **1.1. Reduktionsreaktionen**

#### **1.1.1. Reduktion durch Wasserstoff**

Bei der Reduktion von Oxiden nach:



entsteht neben dem Metall nur Wasserdampf. Diese Darstellungsmethode ist für solche Metalle anwendbar, die nicht mit Wasser reagieren und auch nicht zur Bildung salzartiger Hydride befähigt sind. Da die Reduktion mit  $\text{H}_2$  bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vor sich geht, besteht die Möglichkeit, die Metalle in sehr feiner Verteilung zu erhalten. Daher wird diese Methode vorwiegend zur Gewinnung pyrophorer Metalle sowie zur Darstellung von Katalysatoren verwendet. Die nachstehende Tabelle E.1. gibt eine Zusammenstellung der im Laboratorium gebräuchlichen Reaktionen zur Metalledarstellung mit Wasserstoff.

Tabelle E.1.

Darstellung von Metallen durch Reduktion mit Wasserstoff

Metall	Reaktionsgleichung	Reduktions- temperatur [°C]
Co	$\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	500
Cu	$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	250—300
Fe	$2 \text{Fe(OH)}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Darst. von pyrophorem Fe für Reduktionen)	350
Ge	$\text{GeO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2 \text{H}_2\text{O}$	600
Mo	$\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$	500 (Nachreduktion bei 1000)
Ni	$\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ (Darst. von Ni als Hydrierungskatalysator)	300—400
Re	$2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Re} + 2 \text{NH}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$	500 (Nachreduktion bei 1000)
V	$2 \text{VCl}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{V} + 6 \text{HCl}$	900
W	$\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	800—1000

**Nickel aus Nickeloxid (Hydrierungskatalysator nach SABATIER)**

Als Ausgangsmaterial dient NiO, das man sich durch sechsständiges Erhitzen von  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei 1000 bis 1100 °C im Tiegel bereitet. Zur Reduktion wird das NiO in ein Porzellanschiffchen gegeben und in die Mitte eines Reaktionsrohrs eingeschoben, dessen eines Ende über Phosphor(V)-oxid als Trockenmittel mit dem KIPPSchen Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden ist, während das andere Rohrende mit einem kugelförmig erweiterten Glasröhrchen verbunden wird, das zur Aufnahme des luftempfindlichen Metallpulvers dient und in dem das Nickel eingeschmolzen werden kann. Zur Einstellung einer regulierbaren Temperatur verwendet man einen elektrisch beheizten Rohrofen. Bevor das Reaktionsrohr erhitzt wird, läßt man für einige Minuten getrocknetes  $\text{H}_2$  durch die Apparatur strömen, um die Luft zu verdrängen. Zur Vermeidung von Explosionen prüft man auf Sauerstofffreiheit mit der Knallgasprobe (vgl. S. 635). Dann erst wird der Rohrofen angeheizt. Die Reduktion des NiO wird bei 300 bis 400 °C im trockenen  $\text{H}_2$ -Strom durchgeführt. Nach etwa 15 Stunden wird die Heizung abgestellt und die Apparatur im  $\text{H}_2$ -Strom erkalten gelassen. Das so erhaltene Ni-Pulver ist als Hydrierungskatalysator verwendbar.

Die pyrophoren Eigenschaften eines Metalls hängen weitgehend von den Reduktionsbedingungen ab; will man spontan pyrophores Nickel erhalten, muß man bei ca. 155 °C etwa 35 Stunden reduzieren; als Ausgangsmaterial ist hierfür frisch gefälltes, gut getrocknetes Nickelhydroxid besser geeignet.

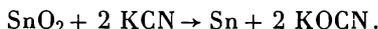
## 1.1.2. Reduktion durch Kohlenstoff und Cyanide

Tabelle E.2.  
Darstellung von Metallen durch Reduktion mit Kohlenstoff und Cyaniden

Metall	Reaktionsgleichung	Präparationsbedingungen
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{KCN} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{KOCN}$	Erhitzen im Porzellantiegel
Pb	$2 \text{PbO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Pb} + \text{CO}_2$	Reduktion mit Holzkohle bei 800 bis 900 °C
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 5 \text{KCN} \rightarrow 2 \text{Sb} + 5 \text{KOCN}$	gleiche Teile $\text{Sb}_2\text{O}_5$ u. KCN bis zum <i>F</i> von Sb erhitzen
Sn	$\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$	40 g $\text{SnO}_2$ + 6,5 g Holzkohle bei 900 bis 1000 °C erhitzen
Sn	$\text{SnO}_2 + 2 \text{KCN} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{KOCN}$	vgl. Präparat

Zinn aus Zinnstein (s. auch D.III.2.2.1.1.).

Bei Verwendung von Kaliumcyanid als Reduktionsmittel wird dieses zum Kaliumcyanat oxydiert:



Hierzu werden gleiche Mengen feingepulverter Zinnstein und KCN-Pulver im Porzellantiegel etwa eine halbe Stunde vor dem Gebläse geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird der Zinnregulus mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt, um die anhaftende Schmelze abzulösen.

## 1.1.3. Reduktion durch Metalle

Sowohl Metalle als auch Nichtmetalle lassen sich aus ihren Verbindungen durch Reaktion mit Metallen gewinnen, wie die Zusammenstellungen in der Tabelle E.3. zeigen.

Laboratoriumsmäßig wird diese Methode häufig zur Darstellung von Metallen angewandt, wobei man von Metallsalzlösungen sowie von Oxiden, Sulfiden oder Halogeniden ausgeht und diese mit unedleren Metallen reduziert.

## 1.1.3.1. Aufbereitung von Silberrückständen

Ammoniakalische Silberlösungen dürfen nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da sich hierbei ein Niederschlag von  $\text{Ag}_3\text{N}$  ausscheiden kann, das explosiven Charakter hat. Am besten versetzt man die über den Rückständen stehende Lösung so lange mit Salzsäure, bis keine  $\text{AgCl}$ -Fällung mehr zu beobachten ist. Zur Silberrückgewinnung wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in einer Porzellanschale nach  $\text{HCl}$  (1:1)-Zugabe mit Zn in Stangen unter Umrühren reduziert. Wenn kein Silberhalogenid mehr vorhanden ist, wird der Ag-Schlamm mit heißem Wasser säure- und  $\text{Zn}^{2+}$ -frei gewaschen und abfiltriert.

## 1.1.3.2. Thermitverfahren

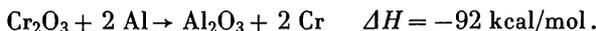
Im Laboratorium wird das Thermitverfahren häufig zur Darstellung von Metallen angewandt. Thermitreaktionen sind stark exotherme Umsetzungen fester Reaktionspartner. Besonders geeignet als Reduktionsmittel für dieses Verfahren ist Aluminium, weshalb man auch von Aluminothermie spricht. Diese Reaktionen werden meistens durch ein Zündgemisch eingeleitet und erfolgen dann ohne weitere Wärmezufuhr von außen. Die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner entsprechen im allgemeinen den Äquivalentgewichten der Reaktionsgleichung. Zu beachten ist aber, daß einerseits die Reaktionen nicht explosionsartig verlaufen dürfen, was man durch geeignete Verdünnungsmittel (Überschuß einer Komponente) erreicht, andererseits muß die entstehende Wärme ausreichen, um das gesamte Reaktionsgemisch zum Schmelzen zu bringen. Als Flußmittel wird häufig  $\text{CaF}_2$  zugesetzt. Eine Steigerung der Temperatur kann man durch Begleitreaktionen erreichen. Zum Beispiel wird bei Zugabe von Schwefelpulver und einer entsprechend größeren Menge Aluminium durch die exotherme Reaktion:



die freiwerdende Wärmemenge vergrößert.

*Zündgemisch:* Das Entzündungsgemisch bereitet man sich aus 5 g Bariumperoxid und 7 g Magnesiumpulver, indem man beides in einer Pulverflasche durch Schütteln vermischt. Keinesfalls darf man das Gemenge durch Zerreiben im Mörser herstellen! Zur Zündung wird ein langes Mg-Band in das Gemisch gesteckt.

*Präparationsbedingungen:* Die Versuche werden in einem kleinen Tontiegel von 10 bis 15 cm Höhe durchgeführt, den man am besten noch in einen mit Sand gefüllten Blumentopf einbettet. In den Tontiegel füllt man zunächst das Reaktionsgemenge und überschichtet dieses mit dem Zündgemisch, in welchem das Magnesiumband steckt. Alle Materialien müssen vollkommen trocken sein. Man führe die Versuche am besten im Freien bei trockener Witterung aus und arbeite nur mit Schutzbrille. Zur Einleitung der Reaktion wird das Mg-Band aus einiger Entfernung entzündet. Bei der Reduktion sammelt sich das Metall zumeist als Regulus auf dem Tiegelboden an. Der Tiegel braucht dann nur zerschlagen und der Regulus von der Schlacke mechanisch befreit zu werden.

**Cr**            **Chrom**

70 g gut getrocknetes Chrom(III)-oxid werden mit 33 g Al-Grieß und 25 g feingepulvertem Kaliumdichromat vermengt und wie oben beschrieben in einen Tontiegel gefüllt, auf dessen Boden man zuvor 10 g  $\text{CaF}_2$  gegeben hat. Entzündungsgemisch: 20 g.

**Mn**            **Mangan**

Als Ausgangsmaterial für die Thermitreaktion dient  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , da  $\text{MnO}_2$  explosionsartig reagieren würde. Dazu werden 80 g  $\text{MnO}_2$  zunächst im Tiegelofen durch

Tabelle E.3.  
Darstellung von Elementen durch Reaktion mit Metallen

Element	Reaktionsgleichung	Präparationsbedingungen
<i>Reaktion in wäßriger Lösung:</i>		
Ag	$2 \text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$	Aufbereitung von Silberrückständen (vgl. Präparat, S. 622).
Pt	$[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_6 + 2 \text{Zn} \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{ZnCl}_2$	Reaktion in wäßriger Lösung (Aufbereitung von Platinrückständen).
H <sub>2</sub>	$2 \text{HCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$	Im Kippschen Gasentwicklungsapparat.
<i>Umsetzungen von festen, flüssigen oder gasförmigen Reaktionspartnern:</i>		
Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs) = Me	$2 \text{Me}_2\text{CrO}_4 + \text{Zr} \rightarrow 4 \text{Me} + \text{Zr}(\text{CrO}_4)_2$ (Methode zur Reindarstellung der Alkalimetalle)	Reduktion der Alkalichromate (-bichromate, -molybdate und -wolframate) mit Zr-Pulver im hochevakuierten Quarzrohr bei 700 bis 1000 °C.
B	$\text{B}_2\text{O}_3 + 6 \text{Na} \rightarrow 2 \text{B} + 3 \text{Na}_2\text{O}$	Darstellung von amorphem Bor im Nickeltiegel durch Glühen unter Zusatz von NaCl u. KCl.
B	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} \rightarrow 2 \text{B} + 3 \text{MgO}$	Thermitverfahren mit Magnesium als Reduktionsmittel (s. S. 626) führt zu amorphem etwa 86% Bor enthaltendem Produkt.
B	$\text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Thermitverfahren (aluminothermisch): führt zu kristallinem AlB <sub>2</sub> .
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Thermitverfahren (vgl. Präparat, S. 623).
Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) = Me	$3 \text{MeO} + 2 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Me} + \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminothermische Darstellung im Hochvakuum bei 1000 bis 1050 °C (Öffnen der App. in CO <sub>2</sub> - oder Argon-atmosphäre).
H <sub>2</sub>	$4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$	Überleiten von Wasserdampf über auf Rotglut erhitztes Eisen.
D <sub>2</sub>	$2 \text{D}_2\text{O} + 2 \text{Na} \rightarrow \text{D}_2 + 2 \text{NaOD}$	Hochvakuum, Kühlung mit fl. Luft.
Hg	$\text{HgS} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeS} + \text{Hg}$	Reduktion durch Erhitzen mit Eisenfeilspänen.
Mn	$3 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8 \text{Al} \rightarrow 9 \text{Mn} + 4 \text{Al}_2\text{O}_3$	Thermitverfahren (vgl. Präparat, S. 623).

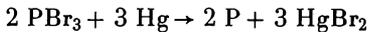
Mo	$3 \text{ MoO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ Mo} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	Thermitverfahren (aluminothermisch).	
Nb	$\text{K}_2\text{TaF}_7 + 5 \text{ Na} \rightarrow \text{Ta} + 2 \text{ KF} + 5 \text{ NaF}$	Reduktion mit Natrium oder Calcium in starkwandigem Stahlgefäß mit aufgeschraubtem Deckel bei Rotglut.	
Ta	$\text{K}_2\text{NbF}_7 + 5 \text{ Na} \rightarrow \text{Nb} + 2 \text{ KF} + 5 \text{ NaF}$		
	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{ Ca} \rightarrow 2 \text{ Nb} + 5 \text{ CaO}$		Reduktion mit 30%/ρigem Überschuß an Calcium unter Zusatz von $\text{CaCl}_2$ als Flußmittel in Argonatmosphäre im verschweißten Eisenrohr bei 1000 bis 1400 °C.
	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5 \text{ Ca} \rightarrow 2 \text{ Ta} + 5 \text{ CaO}$		
P (hellroter)	$2 \text{ PBr}_3 + 3 \text{ Hg} \rightarrow 2 \text{ P} + 3 \text{ HgBr}_2$	Im Einschmelzrohr unter Schütteln auf 100 bis 170 °C erhitzen, danach Extrahieren (vgl. Präparat 626).	
Selten- erd- metalle	$2 \text{ CeCl}_3 + 3 \text{ Ca} \rightarrow 2 \text{ Ce} + 3 \text{ CaCl}_2$	Erhitzen des Gemisches im Rohr von 650 bis 750 °C; zur besseren Trennung des Metallregulus von der Schlacke wird ein mit Calcium unter hoher Wärmetönung reagierender Stoff (Jod) zugesetzt.	
	$\text{LaCl}_3 + 3 \text{ K} \rightarrow \text{La} + 3 \text{ KCl}$	Stufenweise Reduktion im Hochvakuum unter mehrmaliger Kaliumzugabe in Supremaxglasapparatur.	
Si	$\text{SiCl}_4 + 2 \text{ Zn} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{ ZnCl}_2$	Reduktion von $\text{SiCl}_4$ -Gas mit Zinkdampf im Quarzrohr eines elektrischen Rohrofens.	
Si	$\text{SiO}_2 + 2 \text{ Mg} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{ MgO}$	Reduktion im Tiegel, Zündung durch Erhitzen mit einer Gebläseflamme oder mit einer Zündpille liefert etwa 95 bis 98%/ρiges Si.	
Si	$3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightarrow 3 \text{ Si} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	90 g gut getrockneter, feinstgepulverter Sand, 100 g Aluminiumpulver, 120 g Schwefel mittels Zündgemisch entzünden.	
Ti	$\text{MeO}_2 + 2 \text{ Ca} \rightarrow \text{Me} + 2 \text{ CaO}$	(auch für Thorium). Reaktion in verschweißter Eisenbombe bei 1000 °C.	
Zr	$\text{Na}_2\text{MeF}_6 + 4 \text{ Na} \rightarrow \text{Me} + 6 \text{ NaF}$	Reaktion in verschweißter Eisenbombe bei 1200 °C.	
Hf	$\text{MeCl}_4 + 4 \text{ Na} \rightarrow \text{Me} + 4 \text{ NaCl}$	Reaktion in fest verschlossener Stahlbombe bei Rotglut	
(Th)	$\text{MeCl}_4 + 2 \text{ Mg} \rightarrow \text{Me} + 2 \text{ MgCl}_2$	(auch für Thorium). Reaktion in Argonatmosphäre.	
V	$\text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{ Ca} \rightarrow 2 \text{ V} + 5 \text{ CaO}$	90 g $\text{V}_2\text{O}_5$ + 150 g Calcium werden unter Zusatz von 150 g wasserfreiem $\text{CaCl}_2$ in einer verschlossenen Eisenbombe bei 900 bis 950 °C erhitzt.	
W	$\text{WO}_3 + 3 \text{ Zn} \rightarrow \text{W} + 3 \text{ ZnO}$	$\text{WO}_3$ + dreifache Menge Zink (s. Gl.) werden im Porzellantiegel bis zur Zündung auf 500 bis 520 °C erhitzt.	

halbstündiges Erhitzen auf 800 bis 900 °C in  $Mn_3O_4$  übergeführt. Nach dem Erkalten wird das Oxid pulverisiert, mit 20 g Al-Grieß vermischt und in einen Tiegel gegeben, der 10 g  $CaF_2$  enthält. Entzündungsgemisch: 20 g.

## B Bor-Darstellung (Reduktion mit Mg)

Ein Schamottetiegel (20 cm Höhe, 16 cm Durchmesser) wird mit einer Paste von geglühtem  $MgO$  und gesintertem  $MgCl_2$  ausgestrichen und im Trockenschrank getrocknet. In diesen Tiegel bringt man eine Mischung aus 110 g  $B_2O_3$ , 115 g Mg-Späne (kein Pulver) und 94 g Schwefelpulver. Die Reaktion wird durch die übliche Zündkirsche eingeleitet.<sup>1)</sup> Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt 8 Tage mit Wasser und verd.  $HCl$  ausgelaut. Den Rückstand behandelt man mehrfach in der Wärme mit Flußsäure und Salzsäure, wäscht zuletzt mit Wasser aus und trocknet bei 100 °C im Vakuum.

### Hellroter Phosphor



In einem Einschmelzrohr werden 55 g Hg und 51 g  $PBr_3$  (beide möglichst rein und trocken) zwei Tage unter stetem Schütteln auf 100 °C erhitzt; wobei man dafür sorgt, daß das Hg sich nicht in der Spitze des Rohres festsetzt. Darauf erhitzt man die Röhre einen Tag im Ofen auf 130 °C und steigert am nächsten Tage die Temperatur bis 170 °C. Das erhaltene Produkt wird vorsichtig zerkleinert, sechsmal im Extraktionsapparat je zwei Stunden mit absolutem Äther behandelt und nach dem Trocknen ein- bis zweimal zum Heraussublimieren des entstandenen  $HgBr_2$  in einer Atmosphäre von trockenem, sauerstofffreiem  $CO_2$  im Vakuum erhitzt. Es bleibt eine Substanz mit etwa 87% Phosphor zurück, der Rest besteht aus  $Hg_2Br_2$  und  $HgBr_2$ . Dieses Produkt bringt man nun von neuem in ein Bombenrohr, fügt auf ungefähr 2 g Substanz 2 Tropfen  $PBr_3$  hinzu und schmilzt nach dem Evakuieren ab. Das etwa 0,5 m lange Rohr wird mit dem Ende, in welchem sich die Substanz befindet, in einen Ofen gebracht, während ein Drittel des Rohres aus dem Ofen herausragt. Man erhitzt während eines Tages vorsichtig auf 220 bis 240 °C und läßt abkühlen. In der Spitze des Rohres setzt sich das neuerdings gebildete  $HgBr_2$  in Kristallen ab. Das Reaktionsprodukt wird in einem Extraktionsapparat durch sechsständiges Extrahieren bei dreimaligem Wechsel des Äthers von der Hauptmenge des überschüssigen  $PBr_3$  befreit, und danach wird noch anhaftendes  $HgBr_2$  in einer  $CO_2$ -Atmosphäre bei 25 bis 30 Torr und 250 °C abdestilliert. Es hinterbleibt ein schwarzbrauner Stoff, welcher beim Erkalten eine zinnoberrote Farbe annimmt.

Der hellrote Phosphor ist keine besondere allotrope Modifikation, er ist vielmehr als eine Abart des gewöhnlichen „roten“ Phosphors anzusehen, von welchem er sich durch eine geringere Teilchengröße unterscheidet. Hellroter Phosphor ist unlöslich in Äther und in  $CS_2$ . Er färbt sich weder mit wasserfreiem noch mit wäß-

<sup>1)</sup> Gemisch aus 1,5 g  $BaO_2$  und 0,2 g Mg-Pulver mit Kollodiumlösung angeteigt und an einem Mg-Band befestigt.

rigem  $\text{NH}_3$  dunkel. Entzündungstemperatur an der Luft etwa  $300^\circ\text{C}$ . An feuchter Luft oxidiert sich hellroter Phosphor langsam.

## 1.2. Darstellung durch Elektrolyse (Tabelle E.4.)

### Thallium durch Elektrolyse einer $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lösung

Aus einer gesättigten, schwefelsauren Thallium(I)-sulfatlösung läßt sich das metallische Thallium sehr gut abscheiden. Die Katode, welche zweckmäßigerweise leicht eingefettet wird, um das abgeschiedene Metall ablösen zu können, befindet sich am Boden des Elektrolysiergefäßes. Sie besteht aus einem Kupferblech und bildet einen 4,5 cm breiten Ring von etwa  $100\text{ cm}^2$  Oberfläche. Der Zuleitungsrohr geschützt. Zwischen der Katode und den in dem oberen Teil der Flüssigkeit befindlichen Anoden läuft ein Flügelrührer, um zu verhindern, daß Thalliumkristalle von der Katode bis zu den Anoden hinaufwachsen und Kurzschluß verursachen. Als Anoden benutzt man zwei seitlich der Achse des Rührers im oberen Teil des Elektrolyten waagrecht angebrachte, je 7 bis 8 cm große Platinbleche. Man arbeitet bei einer Spannung von etwa 3,5 Volt und mit einer Stromstärke von 1,3 bis 1,5 A, was einer katodischen Stromdichte von 0,13 bis 0,15 A/cm<sup>2</sup> entspricht. Das Thallium scheidet sich in glänzenden, großen Blättern und Nadeln ab. Die Elektrolyse ist beendet, wenn die anfangs schwache Wasserstoffentwicklung stark zunimmt, und eine Probe des Elektrolyten durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Man unterbricht dann den Strom, entfernt den Rührer und ersetzt die saure Flüssigkeit schnell durch Wasser. Nun streift man die Thalliumkristalle mit einem spatelartigen Glasstab von der Katode ab, preßt sie zunächst unter Wasser, dann unter Filtrierpapier gut ab und schmilzt sie unter Kaliumcyanid zusammen. Den Regulus bewahrt man am besten unter einer Thalliumhydroxidlösung im zugeschmolzenen Rohr auf.

### Lithium durch Schmelzelektrolyse

Man schmilzt in einem Porzellantiegel von etwa 6 bis 8 cm Höhe und 9 cm Weite 30 g getrocknetes LiCl und 30 g trockenes KCl mit einem Teclubrenner und hält die Masse während der Elektrolyse gerade flüssig. In die Schmelze taucht als Anode ein 0,8 cm starkes Stück Bogenlampenkohle. Als Katode dient ein 0,3 cm starker Eisendraht, der von einem 2 cm weiten Glasrohr umgeben ist. Oben ist das Glasrohr mit einem Stopfen, der zugleich dem Eisendraht als Führung dient, verschlossen. Der untere, offene Teil des Glasrohres reicht etwa 1 cm in die Schmelze hinein. Der Eisendraht selbst taucht noch 0,3 cm tiefer ein. In dem Raum zwischen Eisendraht und Glasrohr sammelt sich das Lithiummetall an und bleibt durch den Glasmantel gegen Verstäubung innerhalb des Elektrolyten weitgehend geschützt. Nunmehr wird der Strom eingeschaltet und der Widerstand so reguliert, daß das Amperemeter 6 bis 10 A anzeigt. Zur Erreichung dieser Stromstärke ist eine Spannung von etwa 7 bis 12 Volt (3 bis 6 hintereinander geschaltete Akkumulatoren) notwendig.

Tabelle E.4.  
Präparative Darstellung von Elementen durch Elektrolyse

Reaktion	Elektrolyt	Anode	Katode	Bedingungen
<i>a. aus wässriger Lösung:</i>				
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	10%ige $\text{AgNO}_3$ -Lösung zur Silberfeinreinigung	Glasfrittenkerze mit Rohsilber	Ag	1,39 V
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltige $\text{CdSO}_4$ -Lösung	Pt	Pt	0,1 bis 0,3 A/cm <sup>2</sup>
Cr	240 g $\text{CrO}_3$ ; 3 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ; 9 g $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ je Liter	Pb	Cu	0,1 A/cm <sup>2</sup>
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}$	800 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 1,5 bis 2,0 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je Liter 0,01 bis 0,02 N HCl-saurer Elektrolytlösung	Fe	V2A-Stahl	0,1 bis 1,5 A/cm <sup>2</sup>
$\text{Ga}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Ga}$	verdünnte Lösung von Galliumhydroxid in Natronlauge	Pt	Pt	3 bis 4 V; 1 A
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	15%ige Kalilauge	Ni oder Pt	Ni oder Pt	0,5 A/cm <sup>2</sup>
$\text{In}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{In}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltige $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung	Pt	In oder Al	0,01 A/cm <sup>2</sup>
$\text{Mn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}$	Katodenflüssigkeit: (pH 6 bis 8) 300 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je Liter Anodenflüssigkeit: (< 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je Liter	Pb	Stahl	0,2 bis 0,3 A/cm <sup>2</sup> (Diaphragma)

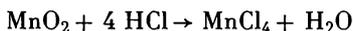
$4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$	Bariumhydroxid	Pt	Pt	$0,3 \text{ A/cm}^2$
$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -saure $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lösung	Pt	Cu	vgl. Präparat
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$\text{ZnSO}_4$ -Lösung ( $\approx 50 \text{ g Zn/l}$ ) Anodenraum: $\text{ZnO}$ -Suspension	Pt	Al, Pt	$0,01$ bis $0,03 \text{ A/cm}^2$ (Diaphragma)

*b. aus Schmelzlösung:*

$\text{Al}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{Al}$	Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ in geschmolzenem Kryolith im Kohletiegel	Graphit	Kohletiegel	$15 \text{ V}$ ; $200 \text{ A}$ ; $950 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ca}$	Schmelze aus $100 \text{ g CaCl}_2$ und $16,5 \text{ g CaF}_2$	Graphit	Fe	$8 \text{ V}$ ; $8 \text{ A}$ ; $800 \text{ }^\circ\text{C}$
$2 \text{ F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{ e}^-$	geschmolzenes $\text{KF} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (oder $\text{KHF}_2$ )	Nickel (Graphit)	Kupfer- oder Magnesium- tiegel	$100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $40 \text{ V}$ ; $4$ bis $5 \text{ A}$ ( $200$ bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	geschmolzenes $\text{LiCl} + \text{KCl}$ ( $1:1$ ) (oder $\text{LiBr} + \text{LiCl}$ )	Graphit	Eisendraht	vgl. Präparat
$\text{Ta}^{5+} + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ta}$ ( $\text{Nb}^{5+} + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Nb}$ )	geschmolzenes Gemisch von $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , $\text{KCl}$ und $\text{KF}$ (Nb analog)	Kohle oder Mo	Nickeltiegel	$1,6 \text{ A/cm}^2$

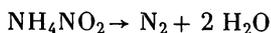
**1.3. Darstellung durch Zerfallsreaktionen** (Tabelle E.5.)

Die Zerfallsmethode beruht auf der Zersetzung von Verbindungen. Dazu führt man die Substanz entweder in eine unter den Präparationsbedingungen instabile Verbindung über, z. B.<sup>1)</sup>:



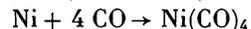
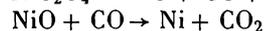
oder man ändert die Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) in der Weise, daß man in ein instabiles Gebiet gelangt, in dem sich der Stoff nicht mehr im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten befindet. Dieser Methode bedient man sich z. B. bei der Reindarstellung von Nickel nach dem Carbonylverfahren (vgl. Präparat auf dieser Seite).

Durch Anwendung eines Katalysators läßt sich häufig die Gleichgewichtseinstellung beschleunigen (vgl. C.1.9.). Die katalytische Zersetzung wird jedoch in der präparativen anorganischen Chemie nur wenig angewandt, z. B. zur Darstellung von völlig reinem Stickstoff aus Ammoniak (vgl. Tabelle E.5.). Bei weniger hohen Reinheitsanforderungen stellt man sich Stickstoff einfacher aus Ammoniumnitrit dar.

**N<sub>2</sub> Stickstoff**

Zu einer kalt gesättigten NaNO<sub>2</sub>- oder KNO<sub>2</sub>-Lösung, die auf dem Wasserbad erwärmt wird, läßt man aus einem Tropftrichter eine kaltgesättigte Lösung von [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zufließen und regelt die N<sub>2</sub>-Entwicklung durch die Zuflußgeschwindigkeit.

An Verunreinigungen können N<sub>2</sub>O und NO auftreten, sowie Sauerstoff und Kohlendioxid in geringen Mengen. NO läßt sich am besten durch Waschen mit Eisen(II)-sulfatlösung entfernen unter Verwendung mehrerer Waschflaschen und nachfolgendem Trocknen mit Natronkalk. Nunmehr wird das Gas in einem 60 cm langen Rohr über glühendes Kupfer geleitet, wobei die noch verbliebenen Reste an Stickoxiden quantitativ in die Elemente zerfallen und der Sauerstoff gleichzeitig als CuO gebunden wird.

**Ni Nickel über Nickelcarbonyl, Ni(CO)<sub>4</sub>**

Zur Herstellung von feinst verteiltem Nickel löse man 30 g Ni[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in heißem H<sub>2</sub>O und schlämme darin etwa 10 bis 20 g Kieselgur auf. Unter Kochen und Umrühren gebe man eine heiße Lösung von 13 g Oxalsäure (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O) hinzu. Dann wird der gebildete Niederschlag, bestehend aus NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Kieselgur, nach Filtration und gründlichem Auswaschen bei 120 °C getrocknet, bis eine feste Masse entsteht. Nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wird nochmals getrocknet.

<sup>1)</sup> Die Gesamtreaktion  $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$  muß als Redoxreaktion betrachtet werden.

Tabelle E.5.  
Darstellung von Elementen durch Zerfallsreaktionen

Elemente	Reaktionsgleichung	Bemerkungen
Alkali- metalle und N <sub>2</sub>	$\text{MeN}_3 \rightarrow \text{Me} + 3/2 \text{N}_2$ (Me = Na, K, Rb, Cs)	Zersetzung der Acide im Vakuum zur Dar- stellung reiner Metalle bzw. von reinem Stickstoff (Explosionsgefahr)
Erdalkali- metalle und N <sub>2</sub>	$\text{Me(N}_3)_2 \rightarrow \text{Me} + 3 \text{N}_2$ (Me = Ca, Sr, Ba)	
N <sub>2</sub>	$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Katalytische Zersetzung bei 1000 °C u. Atmosphärendruck (vgl. Präparat)
Ni	$\text{Ni(CO)}_4 \rightarrow \text{Ni} + 4 \text{CO}$	Darstellung von reinstem Ni (vgl. S. 630)
	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni} + 2 \text{CO}_2$ ( $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ , $\text{NiO} + \text{CO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$ )	Reaktion ver- läuft in zwei Stufen.
O <sub>2</sub>	$10 \text{KMnO}_4 \rightarrow 6 \text{O}_2 + 3 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{K}_2\text{O} + 7 \text{MnO}_2$  $2 \text{KClO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{KClO}_4 + \text{KCl}$  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	Thermische Zer- setzung bei 200 bis 240 °C. Thermische Zer- setzung bei 400°C (mit u. ohne Katalysator). Katalytische Zersetzung von 30%iger H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Lösung (mit Platin oder MnO <sub>2</sub> )
Pt (und Platin- metalle)	$[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{HCl} + 2 \text{Cl}_2$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt} + 2 \text{HCl} + 2 \text{Cl}_2$	Darstellung von Platinasbest (vgl. Präparat, S. 632)
Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta	$\text{MeJ}_x = \text{Me} + \frac{x}{2} \text{J}_2$	Aufwachsver- fahren zur Dar- stellung von reinsten Metallen

Die Masse wird in ein 50 cm langes, schwer schmelzbares Rohr von etwa 2,5 cm Durchmesser gefüllt und nach dem Verdrängen der Luft in einem schwachen CO-Strom innerhalb von etwa 1½ Stunden auf 450 °C gebracht und ½ Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Dabei wandelt sich das  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  vollkommen in Ni um, das in sehr feinverteilter Form im Kieselgur enthalten ist. Man läßt bei geringer CO-Strömung auf 100 °C abkühlen. Dem Reaktionsrohr ist eine Kühlfalle nachgeschaltet, die nun mit flüssiger Luft gekühlt wird. Bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des CO bildet sich  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , das sich in der Kühlfalle kondensiert. Das  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist außerordentlich giftig. Alle Operationen sind unter dem Abzug auszuführen.

Farblose Flüssigkeit;  $F$ : -25 °C,  $Kp$ : 43 °C.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oxydiert sich rasch an der Luft, brennt angezündet mit hell leuchtender Flamme. Beim Leiten durch ein auf 200 °C erhitztes Rohr bildet sich ein glänzender Ni-Spiegel.

### Platinasbest

Man benetzt reinen Asbest mit einer konz. Hexachloroplatinat-Lösung und fällt das Platin in der Faser durch Einbringen in eine konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Es scheidet sich  $[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_6$  ab. Dann preßt man den Überschuß der Flüssigkeit ab, trocknet und erhitzt zum Glühen, wobei metallisches Platin in feinverteilter Form zurückbleibt. Gewöhnlich wird 10%iger Platinasbest hergestellt.

## 1.4. Darstellung unter Verwendung von Oxydationsmitteln

Zur Darstellung von Halogenen oxydiert man Halogenwasserstoff HX mit starken Oxydationsmitteln. Das HX wird dazu häufig erst im Reaktionsgefäß aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt. Infolge der starken Reaktionsfähigkeit der Halogene sind Schlauchverbindungen möglichst zu vermeiden.

### $\text{Cl}_2$ Chlor

In den Kolben einer unter dem Abzug aufgebauten Gasentwicklungsapparatur gibt man gleiche Mengen  $\text{NaCl}$  und fein gepulverten Braunstein. Bei hohen Reinheitsanforderungen verwendet man gefälltes  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , da Naturbraunstein häufig Sulfid enthält. (Sowohl die natürlichen als auch die gefällten Produkte enthalten Carbonate.) Aus dem aufgesetzten Tropftrichter, dessen Ablaufrohr weit in den Reaktionskolben hineinragen soll, gibt man halbkonzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu. Das nach außen tretende Gasableitungsrohr wird mit einer Gaswaschflasche verbunden, die mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 1/6 gefüllt ist und zugleich als Blasenzähler dient. Wird ein  $\text{HCl}$ -freier Chlorstrom gewünscht, verwendet man als erste Waschflüssigkeit Wasser und dann erst  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zur vollständigeren Trocknung kann man den  $\text{Cl}_2$ -Strom noch über Phosphor(V)-oxid leiten (vgl. S. 25). Durch Veränderung der Tropfgeschwindigkeit und schwaches Erwärmen des Reaktionskolbens läßt sich die  $\text{Cl}_2$ -Entwicklung regulieren.

Chlor ist ein stechend riechendes, gelbgrünes Gas, das die Schleimhäute lebensgefährlich angreift.  $Kp$ : -34 °C.

**Br<sub>2</sub> Brom**

Zur laboratoriumsmäßigen Bromdarstellung wird vorwiegend die Reaktion  $6 \text{KBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{Br}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  in einer Destillationsapparatur (Bild A.20, S. 20) durchgeführt. Da Brom sehr reaktionsfähig ist, wird hierfür eine Schliffapparatur verwendet. Gleiche Gewichtsmengen fein zerriebenes KBr und pulverförmiges  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden in einen mit Schliffaufsatz versehenen Destillationskolben gefüllt und mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt (etwa 100 ml 96%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 75 g festes Reaktionsgemisch). Nach Eingießen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird der Kolben sofort mit einem absteigenden LIEBIG-Kühler verbunden und das überdestillierende  $\text{Br}_2$  in einer Vorlage gesammelt. Die nicht-kondensierten Dämpfe werden in den Abzug geleitet. Wenn die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hat, wird das noch nicht überdestillierte  $\text{Br}_2$  durch vorsichtiges Erhitzen des Reaktionskolbens abdestilliert.

Brom ist eine tiefbraune Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhaft Wunden erzeugt. Die rotbraunen Bromdämpfe greifen die Schleimhäute stark an und sind auch in großer Verdünnung noch sehr gefährlich.  $K_p$ : 58,8 °C;  $F$ : -7,3 °C.

**1.4.1. Gewinnung von elementarem Jod aus jodidhaltigen Abfallösungen**

Bei der Aufarbeitung von Jodidresten verwendet man Sauerstoff als Oxydationsmittel unter Vermittlung von Stickstoffmonoxid als Überträger. Es spielen sich hierbei folgende Reaktionen ab:

1.  $\text{HJ} + \text{HNO}_2 \rightarrow 1/2 \text{J}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
2.  $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ .
3.  $2 \text{HJ} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{J}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $2 \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ .

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vorgänge 1, 2, 3 ist wesentlich größer als jene vom Vorgang 4, so daß kein wesentlicher Verbrauch der Stickoxide eintritt, solange noch Jodid vorhanden ist. Man erkennt das Ende der Jodoxydation daran, daß der Gasraum nicht mehr von Stickoxiden rot, sondern nur durch etwas Joddampf schwach violett gefärbt ist. Man verfährt wie folgt:

Die in wäßriger Lösung befindlichen Jodrückstände werden mit einem Überschuß an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingedampft und in der Porzellanschale oder einem Tiegel geglüht, bis die evtl. eingetretene Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Rückstand wird nun in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Zur Oxydation verwendet man eine mit einem durchbohrten Gummistopfen verschließbare Flasche. Durch den Stopfen führt ein Gas-einleitungsrohr bis fast auf den Flaschenboden. Dieses Gaseinleitungsrohr verbindet man mittels eines langen, ein Umschütteln der Flasche erlaubenden Gummischlauches unter Zwischenschaltung einer leeren Gaswaschflasche mit einem Gasometer, der mit Sauerstoff (aus einer Stahlflasche) gefüllt ist. Die Gaswaschflasche ist so zu schalten, daß, wenn infolge vorübergehender Drucksteigerung in der Flasche etwas Flüssigkeit in die Gaswaschflasche zurücksteigt, diese durch den Sauerstoffstrom in die Flasche zurückgetrieben wird. Die die Jodrückstände enthaltende Lösung wird in die Flasche gebracht (jedoch darf dieselbe nicht mehr als bis zur Hälfte gefüllt sein) und mit roher konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Nun wird der Gasraum der Flasche bei locker aufliegendem Stopfen mit Sauerstoff gespült, dann Nitritlösung

in die Flasche gegossen, bis der Gasraum intensiv rot gefärbt ist, hierauf der Stopfen fest eingedrückt und der Gasometerhahn voll geöffnet. Nach leichtem Umschwenken reagiert der Sauerstoff lebhaft mit der Lösung. Man schüttelt erst vorsichtig, dann kräftig und dauernd und überzeugt sich von Zeit zu Zeit, ob der Gasraum noch rot gefärbt ist. Ist dies durch Ansammlung indifferenten Gase ( $N_2$  und  $N_2O$ , die als Nebenprodukte bei der Reduktion der salpetrigen Säuren entstehen) nicht mehr der Fall, so lüftet man den Stopfen einen Augenblick, fügt neue Nitritlösung hinzu und verfährt wie vorher. Das Jod scheidet sich als kompakte Masse an der Kolbenwand aus, von der es sich durch Schütteln und Kühlen leicht ablöst. Anhaftende Feuchtigkeit wird durch Absaugen entfernt, anschließend wird das Jod im ungefetteten Exsikkator über  $CaCl_2$  oder konz.  $H_2SO_4$  getrocknet und zur weiteren Reinigung sublimiert.

Man achte darauf, daß keine Ammoniumsalze in die alkalischen Jodrückstände gelangen, da sonst durch Jodstickstoffbildung heftige Explosionen auftreten können. Enthalten die Jodrückstände größere Mengen Eisen, so muß man die Oxydation in der Hitze vornehmen, um Fe-NO-Komplexe zu zerstören.

Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur grauschwarze, metallglänzende Schuppen und ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig;  $F$ :  $113,6^\circ C$ ;  $Kp$ :  $184,5^\circ C$ . Joddämpfe sind giftig und führen zu Entzündungen der Schleimhäute.

## 1.5. Spezielle Aufgaben zur Darstellung von Elementverbindungen

### 1.5.1. Reinigung von Elementverbindungen

#### 1.5.1.1. Reinigung von Wasserstoff aus Stahlflaschen

Das in Stahlflaschen komprimierte  $H_2$  kann elektrolytisch oder aus Wassergas erzeugt worden sein. Elektrolytwasserstoff enthält als Verunreinigung nur wenig Luft ( $< 0,1\%$   $O_2$ ;  $\approx 0,2\%$   $N_2$ ) und ist für Laboratoriumszwecke in vielen Fällen geeignet. Der aus Wassergas gewonnene Wasserstoff dagegen enthält merkliche Mengen  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$  sowie gelegentlich  $AsH_3$  und  $Fe(CO)_5$ . Kohlendioxid wird durch Kalilauge oder Natronkalk absorbiert,  $AsH_3$  durch gesättigte  $KMnO_4$ -Lösung. Zur Entfernung von  $O_2$  leitet man das  $H_2$ -Gas über auf 200 bis  $400^\circ C$  erhitzten Platinasbest (Herstellung vgl. S. 632), wobei gleichzeitig evtl. vorhandenes  $Fe(CO)_5$  zersetzt wird; auch ein kupferhaltiger Trägerkatalysator sowie fein verteiltes, hochaktives Palladium auf aktiver  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Unterlage dienen zur  $O_2$ -Beseitigung. Die Entfernung von  $CO$  gelingt am besten durch Ausfrieren mit flüssiger Luft. Zur Reinigung des Wasserstoffs von sämtlichen Begleitern, insbesondere vom Sauerstoff, benutzt man die selektive Diffusion in einem Palladiumrohr bei  $350^\circ C$ . Das  $H_2$  verläßt die Apparatur in hochreiner Form. Um eine Anreicherung der Restgase zu vermeiden, werden diese kontinuierlich mit einem schwachen  $H_2$ -Strom ausgeblasen und verbrannt. Beim Durchlaufen des Temperaturbereichs von  $150^\circ C$ , in dem Pd mit  $H_2$  eine spröde und  $H_2$ -undurchlässige Phase bildet, d. h. also beim Anheizen und Abkühlen, muß das Pd-Rohr weitgehend evakuiert sein.

Sowohl  $H_2$  aus Stahlflaschen als auch auf anderem Wege dargestellter Wasserstoff ist feucht und muß über  $P_4O_{10}$  oder über Molekularsiebe getrocknet werden.

Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei etwas erhöhter Temperatur schon merklich zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert und sollte hierfür nicht verwendet werden.

#### *Knallgasprobe*

Bei allen Versuchen mit  $\text{H}_2$  besteht die Gefahr von Knallgasexplosionen. Deshalb muß jede mit  $\text{H}_2$  gefüllte Apparatur vor dem Erhitzen oder Entzünden des ausströmenden Gases auf Luftfreiheit geprüft werden. Hierzu hängt man über das Austrittsrohr am Ende der Apparatur ein Reagenzglas mit der Öffnung nach unten. Nach  $\frac{1}{2}$  Minute entfernt man das Reagenzglas, verschließt es mit dem Daumen und gibt die Öffnung an einer Flamme wieder frei. Das Gas darf nicht mit pfeifendem Knall verpuffen, sondern muß ruhig mit kaum sichtbarer Flamme abbrennen.

#### 1.5.1.2. Reinigung von Quecksilber

Da das Quecksilber andere Metalle unter Amalgambildung leicht löst, muß es von diesen befreit werden. Beim einfachen Filtrieren durch ein glattes trockenes Filter, in dessen Boden ein kleines Loch gestoßen ist, wird es zunächst von Schmutz und Beimengungen gereinigt. Alle unedlen Metalle können durch Oxydation mittels Luft oder  $\text{HNO}_3$  entfernt werden. Hierzu füllt man das Quecksilber in eine Saugflasche, deren Dimensionen man so wählt, daß der Boden etwa 1 bis 2 cm mit Quecksilber bedeckt ist. Dann gibt man etwa 3 N  $\text{HNO}_3$  hinzu und verschließt die Saugflasche mit einem dicht schließenden, einfach durchbohrten Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr bis zum Boden reicht. Den Ansatz der Saugflasche schließt man an eine Wasserstrahlpumpe an und saugt einen solchen Luftstrom durch das Quecksilber, daß es in wallende Bewegung kommt.  $\text{HNO}_3$  löst neben den unedlen Metallen auch etwas Quecksilber auf; alle Metalle, die unedler als das Quecksilber sind, werden aber zuerst herausgelöst. Nach 24 Stunden gießt man die Lösung ab, wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , trocknet mit Filterpapier und filtert schließlich wie oben beschrieben. Für sehr viele Zwecke ist das so behandelte Quecksilber rein genug.

#### 1.5.2. Darstellung von Legierungen

Im Laboratorium werden Legierungen am einfachsten aus den metallischen Einzelkomponenten durch Zusammenschmelzen gewonnen. Als Ausgangsmaterialien dienen kleine Metallstückchen, Späne oder Pulver. Bei leicht oxydierbaren Metallen wird man möglichst stückiges Metall verwenden, das sich durch Abdrehen, Feilen oder Abschmiegeln von Oxidhäuten befreien läßt; auch durch Abbeizen mit Säuren kann man vielfach eine reine Oberfläche erhalten. Größere Stücke haben auch den Vorteil, daß beim Schmelzen nur wenig an der Gefäßwand hängen bleibt, jedoch erschweren sie vielfach die Homogenisierung des Schmelzgutes, besonders, wenn die Legierungskomponenten sich in der Dichte oder im Schmelzpunkt stark unterscheiden. Industriell zerkleinerte Metallpulver und -späne sind vielfach durch Schmierstoffe verunreinigt, die mit organischen Lösungsmitteln beseitigt werden können. Anhaftende Lösungsmittel und Feuchtigkeit müssen vor der Legierungsbildung entfernt werden.

**Natriumamalgam**

Man bringt 6,9 g sauber geschnittenes Na (für ein Amalgam mit 2 Gew.-%) oder 10 g (für ein Amalgam mit 3 Gew.-% Na) in einen 250-ml-Rundkolben, der drei Hälse besitzt und durch die beiden seitlichen mit Zu- und Ableitung für  $N_2$  versehen ist. Der mittlere Tubus trägt einen Tropftrichter mit 340 g (25 ml) Hg. Nach sorgfältiger Füllung des Kolbens mit  $N_2$  werden 10 ml Hg zum Na gegeben, und es wird vorsichtig mit freier Flamme erwärmt, bis die Reaktion in Gang kommt. Dann wird langsam weiter Hg zugefügt, wobei nur noch wenig erwärmt zu werden braucht. Wenn die ganze Menge derart eingetragen ist, wird das noch heiße geschmolzene Amalgam auf eine saubere Platte ausgegossen und, solange es noch warm und brüchig ist, in Stücke zerschlagen (Abzug). Bei Verwendung von nur 1 Gew.-% Na erhält man flüssiges Natriumamalgam.

**1.5.3. Darstellung von Interhalogenverbindungen****JCl Jodmonochlorid**

In ein gewogenes 50-ml-Kölbchen, das in eine Kältemischung ( $CO_2/Aceton$ ) ragt, kondensiere man etwa 30 ml trockenes Chlor. Dazu gebe man die Hälfte der äquivalenten Menge an  $J_2$ . Die Menge an zuzugebendem Jod richtet sich nach der roh abgeschätzten Menge von 30 ml Chlor. Nach Zugabe des  $J_2$  wird das Reaktionsgemisch fest. Die Kältemischung wird entfernt. Dabei verdampft durch den mit einem  $CaCl_2$ -Rohr verschlossenen Hals des Kölbchens das überschüssige Chlor.

Anschließend wird das Gefäß mit dem Restinhalt gewogen. Durch Abziehen des Gewichtes des Kölbchens und des eingewogenen Jods erhält man das Gewicht des verbrauchten Jods. Stellt man fest, daß die Menge größer ist als die für die Bildung von JCl berechnete, so hat sich ein wenig  $JCl_3$  gebildet. Der so gewogenen Menge an Chlorüberschuß gebe man die äquivalente Menge  $J_2$  zu.

Das Kölbchen wird mit einem Glasstopfen verschlossen und noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Danach führe man mit dem Rohprodukt eine besondere Art der „Umkristallisation“ durch. Das flüssige JCl wird abgekühlt, bis etwa 80% der Masse fest geworden sind. Der flüssige Anteil wird dann abgegossen. Man „kristallisiere“ zwei- bis dreimal um. Die rotbraune Flüssigkeit ist ziemlich stabil, greift aber Korken, Gummi und vor allem die Haut (Vorsicht!) an.

 **$JCl_3$  Jodtrichlorid**

In einen 200-ml-ERLENMEYER-Kolben werden 10 g feingepulvertes  $KClO_3$  geschüttet. Darüber gebe man in einer Schicht 200 g gepulvertes Jod. Dann werden 10 ml Wasser dazugegossen und im Verlauf von 30 bis 45 Minuten 375 ml konz. HCl unter ständigem Rühren aus einem Tropftrichter in kleinen Anteilen zugegeben. Die Reaktionstemperatur muß unter  $40^\circ C$  bleiben. Die abgekühlte Lösung wird durch eine Glasfilterfritte filtriert. Die  $JCl_3$ -Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert und über  $CaCl_2$  im Vakuum getrocknet. Man erhält ein lockeres orangefarbenes Pulver bzw. lange gelbe Nadeln.  $JCl_3$  ist bereits bei

Zimmertemperatur sehr flüchtig und muß daher in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden, es wirkt ätzend auf die Haut!

### JBr Jodmonobromid

In einem Schliffkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr läßt man auf festes Jod etwas mehr als die äquivalente Menge Brom tropfen. Dabei erwärmt sich die Masse, zerfließt und erstarrt teilweise nach dem Abkühlen und gegebenenfalls Umschütteln. Zur Entfernung des nicht gebundenen Jods wird bei 50 °C ein CO<sub>2</sub>-Strom durchgeleitet. Beim Abkühlen erstarrt die braunrote Flüssigkeit zu einer kompakten harten Masse. Der Dampf ist rotbraun und weitgehend dissoziiert.

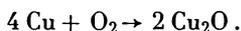
Braunschwarze Kristalle von bromähnlichem Geruch; *F*: 40 bis 45 °C; *K<sub>p</sub>*: 119 °C.

## E.2. Darstellung von Oxiden

### 2.1. Metalloxide

#### 2.1.1. Oxydationsreaktionen

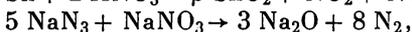
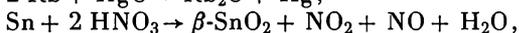
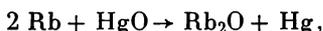
##### a. Oxydation von Metallen mit Sauerstoff



##### b. Oxydation von Metallverbindungen mit Sauerstoff

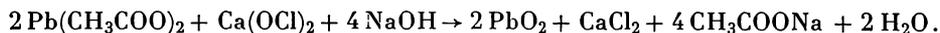


##### c. Oxydation von Metallen bzw. Metallverbindungen mit Oxiden, Sauerstoffsäuren oder deren Salzen:



(Wirksames Oxydationsmittel ClO<sup>-</sup>; vgl. PbO<sub>2</sub>, nachfolgendes Präparat.)

### PbO<sub>2</sub> Blei(IV)-oxid

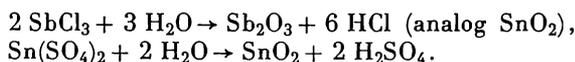


20 g Bleiacetat werden in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 10 g NaOH in 90 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Hierzu gibt man 100 ml einer filtrierten Lösung von 25 g technischem Chlorkalk in 200 ml H<sub>2</sub>O. Man kocht so lange, bis der Essigsäuregeruch verschwunden ist. Das PbO<sub>2</sub> setzt sich als brauner Niederschlag ab. Falls erneuter Zusatz von Chlorkalklösung eine Fällung ergibt, muß die Oxydation in der oben angegebenen Weise fortgeführt werden. Das

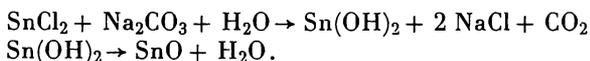
dunkle, feinkristalline  $\text{PbO}_2$  wird mehrmals mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Dann rührt man den Niederschlag mit 50 ml 3 M  $\text{HNO}_3$  durch, um etwa gebildete Plumbate sowie  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  zu entfernen. Nun wird mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  mehrfach dekantiert, abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver, beim Erhitzen oberhalb  $345^\circ\text{C}$  Zers. zu  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und  $\text{PbO}$  unter  $\text{O}_2$ -Abgabe.

### 2.1.2. Hydrolyse



$\text{SnO}$       Zinn(II)-oxid

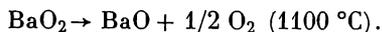


$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird in wenig heißer konz.  $\text{HCl}$  gelöst und die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Das ausgefallene  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  wird in der Flüssigkeit 2 bis 3 Stunden erhitzt, dabei entsteht  $\text{SnO}$ . Mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird das  $\text{SnO}$  gewaschen und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet.

Blauschwarz, metallisch glänzend, kristallin, beim Erhitzen an Luft oberhalb  $220^\circ\text{C}$  Oxydation zu  $\text{SnO}_2$ .

### 2.1.3. Thermische Zersetzung

#### a. Peroxide



#### b. Hydroxide

Die thermische Zersetzung von Metallhydroxiden bzw. -oxidhydraten ist eine weitere wichtige Darstellungsmethode für Metalloxide. In einigen Fällen erfolgt die Wasserabspaltung aus dem Hydroxid bereits bei Zimmertemperatur, hierzu gehören  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuOH}$  und  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Bei etwas höherer Temperatur, z. B. in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzen sich  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  (vgl. vorstehendes Präparat) und  $\text{TiOOH}$ . Viele Hydroxide zerfallen erst bei hohen Temperaturen, z. B.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (600 bis  $700^\circ\text{C}$ ),  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  (800 bis  $1000^\circ\text{C}$ ).

#### c. Oxidhalogenide



#### d. Jodate



#### e. Carbonate



Die thermische Zersetzung von Carbonaten ist eine auch technologisch wichtige Herstellungsmöglichkeit für Oxide (Kalkbrennen). Damit der Vorgang quantitativ abläuft, muß das entstehende  $\text{CO}_2$  entweder ständig entfernt werden (Luftstrom, offene Tiegel) oder die Zersetzungstemperatur muß so hoch gewählt werden, daß der  $\text{CO}_2$ -Druck  $> 1$  at ist.

Me<sup>I</sup>:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (700 °C, Vakuum)

Me<sup>II</sup>:  $\text{BeCO}_3$  (900 °C),  
 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  (600 °C),  
 $\text{CaCO}_3$  (800 °C),  
 $\text{SrCO}_3$  (1300 °C,  $\text{H}_2$ ),  
 $\text{BaCO}_3$  (950 bis 1150 °C, Hochvakuum),  
 $\text{CoCO}_3$  (350 °C, Hochvakuum:  $\text{CoO}$ ; 700 °C:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ),  
 $\text{NiCO}_3$  (1000 bis 1100 °C).

#### f. Nitrate



Me<sup>II</sup>: Ba, Co, Cu, Mg, Ni, Sr,

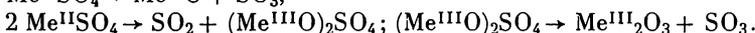
Me<sup>IV</sup>: Mn (vgl. nachfolgendes Präparat), Th.

#### $\beta$ - $\text{MnO}_2$ Mangan(IV)-oxid, Pyrolusit



Man zersetzt  $\text{Mn}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  an der Luft durch Erhitzen bis auf etwa 190 °C, pulverisiert, kocht mit Salpetersäure (konz.  $\text{HNO}_3$  1:6 verdünnt) und erhitzt im Luftstrom auf 450 bis 500 °C. Oberhalb 530 °C spaltet  $\text{MnO}_2$  bei Atmosphärendruck  $\text{O}_2$  ab.

#### g. Sulfate



Zur Gewinnung kristalliner Oxide wird die Zersetzung des Sulfats in einer schmelzflüssigen Lösung vorgenommen. Als Schmelzen dienen die Fluoride, Chloride oder Sulfate des Li, Na oder K. Hierzu wird entsprechend der Tabelle E.6. das vorgetrocknete Gemisch der Ausgangskomponenten in einen Porzellan- oder Platintiegel (Fluoride) gefüllt und zwei bis vier Stunden bei 1000 °C im bedeckten Tiegel geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird der Tiegelinhalt zum Entfernen des Lösungsmittels mit Wasser behandelt und das Metalloxid durch Filtrieren abgetrennt. Die Ausbeute an Oxid liegt zwischen 60 und 90%.

#### h. Oxalate



Dieser Reaktionsablauf ist nur für einige Oxalate erfüllt, z. B. für  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe} (\text{Fe}_2\text{O}_3), \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$  oder Th ( $\text{ThO}_2$ ) und auch nur, wenn die Zersetzung in offenen Gefäßen an Luft erfolgt. In anderen Fällen erhält man in Nebenreaktionen Carbonate und Metalle. Das gleichzeitig gebildete CO erzeugt eine reduzierende Atmosphäre, die zum Auftreten von Oxiden niedriger Wertigkeitsstufen führen kann.

Tabelle E.6.  
Darstellung und Eigenschaften einiger Metalloxide

Metalloxid	Ausgangs- komponente (A)	Lösungs- mittel (B)	$x$ Mol. A pro 1 Mol. B ( $x$ )	Aussehen des Metalloxids
CeO <sub>2</sub>	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaCl	0,1	weiß, glänzend, haar- bis nadel- förmig
CoO	CoSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	grauschwarz, blattförmig
	CoSO <sub>4</sub>	KF	0,1	grün-schwarz, allseitig gut aus- gebildete Kriställchen
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NaCl	0,1	grünes Kristallpulver
CuO	CuSO <sub>4</sub>	KF	0,1	schwarz, nadelförmig
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	dunkelrot, blattförmig
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	dunkelrot, blattförmig
	FeSO <sub>4</sub>	NaCl	0,1	dunkelrot, große blattförmige Kristalle
	FeSO <sub>4</sub>	LiCl	0,1	grün-schwarz, blattförmig
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	LiCl	0,1	schwarz, blattförmig
	FeSO <sub>4</sub>	KF	0,1	schwarz, große blattförmige Kristalle
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NaCl	0,1	weiß, nadel- und blattförmig
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	dunkelrotes Kristallpulver
	MnSO <sub>4</sub>	NaCl	0,1	} dunkelrot, nadelförmig, teil- weise gut ausgebildete Kriställ- chen
	MnSO <sub>4</sub>	LiCl	0,1	
NiO	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	grün, nadel- und blattförmig
	NiSO <sub>4</sub>	KF	0,1	grün, lange Nadeln
	NiSO <sub>4</sub>	LiCl	0,1	dunkelgrün bis schwarz, nadel- förmig
	NiSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	dunkelgrün bis schwarz, nadel- förmig
TiO <sub>2</sub>	TiOSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	gelbl. Kristallpulver

### ZnO            Zinkoxid



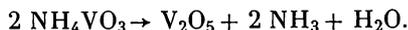
Man löst 32,6 g  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und gibt 2,5 ml 2 M HCl hinzu. Daneben stellt man eine zweite Lösung her, die in 220 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit einem Zusatz von 2,5 ml 2 M  $\text{NH}_3$ -Lösung 31,3 g  $[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enthält. Beide Lösungen werden auf 70 °C angewärmt, worauf man die Oxalatlösung in dünnem Strahl und unter ständigem Rühren zu der Zinksalzlösung fließen läßt. Der Oxalatniederschlag wird nach dem Absitzen wiederholt durch Dekantieren gewaschen, bis im Niederschlag kein  $\text{Cl}^-$  mehr nachweisbar ist; dann bringt man ihn auf die Nutsche und saugt trocken. Das  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird in einer flachen Schale im Trockenschrank während 6 Stunden allmählich auf 240 °C erhitzt und weitere

12 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei es sein Kristallwasser fast vollständig verliert. Das wasserfreie Oxalat wird schließlich durch vierstündiges Erhitzen bei 400 °C in ZnO übergeführt.

Feines, weißes Pulver, beim Erhitzen färbt es sich reversibel gelb, in 100 g H<sub>2</sub>O lösen sich bei Raumtemperatur  $3 \cdot 10^{-4}$  g ZnO. Der Sublimationspunkt liegt bei 1800 °C.

*i. Ammoniumsalze von Sauerstoffsäuren*

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Vanadin(V)-oxid**

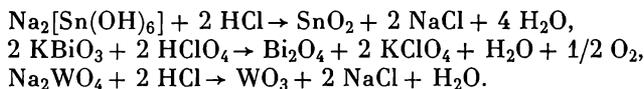


Reinstes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird durch Glühen von NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> bei 500 bis 550 °C erzeugt. Spuren von Stickstoff, die in diesem Präparat meist noch enthalten sind, können durch 18stündiges Erhitzen auf 530 bis 570 °C in einem feuchten O<sub>2</sub>-Strom weitgehend entfernt werden.

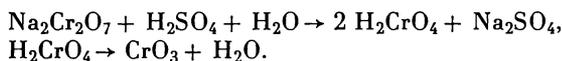
Rotes bis orangefarbenes Pulver, in 100 g H<sub>2</sub>O lösen sich  $7 \cdot 10^{-2}$  g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; *F*: 674 °C.

## 2.1.4. Chemische Reaktionen

Hierbei handelt es sich im allgemeinen um die Freisetzung der Oxide aus den basischen Salzen der Sauerstoffsäuren durch Zugabe von Mineralsäuren.



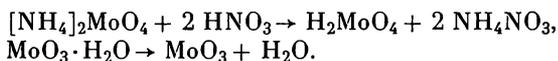
**CrO<sub>3</sub> Chrom(VI)-oxid**



Zu einer filtrierten Lösung von 30 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 100 ml H<sub>2</sub>O gibt man unter Umrühren langsam das Achtfache der theoretischen Menge an konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hierbei erhitzt sich die Lösung. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene rote Kristallmasse des CrO<sub>3</sub> wird auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit einer Mischung aus gleichen Teilen von konz. und rauchender HNO<sub>3</sub> auf Freiheit an SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen gewaschen. Die Kristalle werden auf einem Tonteller abgepreßt und so lange unter Umrühren in einer Porzellanschale erhitzt, bis kein Geruch von HNO<sub>3</sub> mehr wahrnehmbar ist.

CrO<sub>3</sub> bildet rote, rhombische Kristalle, die sehr hygroskopisch sind; in 100 g H<sub>2</sub>O lösen sich bei 15 °C 166 g CrO<sub>3</sub>. *F*: 197 °C.

**MoO<sub>3</sub> Molybdän(VI)-oxid**



Durch Zugabe von siedend heißer konz. Salpetersäure zu einer siedenden Lösung von reinem, umkristallisiertem Ammoniummolybdat fällt man MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

Nach mehrstündigem Stehen wird der körnige Niederschlag auf einem BÜCHNERtrichter abfiltriert, gewaschen und 16 bis 20 Stunden oberhalb 150 °C getrocknet. MoO<sub>3</sub> läßt sich durch Sublimation im Quarzrohr bei 780 °C reinigen.

Weißes Pulver, beim Erhitzen reversible Gelbfärbung. Das Sublimat besteht aus glänzenden, farblosen, kristallinen Flittern; *F*: 795 °C, *K<sub>p</sub>*: 1155 °C.

### 2.1.5. Reduktion

Liegen Oxide in mehreren Wertigkeitsstufen vor, so lassen sich die niederen Wertigkeitsstufen aus den höheren durch Reduktion erhalten. Bei der Einwirkung von H<sub>2</sub> kann durch die Wahl der Temperaturbedingungen eine ganz bestimmte Wertigkeitsstufe bevorzugt dargestellt werden.

WO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → WO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (800—900 °C; analog MoO<sub>2</sub> bei 500 °C;  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400 °C; MnO und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vgl. nachfolgende Präparate.

2 WO<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub> → HW<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Wolframblau; Reduktionsmittel: naszierender H aus Zn + HCl; analog Molybdänblau) s. auch D.III.12.3.).

Eine weitere zweckmäßige Reduktionsmöglichkeit besteht in der Reaktion zwischen dem höheren Oxid und zugemischtem Metallpulver.

3 TiO<sub>2</sub> + Ti → 2 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub> + Ti → 2 TiO (1600 °C),

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V → 3 VO,

11 MoO<sub>3</sub> + Mo → 3 Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (γ-Molybdänoxid; 580 °C, Vakuum;  
analog γ-Wolframoxid).

#### MnO Mangan(II)-oxid

MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → MnO + H<sub>2</sub>O.

Bei 60 °C gesättigte KMnO<sub>4</sub>-Lösung wird in eine überschüssige Menge einer heißen, gesättigten, mit Essigsäure versetzten Oxalsäurelösung gegossen. Das entstehende schwerlösliche Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird durch sehr häufiges Waschen mit destilliertem kaltem H<sub>2</sub>O gereinigt. Dann wird das Oxalat in einer Platinschale unter Umrühren getrocknet und schließlich in einem Platinschiff im Rohofen bei 350 °C unter einem reinen und trockenen H<sub>2</sub>-Strom zu MnO zersetzt.

MnO bildet ein wasserunlösliches graugrünes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeht. *F*: 1785 °C.

#### V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Vanadin(III)-oxid

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2 H<sub>2</sub> → V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

Man reduziert V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem H<sub>2</sub>-Strom zunächst zwei Stunden bei 600 °C (*F* von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 658 °C soll nicht überschritten werden) und sodann weitere sechs Stunden bei 900 bis 1000 °C.

Schwarzes Pulver, das sich an der Luft zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxydiert. *F*: 1970 °C.

Die Reduktion kann auch durch NH<sub>3</sub> bewirkt werden, das gemäß 2 NH<sub>3</sub> → 2 N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub> bei höherer Temperatur zerfällt.

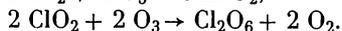
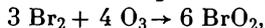
**Cu<sub>2</sub>O**      **Kupfer(I)-oxid**

Zu 50 ml einer konz. Lösung von Kupferacetat werden 3 bis 5 ml 20%ige Hydrazinhydratlösung hinzugefügt. Die Farbe der Lösung wird zuerst grün, es entweicht N<sub>2</sub>, und beim Stehenlassen scheidet sich gelbes bzw. gelboranges Cu<sub>2</sub>O ab. Der Niederschlag wird mit H<sub>2</sub>O, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ein Überschuß von Hydrazin bei der Reduktion ist zu vermeiden, da diese sonst bis zum metallischen Cu führt.

Gelbes Pulver, unlöslich in H<sub>2</sub>O; *F*: 1232 °C.

**2.2. Nichtmetalloxide****2.2.1. Oxydation****2.2.1.1. Oxydation durch Sauerstoff und Ozon**

Element + O<sub>2</sub> → Oxid (z. B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>)

**P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>**      **Phosphor(V)-oxid***Reinigung*

Handelsübliches P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> enthält fast immer niedrigere Oxide des Phosphors, bisweilen auch farblosen Phosphor. Die niederen Oxide im P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> lassen sich dadurch nachweisen, daß die wäßrige Lösung des P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> durch 10%ige AgNO<sub>3</sub>-Lösung leicht, durch Hg(II)-Salzlösung beim Kochen, reduziert wird. Zur Reinigung wird P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in einem gut getrockneten O<sub>2</sub>-Strom bei heller Rotglut sublimiert (Bild E.1.).

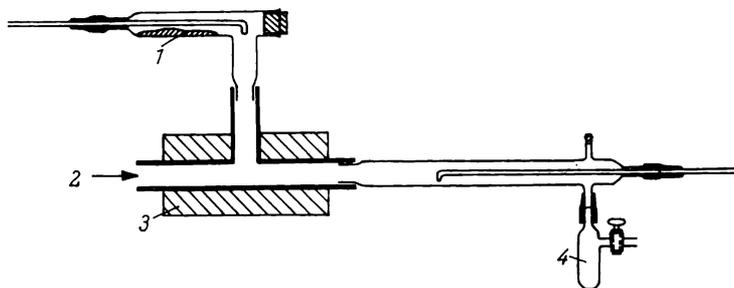
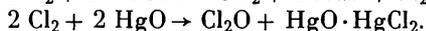
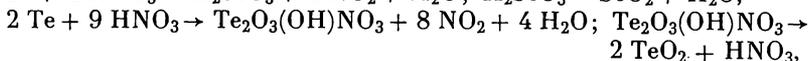
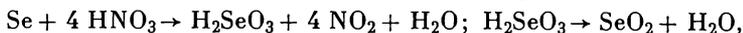
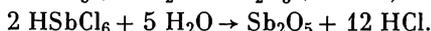
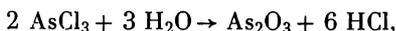
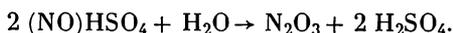


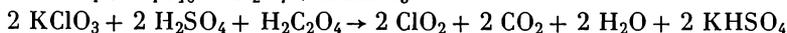
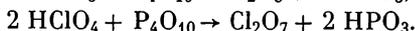
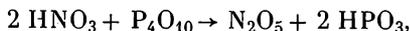
Bild E.1. Reinigung des P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> durch Sublimation  
1 Ausgangsmaterial, 2 O<sub>2</sub>-Strom, 3 elektrischer Ofen, 4 Sammelgefäß

**2.2.1.2. Einwirkung oxydierender Verbindungen**

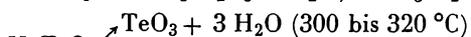
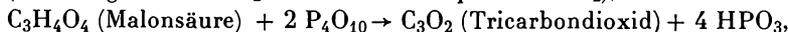
**2.2.2. Hydrolyse****N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Distickstofftrioxid**

Da man keine reine Nitrosylschwefelsäure benötigt, leitet man in rauchende HNO<sub>3</sub> so lange SO<sub>2</sub> ein, bis eine breiige Flüssigkeit entstanden ist, zu der man in einem geeigneten Reaktionsgefäß (Schliffkolben mit Tropftrichter) Wasser zutropfen läßt.

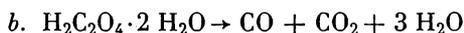
Das erhaltene N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gas läßt sich bei -20 °C zu einer grünen Flüssigkeit verdichten; löslich in Benzol, Toluol und Chloroform mit blauer Farbe; *F*: -103 °C.

**2.2.3. Thermische und chemische Dehydratisierung**

(Das mitgebildete CO<sub>2</sub> verdünnt das explosive ClO<sub>2</sub>),

**ClO<sub>2</sub> Chlordioxid (vgl. Präparat, S. 653.)****CO Kohlenoxid**

Ein Gasentwicklungsapparat (1-l-Rundkolben mit eingeschliffenem Tropftrichter und Gasableitungsrohr), der zu zwei Dritteln mit konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beschickt ist, wird im Wasserbad auf etwa 80 °C erwärmt; dann läßt man langsam Ameisensäure zutropfen. Zur Entfernung der Verunreinigungen (CO<sub>2</sub>, Luft, saure Dämpfe, Wasserdampf) wird das Gas durch 50%ige Kalilauge, durch eine alkalische Lösung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (25 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 125 ml H<sub>2</sub>O, dazu 20 ml einer 70%igen Kalilauge), schließlich über KOH, CaCl<sub>2</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> geleitet.

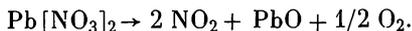


Eine Mischung von 100 g Oxalsäuredihydrat mit 275 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird in einem Rundkolben vorsichtig bis zum Beginn der Gasentwicklung erhitzt, die man nicht zu heftig verlaufen läßt. Das neben CO in gleicher Menge entstehende CO<sub>2</sub> wird in zwei Waschflaschen mit je 100 ml 50%iger Kalilauge absorbiert. Die Reinigung wird weiter wie bei dem vorangegangenen Präparat vorgenommen.

Farb- und geruchloses giftiges Gas;  $F$ :  $-205,1$  °C,  $Kp$ :  $-191,5$  °C; brennt mit blauer Flamme; Luft—Kohlenoxid-Gemische ab 12,5% CO sind explosiv.

#### 2.2.4. Thermische Zersetzung

$\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$  Stickstoffdioxid



250 g  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$  werden fein gepulvert und bei 120 °C mehrere Tage im Trockenschrank getrocknet. Das so vorbehandelte Salz wird in einem einseitig geschlossenen Stahlrohr erhitzt, die entweichenden Dämpfe werden in einem mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  beschickten Rohr getrocknet und in einem Kondensationsgefäß bei  $-15$  °C verflüssigt. Wegen der Aggressivität der Verbindung sind Glasschliffe notwendig. Beigemengtes  $\text{N}_2\text{O}_3$  kann nur durch Destillation im Sauerstoffstrom und erneute Trocknung durch  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenrohre ( $\text{CaCl}_2$  ist als Trockenmittel unbedingt zu vermeiden, da hiermit  $\text{NOCl}$ -Bildung eintreten würde!) entfernt werden.

Zur Aufbewahrung des flüssigen  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird es aus einem Schliffkolben in ein Präparatglas mit verengtem Hals, das in einer Eis—Kochsalz-Mischung gekühlt wird, destilliert.  $\text{NO}_2$  läßt sich auch in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbieren und durch Erwärmen aus dieser Lösung wieder austreiben.

$F$ :  $-10,8$  °C;  $Kp$ :  $21,2$  °C.

#### 2.2.5. Protolyse

$\text{CO}_2$  Kohlendioxid



Reaktion von Marmorstückchen mit HCl im KIPPschen Apparat (S. 28).

$\text{CO}_2$  kann über  $\text{CO}_2$ -gesättigtem  $\text{H}_2\text{O}$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Hg aufbewahrt werden.

Farb- und geruchloses Gas;  $F$ :  $-56,7$  °C (bei 5 at), Sublp.:  $-78,48$  °C.

#### $\text{CO}_2$ -Reinigung

$\text{O}_2$  Lsg. von  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  oder  $\text{VOSO}_4$

Säuredämpfe  $\text{KHCO}_3$ -Stückchen

$\text{H}_2\text{S}$  Mit  $\text{CuSO}_4$  getränkter Bimsstein

oder 1 M  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.

oder 1 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg.

$\text{H}_2\text{O}$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

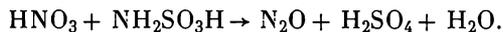
$\text{O}_2, \text{CO}$  Aktives, auf 200 °C erhitztes Cu +  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

$\text{SO}_2$  Schwefeldioxid (vgl. Präparat, S. 646)



Gasförmiges  $\text{SO}_2$  wird durch Eintropfen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 40%ige  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung hergestellt. Man bedient sich hierzu zweckmäßig einer größeren Saugflasche, auf die ein Tropftrichter aufgesetzt ist. Das  $\text{SO}_2$  wird in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt.

## 2.2.6. Redoxreaktionen

**N<sub>2</sub>O** Distickstoffmonoxid

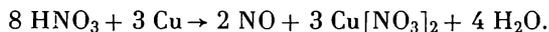
Für diese Reaktion verwendet man zweckmäßig einen Kolben mit eingeschliffenem Gasableitungsrohr, das im unteren Teil mit einer Schicht Glaswolle beschickt ist, um mitgerissene Säurenebel aufzufangen. 8 g Amidoschwefelsäure werden mit 20 ml ausgekochter 73%iger Salpetersäure in diesem Kolben über kleiner Flamme erwärmt, bis die Gasentwicklung einsetzt. Wird die Reaktion zu heftig, so muß gekühlt werden. Um das entstehende Gas von Verunreinigungen zu befreien, leitet man es nacheinander über festes Kaliumcarbonat, durch eine Waschflasche mit konz. Eisen(II)-sulfat-Lösung (zur Entfernung von NO) und durch Kalilauge 1:1.

**NO** Stickstoffoxid

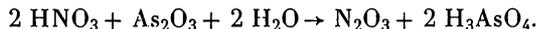
a. Eine starke NaNO<sub>2</sub>-Lösung wird in eine solche von FeSO<sub>4</sub>, die mit dem gleichen Volumen HCl (1:1) versetzt wurde, eingetropft. Das entwickelte NO ist sehr rein, höhere Stickstoffoxide können durch 5 N KOH und 90%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt werden, Feuchtigkeit durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

b. 8,5 g fein zerriebenes FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O und eine fein pulverisierte Mischung von 8,5 g NaBr und 4 g geschmolzenem NaNO<sub>2</sub> werden abwechselnd in Anteilen schichtweise in einen trockenen 100-ml-Rundkolben eingetragen. Beim Vermischen der Substanzen durch Schütteln setzt die Reaktion unter Aufschäumen ein. Aus dem angegebenen Ansatz erhält man etwa 1 l Gas, das 98,8% NO und 1,2% N<sub>2</sub> enthält.

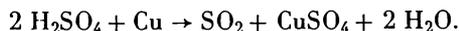
*K<sub>p</sub>*: -151,8 °C; *F*: -163,7 °C; Aufbewahren nur über Hg als Sperrflüssigkeit.



c. HNO<sub>3</sub> der Dichte 1,1 bis 1,2 wird zu fettfreien Kupferschnitteln oder Kupferblech gegeben (gegebenenfalls kühlen!), und nachdem das durch die Anwesenheit von Luft anfänglich braun gefärbte Gas (NO<sub>2</sub>) ausgespült worden ist, das farblose NO aufgefangen. Es kann durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet werden. Im KIRPSCHEN Apparat ausführbar.

**N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** Distickstofftrioxid

Man läßt HNO<sub>3</sub> (ρ 1,30 bis 1,35 = g/ml) zu gepulvertem As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tropfen und leitet die Reaktion durch Erwärmen auf 70 °C ein.

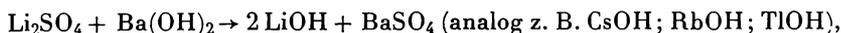
**SO<sub>2</sub>** Schwefeldioxid (vgl. Präparat, S. 645)

Ein Rundkolben von 200 ml Fassungsvermögen wird mit 20 g Cu (in Form von Drehspänen oder dünnen Blechstreifen) und 50 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickt. Der Kolbeninhalt wird mit einem Bunsenbrenner erwärmt und das entstehende SO<sub>2</sub> in eine dreifach tubulierte WOULFESCHE Flasche geleitet. Das Gaseinleitrohr reicht bis auf den Boden der zu 1/4 mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllten WOULFESCHEN

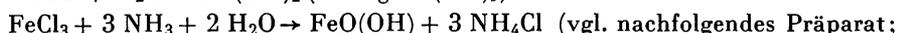
Flasche. Im zweiten Tubus wird das Gasableitungsrohr befestigt, durch den mittleren Tubus wird als Sicherheitsrohr ein fast bis zum Boden reichendes langes Steigrohr eingeführt. Zur Darstellung von 10 l SO<sub>2</sub> benötigt man etwa 30 g Cu.

## 2.3. Oxidaquate und Hydroxide

### 2.3.1. Umsetzung von Salzen mit Hydroxiden



(analog z. B. Cd(OH)<sub>2</sub>; Co(OH)<sub>2</sub>; Ni(OH)<sub>2</sub>; Sr(OH)<sub>2</sub>)

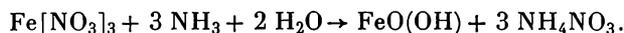


analog z. B. Cr(OH)<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O; Mg(OH)<sub>2</sub>, vgl. Präparat, S. 648)



(analog NiO(OH))

#### α-FeO(OH) Eisen(III)-hydroxid (Nadeleisenerz, Goethit)



405 g Fe[NO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O werden in 1 l H<sub>2</sub>O gelöst und unter Umrühren in der Kälte langsam in NH<sub>3</sub>-Lösung (60 g NH<sub>3</sub> in 100 ml H<sub>2</sub>O) eingegossen. Das ausgefallene Hydroxid wird mehrmals mit jeweils etwa 4 l kaltem H<sub>2</sub>O unter Aufwirbeln ausgewaschen und dekantiert. Das schlammige Hydroxid wird mit soviel konz. KOH verrührt, daß die Mischung etwa 2 M an KOH wird. Nach drei- bis vierstündigem Stehen und nachfolgendem zweistündigen Einleiten von Wasserdampf wandelt sich der Niederschlag vollständig in gelbrotes α-FeO(OH) um. Überschüssiges KOH wird mit etwas mehr als der berechneten Menge NH<sub>4</sub>Cl umgesetzt. Vor dem Trocknen im Vakuumexsikkator wird das Präparat nochmals gründlich mit H<sub>2</sub>O ausgewaschen. Beim Erhitzen im Vakuum oder trockenen Luftstrom entsteht ausschließlich α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### γ-FeO(OH) Eisen(III)-hydroxid (Lepidokrokit, Rubinglimmer)

Versetzt man die Lösung von FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (60 g in 1500 ml H<sub>2</sub>O) mit einer Lösung von Hexamethylentetramin (85 g in 300 ml H<sub>2</sub>O), so entsteht eine Fällung von blaugrünem Fe(OH)<sub>2</sub>. Hierzu gibt man 21 g NaNO<sub>2</sub> in 300 ml H<sub>2</sub>O, erwärmt auf 60 °C und läßt unter gelegentlichem Umrühren drei Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Oxydation zu γ-FeO(OH) beendet. Man dekantiert, wäscht gründlich mit warmem H<sub>2</sub>O und trocknet das Präparat bei 60 °C.

Aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver von tieforangeroter Farbe. Beim Erhitzen auf 250 bis 400 °C im trockenen Luftstrom oder im Vakuum entsteht α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Verglimmendes Eisen(III)-oxidaquat

20 g FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O p. a. werden mit 200 ml reiner, etwa 70%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem KJELDAHL-Kolben 40 bis 60 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei man

den Dampf entweichen läßt, damit sich die Säure im Laufe dieser Zeit etwas konzentriert. Nach Beendigung der Reaktion sammelt man die bis 2 mm großen, tafelförmigen Kriställchen auf einer Glasfilternutsche, wäscht mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , mehrmals mit Aceton und trocknet im Vakuum. Die erhaltenen Kriställchen setzt man dann unter kräftigem Rühren mit 200 ml etwa 2 N  $\text{NH}_3$  um (oder mit entsprechend weniger einer konz. Lösung). Nach 10 bis 15 Minuten ist die Reaktion beendet; man läßt absitzen, gießt die Mutterlauge ab und wäscht vier- bis fünfmal durch Dekantieren. Schließlich bringt man das Oxidaquat, das noch die äußere Form der ursprünglichen Eisensulfat-Kriställchen aufweist, auf die Nutsche, spült mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  nach und trocknet mit Aceton und Äther.

Um ein Präparat zu erhalten, das besonders eindrucksvoll verglimmt, erhitzt man die mit Äther vorgetrocknete Substanz eine halbe Stunde lang vorsichtig bei  $300^\circ\text{C}$ . Beim Erhitzen auf  $350^\circ\text{C}$  setzt unter Aufglimmen die spontane Kristallisation zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ein.

Bei diesem Präparat wird eine topochemische Reaktion benutzt, d. h., die Umsetzung ist an einen festen Stoff, also örtlich gebunden. Folgende Voraussetzungen müssen für den Ablauf derartiger Reaktionen vorhanden sein: Die feste Ausgangssubstanz darf sich nicht zu schnell lösen, damit die Umsetzung in der Grenzschicht lokalisiert bleibt. Das an der Oberfläche entstehende Reaktionsprodukt muß für sämtliche an der Umsetzung beteiligten gelösten Stoffe durchlässig sein, damit die einzelnen Kriställchen völlig durchreagieren können. Diese Bedingungen sind bei den dreiwertigen Metallsulfaten oft erfüllt. Verglimmende Oxidaquate werden auch beim Cr, Nb, Sc, Ta, Ti und Zr gefunden.

### $\text{Mg}(\text{OH})_2$      Magnesiumhydroxid

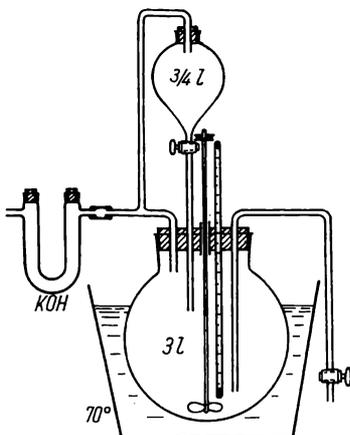
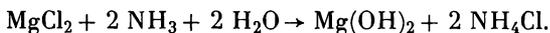


Bild E.2. Darstellung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Lösung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird bei  $70^\circ\text{C}$  unter schnellem Rühren allmählich mit einem großen Überschuß von konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt.

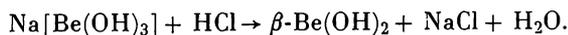
Da  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sehr  $\text{CO}_2$ -empfindlich ist, muß das zu verwendende dest.  $\text{H}_2\text{O}$  vorher sorgfältig ausgekocht werden. Die für die Fällung notwendige Ammoniak-Lösung wird durch Einleiten von mit festem KOH gründlichst von  $\text{CO}_2$  befreitem  $\text{NH}_3$  in  $\text{CO}_2$ -freies  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Wegen der Kieselsäureempfindlichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird nur in Geräten aus Jenaer Geräteglas gearbeitet.

Nach der Fällung bleibt das Präparat zunächst noch zwei Tage unter der Mutterlauge stehen, die dabei mehrfach wieder auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt wird. Dann wird der Niederschlag zunächst durch Dekantieren und anschließend durch Zentrifugieren in paraffinierten Nickelbechern mit  $\text{CO}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt. Fällung und Dekantierung werden im in Bild E.2. wiedergegebenen Apparat aus

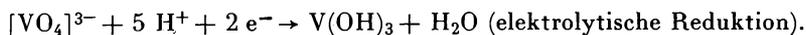
geführt. Das Präparat wird im Vakuum zuerst über festem KOH und dann über  $P_4O_{10}$  getrocknet.

Oberhalb 200 °C Zersetzung zu MgO.

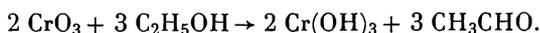
### 2.3.2. Zersetzung von Hydroxosalzen (vgl. Hydroxokomplexe, S. 716).



### 2.3.3. Reduktion



### Cr(OH)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O Chrom(III)-hydroxid

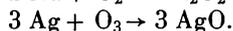


Zu einer Lösung von 160 g  $CrO_3$  (vgl. S. 641) in 2 l  $H_2O$  werden unter kräftigem Rühren acht Portionen Äthanol zu je 10 ml im Abstand von je fünf Minuten hinzugegeben (Vorsicht, Abzug!). Nach vierstündigem Stehen werden weitere 80 ml Äthanol auf die gleiche Weise zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird dann 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei muß, um das Stoßen zu vermeiden, gerührt werden. Anschließend wird der feinteilige dunkelbraune Niederschlag durch einen BÜCHNER-Trichter von 24 cm Durchmesser abgesaugt und, ohne zu waschen, bei 110 °C getrocknet. Weitere Mengen können aus dem Filtrat durch Einengen gewonnen werden oder auch dadurch, daß die hier abfallende Cr-haltige Flüssigkeit für einen nächsten Ansatz anstelle des Wassers als Lösungsmittel dient.

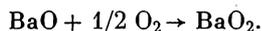
Schwarzes, glänzendes Pulver, Färbung durch geringen Gehalt an höheren Oxiden bedingt.

## 2.4. Peroxide

### 2.4.1. Umsetzung von Metallen oder Oxiden mit Sauerstoff bzw. Ozon



### BaO<sub>2</sub> Bariumperoxid



Das zur Umsetzung erforderliche BaO erhält man am zweckmäßigsten durch thermische Zersetzung des Nitrats. 130 g  $Ba(NO_3)_2$  werden in einem passenden Tiegel langsam bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Das graue poröse Zersetzungsprodukt wird nach dem Erkalten zerkleinert und in ein gewogenes Verbrennungsröhr gebracht, bevor es Luftfeuchtigkeit angezogen haben kann. Durch nochmalige Wägung wird das Gewicht des BaO bestimmt. Nunmehr wird das Verbrennungs-

rohr auf dunkle Rotglut erhitzt und ein Luftstrom (mit NaOH und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen) hindurchgesaugt. Nach zwei bis drei Stunden wägt man wiederum das erkaltete Rohr; sofern nicht eine Gewichtszunahme um 1/10 des ursprünglich angewandten BaO eingetreten ist, muß noch weiterhin im Luftstrom erhitzt werden.

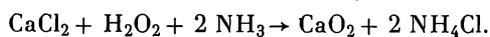
Zur Reinigung wird das erhaltene BaO<sub>2</sub> portionsweise in der berechneten Menge eiskalter 10/0iger Salzsäure gelöst. Die trübe Lösung wird mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung versetzt, bis ein Niederschlag entsteht, der zunächst aus verunreinigenden Metall-oxidaquaten besteht. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat vollständig mit Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung gefällt, wobei das Bariumperoxidhydrat BaO<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O als feines weißes Kristallpulver abgeschieden wird. Es wird abgenutscht und bei 100 °C getrocknet.

#### 2.4.2. Umsetzungen mit sauerstoffabgebenden Verbindungen

##### *Umsetzungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

2 LiOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (ähnlich CaO<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O, vgl. nachfolgendes Präparat);  
TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → K<sub>2</sub>[TiO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 2 H<sub>2</sub>O  
(Kaliumperoxosulfatotitanat, Präparat, S. 656).

##### CaO<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O          Calciumperoxid

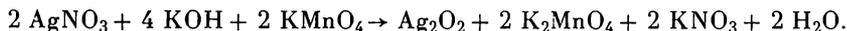


11 g CaCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O werden in 5 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 50 ml 30/0igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Zu dieser Lösung werden 7 ml 25/0ige NH<sub>3</sub>-Lösung in 100 ml H<sub>2</sub>O hinzugefügt. Analog läßt sich SrO<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O präparieren.

Glänzend weiße Kristalle, oberhalb 130 °C Dehydratisierung.

##### *Umsetzungen mit KMnO<sub>4</sub>*

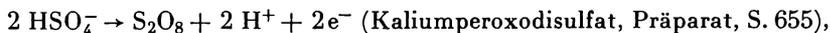
##### Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>          Silberperoxid



Man mischt Lösungen von AgNO<sub>3</sub> und KMnO<sub>4</sub> miteinander und gibt KOH im Überschuß zu. Der ausgefallene Niederschlag wird im Glasfildertiegel filtriert, mit eiskaltem H<sub>2</sub>O so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, anschließend zwei Stunden bei < 100 °C getrocknet und dann 24 Stunden über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Exsikkator belassen. Man erhält so wasserfreie Präparate, die einen Gehalt an Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zu 60/0 aufweisen.

Grauschwarzes Pulver; Zers. oberhalb 100 °C in Ag und O<sub>2</sub>.

#### 2.4.3. Anodische Oxydation



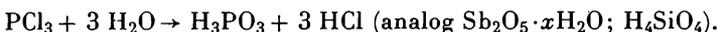
### E.3. Von den Oxiden abgeleitete Säuren und deren Salze

Eine Vielzahl von Säuren lassen sich nach allgemeinen präparativen Methoden darstellen:

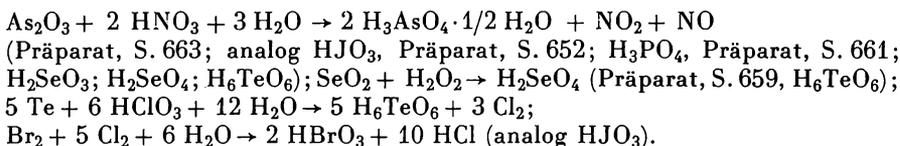
1. Reaktion des Säureanhydrids mit  $\text{H}_2\text{O}$



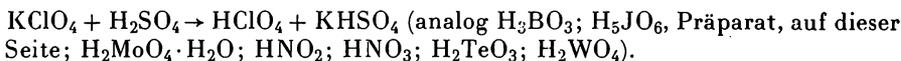
2. Hydrolyse von Säurehalogeniden



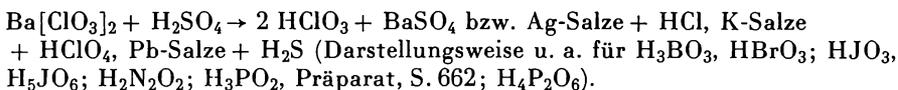
3. Oxydation des säurebildenden Elements bzw. eines niederen Oxids



4. Aus den Salzen durch Umsetzung mit Säuren



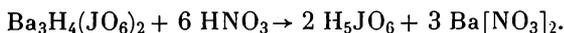
5. Wie 4., jedoch unter Ausfällung der zur Umsetzung benutzten Säuren oder Salze als schwerlösliches Salz



6. Austausch der Lösungen von  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{K}^+$ -Salzen an  $\text{H}^+$ -Ionenaustauschern.  
 Beispiel:  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

### 3.1. Verbindungen der siebenten Gruppe des Periodensystems

#### $\text{H}_5\text{JO}_6$ Perjodsäure



50 g  $\text{Ba}_3\text{H}_4(\text{JO}_6)_2$  werden mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  durchfeuchtet und mit 100 ml farbloser Salpetersäure ( $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$ ) versetzt. Die Mischung wird eine Stunde unter Rühren auf 60 bis 70 °C erhitzt, dann wird auf 30 bis 40 °C abgekühlt und vom ausgeschiedenen  $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$  auf einer Glasfritte abfiltriert. Der Rückstand wird bis zur Perjodatfreiheit mit konz. Salpetersäure unter ständigem Aufrühren ausgewaschen. Im Wasserstrahlvakuum werden die vereinten Filtrate bei 60 bis 70 °C eingedampft (wenn sich nochmals  $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$  ausscheiden sollte, wird es abfiltriert und danach das Eindampfen fortgesetzt), bis sich  $\text{H}_5\text{JO}_6$  auszuschcheiden beginnt. Nach dem Abkühlen bilden sich glänzende Perjodsäurekristalle. Da die Lösung zur Übersättigung neigt, muß oftmals längere Zeit gewartet werden. Die Kristalle

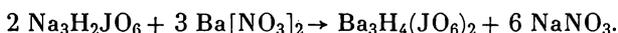
werden abgesaugt und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Kristallisation erhalten werden.

**Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub>                    Natriumperjodat (analog KJO<sub>4</sub>)**



In einem 5-l-Kolben werden 125 g NaClO<sub>3</sub> bei 45 °C in 500 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> angesäuert. Man fügt 100 g J<sub>2</sub> hinzu und bedeckt die Kolbenöffnung mit einem darüber gestülpten Becherglas. Unter stetem Rühren wird auf 50 bis 70 °C erwärmt. Bei zu heftiger Reaktion wird der Kolben in kaltes H<sub>2</sub>O getaucht. Nach dem Verschwinden der Jodfarbe ist die Reaktion beendet. Nun werden 140 g festes NaOH hinzugegeben und, wenn nötig, noch 100 bis 200 ml H<sub>2</sub>O. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und Cl<sub>2</sub> in starkem Strom durch ein weites Glasrohr eingeleitet. Nach etwa 10 bis 15 Minuten wird kein Cl<sub>2</sub> mehr aufgenommen, da die Lösung neutralisiert ist. Zur Rückführung geringer Mengen von mitgebildetem Na<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub> in das weniger lösliche Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub> wird mit NaOH schwach alkalisch gemacht. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Niederschlag mit wenig kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 110 °C getrocknet.

**Ba<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>                    Bariumperjodat**



50 g Na<sub>3</sub>H<sub>2</sub>JO<sub>6</sub> werden in 200 ml H<sub>2</sub>O unter Zusatz von 2 ml konz. HNO<sub>3</sub> zum Sieden erhitzt und mit der heißen, wäßrigen Lösung von 72 g Ba[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> versetzt. Die Mischung wird eineinhalb bis zwei Stunden unter kräftigem Rühren gekocht, dann mit Ba(OH)<sub>2</sub> neutralisiert. Nach dem Abkühlen kristallisiert Ba<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(JO<sub>6</sub>)<sub>2</sub> aus, das mehrmals mit heißem H<sub>2</sub>O durch Dekantieren gewaschen wird.

**HJO<sub>3</sub>                    Jodsäure**



32 g J<sub>2</sub> werden in einem Rundkolben, dem ein Steigrohr aufgesetzt ist, mit 170 g konz. HNO<sub>3</sub> auf 70 bis 80 °C erhitzt, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, mehrmals mit wenig H<sub>2</sub>O versetzt und wieder eingedampft. Der Rückstand wird mit konz. HNO<sub>3</sub> auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Erkalten HJO<sub>3</sub> aus. Zur Verbesserung der Ausbeute kann das Kristallisationsgefäß mit Eis gekühlt werden. Die HJO<sub>3</sub>-Kristalle werden über festem KOH im Exsikkator getrocknet.

Lösl. in 100 g H<sub>2</sub>O bei 0 °C: 286 g; 80 °C: 378,1 g.

Lösl. in 100 g HNO<sub>3</sub> bei 25 °C: 141 g.

F: 110 °C unter Übergang in HJ<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

**KBrO<sub>3</sub>                    Kaliumbromat**



62 g KOH werden in der gleichen Menge H<sub>2</sub>O gelöst und unter dem Abzug vorsichtig 80 g Br<sub>2</sub> hinzugetropft. Nachdem eine bleibende Gelbfärbung entstanden

ist, kristallisiert  $\text{KBrO}_3$  in feinen Kristallen aus, die nach dem Erkalten der heiß gewordenen Lösung abfiltriert und aus 130 ml kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert werden.

$\text{KBrO}_3$ : In 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich bei 20 °C 6,9 g; oberhalb 435 °C Zers.

$\text{KBr}$ : In 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich bei 20 °C 65,6 g;  $F$ : 741,8 °C,  $K_p$ : 1383 °C.

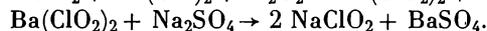
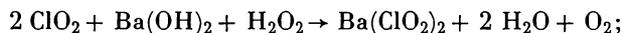
### $\text{KJO}_3$ Kaliumjodat



30 g Kaliumpermanganat werden in 750 ml heißem, destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$ , das sich in einem 1-l-Kolben befindet, gelöst und eine konzentrierte Lösung von 15 g Kaliumjodid in  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Das Gemisch wird in einem siedenden Wasserbad etwa 30 Minuten lang erhitzt und das überschüssige Permanganat durch langsame Zugabe von Alkohol beseitigt. Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbad bis zum Kristallisationspunkt eingedampft. Die ausgeschiedenen  $\text{KJO}_3$ -Kristalle werden in einem BÜCHNER-Trichter scharf abgesaugt und mit ungefähr 15 ml Alkohol nachgewaschen. Das Trocknen geschieht bei 60 °C. Die Mutterlauge wird nochmals bis zum Kristallisationspunkt eingedampft.

Kubische Kristalle, Löslichkeit in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 20 °C: 8,1 g;  $F$ : 560 °C.

### $\text{NaClO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Natriumchlorit



24,5 g  $\text{KClO}_3$  werden in einem 1-l-Schliffkolben mit 20 g Oxalsäure, 21,6 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (11,8 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Dichte 1,84) und 80 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermengt. Das Reaktionsgemisch wird im Wasserbad erwärmt und der Strom von  $\text{ClO}_2$  und  $\text{CO}_2$  in einen mit 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  beschickten eisgekühlten ERLÉNMEYER-Kolben geleitet. Die gelborange gefärbte Lösung wird mit 40 g festem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und mit 12 g 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zur Entfärbung geschüttelt. Das entstandene  $\text{BaCO}_3$  wird abgesaugt, das Filtrat in der Siedehitze mit festem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt, damit  $\text{Ba}^{2+}$  als  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt wird. Nach dem Abfiltrieren des  $\text{BaSO}_4$  wird die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich Kristalle von  $\text{NaClO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ausscheiden.

Weißer, blättchenförmige Kristalle. Die im Exsikkator über  $\text{KOH}$  entwässerten Kristalle explodieren durch Schlag.

## 3.2. Verbindungen der sechsten Gruppe des Periodensystems

### 3.2.1. Schwefelverbindungen

#### $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ Kobalt(III)-sulfat

In eine poröse Tonzelle von etwa 120 ml Inhalt bringt man eine Lösung von 24 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 75 ml warmer 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ein zylindrisches Platinblech (4 cm hoch, 12 cm breit) als Anode; die Stromzuführung erfolgt durch einen

angeschweißten Platindraht. Um die Tonzelle legt man als Katode einen 8 cm hohen Kupferzylinder mit Zuleitung. Als Katolyt dient 8 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Den Elektrolysiertrog kühlt man mit Eis und  $\text{H}_2\text{O}$ . Hat sich der Anolyt auf 30 °C abgekühlt, so beginnt man mit der Elektrolyse und setzt diese etwa 12 Stunden fort. Die dickflüssige, tiefblaue Suspension wird schnell auf einer Glasfritte abgenutscht und durch Verstreichen mit einem Platinspatel auf einem Tonteller getrocknet.

Blaugrüne, glänzende Blättchen. Zersetzt sich in trockener Atmosphäre beim Erhitzen.

### Graphithydrogensulfat

Zusammensetzung etwa  $\text{C}_2^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ :

Zu einer Suspension von etwa 1 g Graphit (grob- oder feinkristallin) in 10 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird unter Umschütteln eine Lösung von  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Zur vollständigen Oxydation des Graphits sind mindestens 3 mVal wirksamer Sauerstoff  $\cong$  100 mg  $\text{CrO}_3$  auf 1 g C notwendig. Nach 15 Minuten ist der Graphit einheitlich tiefblau gefärbt und kann auf einer Glasfritte abgesaugt und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgewaschen werden. Eine Entfernung der anhaftenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist nur durch sehr langes Auswaschen mit sirupöser Pyrophosphorsäure oder kurzes Auswaschen mit eisgekühltem Dimethylsulfat möglich. Die Umsetzung verläuft bei grobkristallinem Graphit fast quantitativ, bei feinkristallinem Kohlenstoff entstehen daneben braune, kolloide Oxydationsprodukte.

Beständig nur unter konz. Säure. Durch  $\text{H}_2\text{O}$ , auch durch feuchte Luft und organische Lösungsmittel, erfolgt sofort Zersetzung.

### $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Ammoniumchrom(III)-sulfat, Ammoniumchromalaun

12 g Ammoniumdichromat werden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 7 g Alkohol und 100 ml 2 n Schwefelsäure ( $\sim$  20 g konz. Schwefelsäure) versetzt. Die Reduktion muß bei Zimmertemperatur vor sich gehen, um die Bildung des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ -Komplexes zu vermeiden. Nach mehreren Stunden ist die Reduktion unter Bildung einer blavioletten Lösung beendet, worauf sich der Ammoniumchromalaun in rotvioletten Oktaedern abscheidet.

### $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Ammoniumeisen(II)-sulfat, MOHRsches Salz

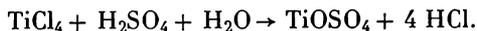
Heiß gesättigte Lösungen der Grundkomponenten  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  werden vereinigt. Nach 24 Stunden werden die Kristalle auf einer Glasfilternutsche von der Mutterlauge getrennt, mit sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge läßt sich eine zweite Kristallfraktion gewinnen.

### $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Kaliumaluminiumalaun

15 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  werden in 100 ml Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge einer heiß gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt. Die Lösung läßt man in einer geräumigen Porzellanschale abkühlen, wobei der Alaun in sehr gut ausgebildeten Kristallen auskristallisiert. Je langsamer man die Abkühlung vor sich gehen läßt, um so besser ist die Ausbildung der oktaedrischen Kristallform.

Durch Einlegen von bereits vorher in möglichst gut ausgebildeter Kristallform erhaltenen Alaunkristallen in eine gesättigte Lösung lassen sich Kristallindividuen von beträchtlicher Größe züchten.

**TiOSO<sub>4</sub> Titanoxidsulfat**

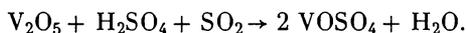


Reines TiCl<sub>4</sub> wird tropfenweise und unter dauerndem lebhaftem Umrühren in die berechnete Menge 50%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hineingegeben. Das Zutropfen wird so geregelt, daß vor weiterem Zusatz jeweils vollständige Auflösung der intermediär entstehenden Fällung erfolgt. Nach Zusatz von etwa 3/4 der berechneten TiCl<sub>4</sub>-Menge ist eine gelbliche, viskose Lösung entstanden. Sie wird mit 1/5 ihres Volumens an H<sub>2</sub>O verdünnt, ehe das Zutropfen des TiCl<sub>4</sub> zu Ende geführt wird.

Die so erhaltene, noch stark salzsäurehaltige Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand pulverisiert und bei 80 bis 100 °C mehrere Tage lang in der Trockenpistole bei einem Vakuum von einigen Torr von HCl befreit und getrocknet.

Sehr hygroskopisch, langsam in H<sub>2</sub>O löslich, durch Eindampfen aus wäßriger Lösung als Dihydrat erhältlich.

**VOSO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O Vanadin(IV)-oxidsulfat**



V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die mit der gleichen Menge H<sub>2</sub>O verdünnt ist, in der Wärme behandelt und mit Oxalsäure versetzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung ausbleibt und das V<sup>5+</sup> vollständig zur vierwertigen Stufe reduziert ist, was auch durch Einleiten von SO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S bewerkstelligt werden kann. Die Lösung hat eine tiefblaue Farbe angenommen. Nach Filtration wird weitgehend eingedampft und in der Kälte stengelassen. Es scheiden sich blaue Kristalle ab, die abgenutscht und mit abs. Alkohol gewaschen werden. Sie werden im Vakuum über Silicagel getrocknet und wegen ihrer starken Hygroskopizität unter Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrt.

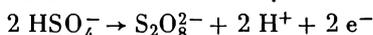
**VOSO<sub>4</sub> Vanadin(IV)-oxidsulfat, wasserfrei**



100 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden mit 3 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem langhalsigen Rundkolben während einiger Stunden im Sieden gehalten. Das erkaltete und eisgekühlte Produkt wird in 500 bis 700 ml H<sub>2</sub>O gegossen. Man saugt scharf ab und wäscht mit viel H<sub>2</sub>O aus. Das Produkt ist noch inhomogen (gelbbraune neben grünen Teilchen); es wird daher nochmals dem gleichen Prozeß unterworfen und nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther oder im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Grünes, lockeres, feinkristallines Pulver, in H<sub>2</sub>O unlöslich.

**K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Kaliumperoxodisulfat**



Als Elektrolyt wird eine bei 10 °C gesättigte Lösung von KHSO<sub>4</sub> verwandt, die sich in einem größeren Becherglas befindet. In sie taucht, wie Bild E.3. zeigt,

ein Glaszylinder von 3 bis 3,5 cm Weite, in dem die Anode so angebracht ist, daß deren Spitze mit dem unteren Rand des Zylinders abschneidet. Die Anode besteht aus einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht von 0,3 mm Durchmesser, der 0,5 cm aus dem Glasrohr herausragt. Die Verbindung des Platindrahtes mit dem von oben in das Glasrohr eingeführten Zuleitungsdraht wird durch einen Tropfen Quecksilber hergestellt. Als Kathode ist entweder ein um das Glasrohr gewundenes 1 cm breites Bleiband oder besser ein Bleirohr zu verwenden, durch das zur Kühlung möglichst kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  hindurchfließt. Das Ganze steht in einer Eis—Kochsalz-Mischung, durch die auch das Kühlwasser für das Bleirohr hindurchgeführt wird.

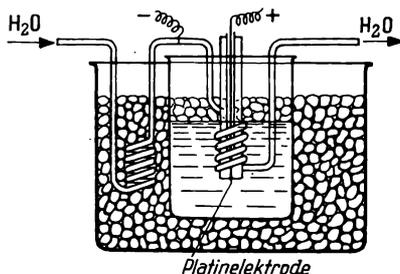
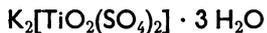


Bild E.3. Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Peroxosulfaten

Es wird bei höchstens  $10\text{ }^\circ\text{C}$  gearbeitet. Die Stromdichte muß an der Anode  $10\text{ A/cm}^2$  betragen. Bei den oben angegebenen Dimensionen wird man etwa  $1\text{ A}$  benötigen. Einige Minuten nach Einschalten des Stromes fällt an der Anode das  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , das ziemlich schwer löslich ist, aus. Man läßt die Elektrolyse etwa zwei Stunden laufen, saugt dann die Kristalle in der Kälte ab, wäscht sie mit einigen ml Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet sie im Exsikkator.

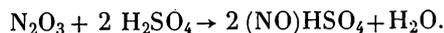
Lösl. in  $100\text{ g H}_2\text{O}$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ :  $1,62$ ;  $10\text{ }^\circ\text{C}$ :  $2,60\text{ g}$ ;  $20\text{ }^\circ\text{C}$ :  $4,49\text{ g}$ .



#### Kaliumperoxosulfatotitanat

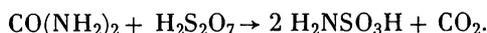


Es werden  $5\text{ g}$  Titandioxidaquat in  $10\text{ ml}$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Wärme gelöst; die Lösung wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf das dreifache Volumen verdünnt und auf  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird eine wäßrige Lösung von  $8,6\text{ g K}_2\text{SO}_4$  und  $15\text{ ml}$   $30\%$ igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergestellt. In diese auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung wird durch einen Tropftrichter unter ständigem Schütteln die kalte Titansulfatlösung gegeben. Man läßt eine halbe Stunde in der Kälte stehen und fällt mit etwa  $1\text{ l}$  eiskalten Acetons, das bis zur Färbung von Titansulfat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorbehandelt worden ist (Alkohol kann durch Reduktion einen Mindergehalt an aktivem Sauerstoff bewirken). Der ausfallende Niederschlag wird abgenutscht und mit eiskaltem absolutem Äther so lange gewaschen, bis das Filtrat Permanganat nicht mehr entfärbt. Nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei möglichst tiefer Temperatur erhält man gelbrotes Kaliumperoxosulfatotitanat.

3.2.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Derivate**(NO)HSO<sub>4</sub> Nitrosylhydrogensulfat**

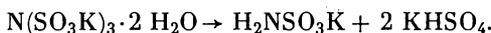
Einleiten von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Präparat, S. 644, 646) in 35 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die sich in einem ERLÉNMEYER-Kolben befindet. Das Einleitrohr endet 1 cm unterhalb der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Oberfläche. Das Reaktionsgefäß wird durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt. Es bildet sich ein dicker Brei von (NO)HSO<sub>4</sub>. Die Kristalle werden rasch durch eine Glasfilternutsche abgesaugt, mit Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Getrocknet wird auf Ton im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

*F*: 73,5 °C unter Zers.

**H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H Amidoschwefelsäure**

100 g Harnstoff werden im Verlauf einer 3/4 Stunde in 560 g 100%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rühren mit einem mechanischen Rührwerk eingetragen, wobei durch gutes Kühlen dafür zu sorgen ist, daß die Temperatur nicht über 40 °C steigt. Man gibt noch 309 g Oleum (65% SO<sub>3</sub>) hinzu und läßt 16 Stunden bei 42 bis 45 °C stehen. Man saugt auf einer Glassinternutsche ab, wäscht erst mit reiner und dann mit 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schließlich mit kaltem Methanol.

*F* 205 °C

*Salze der Amidoschwefelsäure***H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>K Kaliumamidosulfat**

60 g Kaliumnitridosulfat werden mit 300 ml H<sub>2</sub>O 75 Minuten gekocht. Die Lösung wird dann mit 20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im SOXLÉT-H-Apparat mit 80%igem Alkohol 46 Stunden extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Kühlen Amidosulfat.

Farblose Kristalle, sehr leicht löslich in H<sub>2</sub>O.

*Salze der Imidoschwefelsäure***HN(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> Kaliumimidosulfat**

38 g Kaliumnitridosulfat werden mit 16 ml 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchfeuchtet und 24 Stunden stehen gelassen. Der Brei wird abgenutscht und mit 60 ml Eiswasser gewaschen. Anschließend wird aus einem Gemisch von 60 ml H<sub>2</sub>O und 10 ml konz. Ammoniak umkristallisiert. Die beim Kühlen der Lösung ausfallenden Kristalle werden mit Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Körnige Kristallaggregate oder glänzende Blättchen, die in kaltem H<sub>2</sub>O schwer löslich sind; in siedendem H<sub>2</sub>O Verseifung zu Amidosulfat.

*Salze der Nitridoschwefelsäure***N(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**      **Kaliumnitridosulfat**

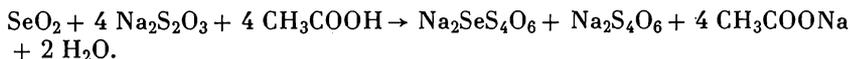
50 g KOH werden in 100 bis 120 ml H<sub>2</sub>O gelöst und die Lösung mit SO<sub>2</sub> gesättigt. Dann wird eine Lösung von 12,5 g KNO<sub>2</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O hinzugegeben, wobei sich nach kurzer Zeit ein Kristallbrei des Salzes abscheidet. Zur Umkristallisation wird das Salz nach einer Stunde in der Mutterlauge durch Erwärmen auf dem Wasserbad wieder gelöst und langsam abgekühlt, um möglichst große Kristalle zu erhalten. Wenn die Lösung sauer wird, entsteht Imidodisulfat. Deshalb muß alles Hydrogensulfid durch gründliches Waschen entfernt werden.

Glänzende, rhombische Kristalle, die im Exsikkator mehrere Wochen haltbar sind.

**3.2.3. Thionate****Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O**      **Natriumtrithionat**

62 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in ungefähr 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Unter dauerndem Umrühren wird 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben, wobei durch sorgfältige Kühlung die Temperatur stets zwischen 0 und 10 °C gehalten werden muß. Nachdem man 52 ml 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt hat, zeigt die Lösung nach kurzer Zeit neutrale Reaktion und trübt sich nicht beim Ansäuern. Bei starkem Abkühlen scheidet sich fast das ganze gebildete Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab und wird durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Diese wird sofort nach der Filtration im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft, worauf man durch Reiben mit einem Glasstab die Kristallisation des Trithionats auslösen kann. Bei sehr weitgehendem Eindampfen ist das Trithionat durch Natriumsulfat verunreinigt.

Farblose Prismen oder Tafeln, die in H<sub>2</sub>O leicht löslich sind.

**Na<sub>2</sub>SeS<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O**      **Natriumselenopentathionat**

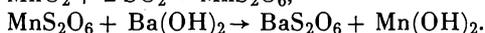
130 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O werden unter Erwärmen in 40 ml H<sub>2</sub>O gelöst; die Lösung wird anschließend auf 25 bis 30 °C abgekühlt und dann tropfenweise unter mechanischem Rühren innerhalb von 20 Minuten zu einer durch Eis—Kochsalz-Mischung gekühlten Lösung von 17,2 g SeO<sub>2</sub> in 20 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml Eisessig hinzugegeben; hierbei darf die Temperatur nicht über 0 °C ansteigen. Es ist unbedingt zu beachten, daß die Zugabe von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> langsam erfolgt, da Thiosulfat das Selenopentathionat katalytisch zersetzt, wenn kein ständiger Überschuß an H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> zugegen ist. Darauf versetzt man die klare, zähflüssige, gelbgrüne Lösung mit 150 ml Äthanol, fügt nach Kristallisationsbeginn 50 ml Äther hinzu und rührt und kühlt 15 Minuten. Das Rohprodukt, das ungefähr 40 g Na<sub>2</sub>SeS<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O und 4 Molprozent Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> enthält, wird abfiltriert, mit Äthanol und mit Äther

gewaschen und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Zur Umkristallisation löst man das Salz in 50 ml 0,2 N HCl bei 30 °C, saugt ab, gibt zum Filtrat 100 ml Methanol und kühlt dann in Eis—Kochsalz-Mischung. Es kristallisiert reines  $\text{Na}_2\text{SeS}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  aus, das abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird.

Kleine, schwach gelbgrüne Blättchen, sehr leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wäßrige Lösung zersetzt sich allmählich in Selen und Tetrathionat. Das Salz kann im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

In ganz ähnlicher Weise wird Natriumtelluropentathionat,  $\text{Na}_2\text{TeS}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt.

#### $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Bariumdithionat



50 g feingepulverter Braunstein werden in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Unter Kühlen mit Eiswasser wird  $\text{SO}_2$  eingeleitet, bis das  $\text{MnO}_2$  weitgehend umgesetzt ist. Die Temperatur der Suspension soll 10 °C nicht überschreiten. Die filtrierte Lösung wird auf 1,5 l verdünnt und bei 30 °C unter Rühren mit einer Lösung von 200 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  versetzt, wobei das  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ausfällt. Es wird nun auf 75 °C erhitzt und so viel  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung zugesetzt, bis die Mischung alkalisch reagiert. Nach 30 Minuten Stehenlassen bei 75 °C wird heiß filtriert und mit 300 ml  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -haltigem, warmen  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Waschwasser und Filtrat werden vereinigt, auf alkalische Reaktion geprüft (evtl. Zusatz von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung) und das überschüssige  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CO}_2$  in der Siedehitze gefällt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad bis zum Auftreten einer Kristallhaut eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedene Kristalle des  $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  werden abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Durch Zugabe von Äthanol zur Mutterlauge kann noch etwas  $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden werden.

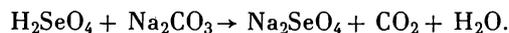
Abgabe des Hydratwassers bei 120 °C, ab 140 °C Zersetzung zu  $\text{BaSO}_4$ .

### 3.2.4. Selenverbindungen

#### $\text{H}_2\text{SeO}_4$ Selensäure

Man löst 150 g  $\text{SeO}_2$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und fügt langsam 500 g 30%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu. Die Mischung wird unter Durchleiten von  $\text{O}_2$  12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Lösung läßt sich durch Abdestillieren von  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum konzentrieren. Werden bei 12 bis 15 Torr 150 °C erreicht, so ist die  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  etwa 85- bis 90%ig.

#### $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ Natriumselenat

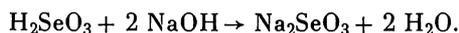


Die wäßrige Lösung von  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert. Die entstandene Lösung wird filtriert und vorsichtig eingengt, bis ein beträchtlicher

Bodenkörper entstanden ist. Das  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  wird von der Mutterlauge abgesaugt und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Weißer, luftbeständige Kristalle, leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ .

### $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$                      Natriumselenit



Reines  $\text{SeO}_2$  wird in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf dem Wasserbad unter Fernhaltung von Staubteilchen bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Diese Lösung wird mit der genau erforderlichen Menge carbonatfreier  $\text{NaOH}$  umgesetzt, im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  bei Zimmertemperatur eingengt und durch Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Die auf einer Glasfritte abgesaugten Kristalle werden auf einer Tonunterlage im Exsikkator von anhaftender Feuchtigkeit befreit.

Weißer, nadelförmige Kristalle, an feuchter Luft beständig;  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe bei  $40^\circ\text{C}$ ; 100 g wässrige Lösung enthalten bei  $20^\circ\text{C}$  etwa 68 g  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

## 3.3. Verbindungen der fünften Gruppe des Periodensystems

### 3.3.1. Stickstoffverbindungen

„Nitrokomplexe“ siehe Seite 720.

#### *Wasserfreie Metallnitrate*



In flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  lösen sich nur die Alkalimetalle  $\text{Hg}$  und  $\text{Zn}$  zu den entsprechenden Nitraten. In allen übrigen Fällen muß ein inertes Lösungsmittel zugesetzt werden, hierzu dient häufig das Äthylacetat,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Angelagertes  $\text{N}_2\text{O}_4$  (z. B. im  $\text{Mn}[\text{NO}_3]_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ) wird durch Erhitzen im Vakuum entfernt.

### $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2$                      Kupfer(II)-nitrat

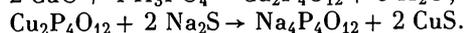
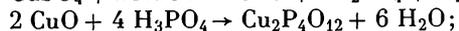


10 g dünnes Kupferband, dessen Oberfläche vollkommen oxidfrei sein muß, werden in einem Gemisch von 20 ml flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  und 20 ml trockenem Äthylacetat gelöst. Als Gefäß dient ein einseitig geschlossenes Glasrohr, auf das ein Trockenrohr mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Füllung aufgesetzt ist. Bei  $16^\circ\text{C}$  ist die Reaktion in vier Stunden beendet. Nach Zugaben von weiterem  $\text{N}_2\text{O}_4$  fällt alles  $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  in Form blaugrüner Kriställchen aus, die abfiltriert und mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  gewaschen werden.

Zur Entfernung des angelagerten  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird das Salz in einem Glasrohr unter Evakuieren langsam auf  $120^\circ\text{C}$  (Ölbad) erhitzt. Das  $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2$  bildet ein blaues amorphes Pulver. Durch eine Vakuumsublimation bei  $200^\circ\text{C}$  an einem Kühlfinger wird das  $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2$  in Form blauer, nadelförmiger Kristalle abgeschieden.

### 3.3.2. Phosphorverbindungen

#### $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Natriumtetrametaphosphat

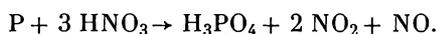


Bei 80 °C frisch gefälltes CuO wird in 5% mehr als der berechneten Menge 76,9%/iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in kleinen Anteilen nach und nach eingetragen, wobei eine Paste entsteht, die beim Stehen über Nacht rein hellblaue Farbe annimmt. Die Masse wird zum Austreiben des freien  $\text{H}_2\text{O}$  in einer Porzellanschale über einem Bunsenbrenner zunächst nur schwach, dann mehrere Stunden nicht über 430 °C erhitzt. Die entstandenen feinen Kupfertetrametaphosphat-Kristalle werden achtmal mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral abläuft.

72 g  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  werden in kleinen Anteilen in eine stark gerührte Lösung von 78 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 750 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , das von  $\text{O}_2$  befreit ist, eingetragen. Die filtrierte Lösung wird auf 1/3 ihres Volumens eingedampft, filtriert und mit Alkohol oder Aceton gefällt. Nach dem Umkristallisieren des Niederschlages erhält man reinweiße Kristalle von  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1 \text{OH}_2\text{O}$ . Aus der Mutterlauge kann weiteres Salz gewonnen werden.

Das 10-Hydrat verliert beim Erwärmen auf 40 °C sechs Molekeln  $\text{H}_2\text{O}$ . Das 4-Hydrat bildet zwei polymorphe Formen mit dem Umwandlungspunkt 54 °C. Die Umwandlung ist irreversibel. Bei 100 °C entsteht das Anhydrid, das sich bei etwa 400 °C in Trimetaphosphat umwandelt.

#### $\text{H}_3\text{PO}_4$ Phosphorsäure

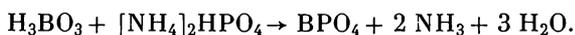


In einen Rundkolben werden vorsichtig portionsweise 20 g roter Phosphor in 250 g  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,2 \text{ g/ml}$ ) gebracht und bis zur vollständigen Oxydation erwärmt. Danach wird die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft und erhitzt. Vorhandenes Arsen wird durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die verdünnte Lösung ausgefällt. Durch Eindampfen kann die verdünnte  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung auf die gewünschte Konzentration gebracht werden.

Da konzentrierte  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Porzellan bei erhöhter Temperatur angreift, wird das Einengen bei höheren Konzentrationen in einer Platinschale vorgenommen. Beim Erhitzen auf 150 °C wird eine sirupartige Flüssigkeit erhalten, die beim Erkalten erstarrt, gegebenenfalls durch Animpfen mit kristallisierter Säure.

Die Kristalle bestehen aus harten zerfließlichen rhombischen Säulen vom  $F$ : 42 °C.

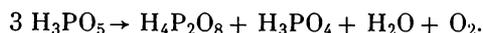
#### $\text{BPO}_4$ Borphosphat



In einem Porzellantiegel wird kristallisierte  $\text{H}_3\text{BO}_3$  mit  $[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$  gemischt, so daß  $\text{H}_3\text{BO}_3$  im Überschuß vorhanden ist. Durch vorsichtiges Erhitzen werden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  vertrieben. Danach wird im elektrischen Ofen bei 700 bis 800 °C fünf Tage lang getempert. Nach dieser Zeit sind bis 30  $\mu\text{m}$  große Kristalle des

Doppeloxids entstanden, das als feinkristallines weißes Pulver aus der erkalteten Schmelze nach ausgiebiger Extraktion derselben mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird. Unter dem Mikroskop können tetraederähnliche Kristallindividuen beobachtet werden.

### $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ Kaliumperoxodiphosphat



Man löst 302,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 198 g KOH, 120 g KF und 0,355 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ . 215 ml dieser Lösung werden in einer geräumigen Platinschale als Anode mit einem gekrümmten, rasch rotierenden Platindraht als Katode elektrolysiert. Anodische Stromdichte 0,02 bis 0,03 A je  $\text{cm}^2$ . Temperatur des Elektrolyten unter 14 °C. Nach drei Stunden unterbricht man den Strom und läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Dadurch zerfällt primär gebildetes Salz der  $\text{H}_3\text{PO}_5$  unter Rückbildung von Monophosphat und unter Bildung einer gewissen Menge von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , während schon vorhandenes  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  erhalten bleibt. Nach einer zweiten Elektrolyse von zwei Stunden Dauer läßt man von neuem über Nacht stehen. Schließlich wird ein drittes Mal eine Stunde lang elektrolysiert und wieder über Nacht stehengelassen.

Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad unter Rühren ein, indem man gleichzeitig einen Luftstrom auf die Oberfläche der Lösung bläst, so daß ihre Temperatur nicht höher als 80 °C steigt. Durch dreimaliges Umkristallisieren erhält man 96,4- bis 99,8%iges  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ .

### $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Dinatriumdihydrogenhypophosphat

In einen offenen Rundkolben, der von außen gut mit Leitungswasser gekühlt wird, bringt man 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  und suspendiert darin 100 g roten Phosphor. Während fünf Stunden tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 170 g  $\text{NaClO}_2$  in 350 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ein, der nicht umgesetzte Phosphor wird abfiltriert. Nach dem Zusatz von 10 bis 12 g Aktivkohle bleibt die Mischung über Nacht stehen. Dann wird die Aktivkohle abfiltriert und die klare Lösung mit 15%iger NaOH bis pH 5,4 versetzt (Messung mit der Glaselektrode). Hierbei fallen kationische Verunreinigungen aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Mischung aufgekocht, filtriert und dann über Nacht in einen Kühlschrank gestellt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 120 g. Zur Reinigung wird das Salz einmal oder mehrere Male aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

Tafelförmige, monokline Kristalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig sind und bei gelindem Erwärmen das Kristallwasser verlieren. Das bei 100 °C entwässerte Salz schmilzt bei 250 °C und zersetzt sich bei Rotglut unter Entwicklung brennbaren Phosphins.

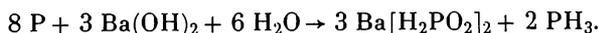
### $\text{H}_3\text{PO}_2$ Hypophosphorige Säure

1 Mol  $\text{Ba}[\text{H}_2\text{PO}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als 30%ige Lösung zugegeben. Nachdem das  $\text{BaSO}_4$  sedimentiert ist, wird die überstehende Lösung abdekantiert und weitgehend eingedampft, zuletzt im Vakuum. Die zurück-

bleibende, ölige  $\text{H}_3\text{PO}_2$  kann durch Impfen mit einem Kristall derselben oder durch Abkühlen unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht werden.

Kristallisiert wasserfrei in farblosen Blättchen, leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $F$ :  $26,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

### $\text{Ba}[\text{H}_2\text{PO}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$      Bariumhypophosphit



120 g kristallisiertes  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  werden in 1,2 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in einem Rundkolben mit 30 g farblosem Phosphor etwa vier Stunden lang erwärmt. Den Kolben versieht man mit einem langen, in den Abzugskamin reichenden Glasrohr zur Ableitung des entstehenden selbstentzündlichen Phosphingemisches. Nach vollständiger Auflösung des Phosphors leitet man  $\text{CO}_2$  zur Ausfällung von überschüssigem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in die Lösung ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Lösung und Waschwasser werden auf die Hälfte eingedampft, nochmals filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation weiter eingedampft. Nach Zusatz von etwas Alkohol läßt man abkühlen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und die Mutterlauge erneut zur Kristallisation eingedampft. Man vereinigt die ausgefallenen Salze und kristallisiert sie aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$  um.

Farblose, tafelige Prismen mit perlmutterartigem Glanz. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ ; 100 g kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 28,6 g, 100 g siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  33,3 g des Salzes.

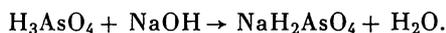
### 3.3.3.      Arsenverbindungen

#### $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$      Arsensäure

In einem Schliffkolben erwärmt man 100 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit 100 ml konz.  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,38\text{ g/ml}$ ), die man aus einem Tropftrichter langsam zutropfen läßt. Die Stickoxide leitet man zur Gewinnung von Nitrosylhydrogensulfat zweckmäßig in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Wenn sich keine Stickoxide mehr bilden, gießt man vom Ungelösten ab und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf, filtriert durch eine Glasfritte und engt die Lösung erneut ein, bis ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer  $130\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt. Die Lösung, die im kalten Zustand etwa Honigkonsistenz hat, überläßt man im Eisschrank der Kristallisation (im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Es scheiden sich klare Kristalle der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  aus. Die Verwendung von Impfkristallen ist vorteilhaft.

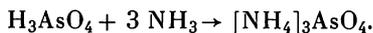
Das Hydrat verliert beim Erhitzen über  $250$  bis  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sein  $\text{H}_2\text{O}$  und geht in  $\text{As}_2\text{O}_5$  über.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  bildet klare, hygroskopische, große Kristalle.

#### $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$      Mononatriumarsenat



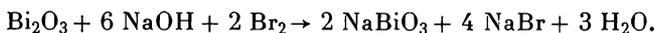
$5\text{N}$   $\text{H}_3\text{AsO}_4$  wird mit  $\text{NaOH}$  gegen Methylorange neutralisiert und bis zur Kristallbildung eingedampft. Das beim Erkalten ausgeschiedene  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird aus einer bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung unter Rühren und Abkühlen auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Es wird abgesaugt und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

Kristallmehl, löslich in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$ : 75,3 g.

**[NH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O          Ammoniumarsenat**

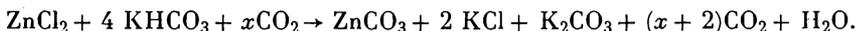
Eine konzentrierte wäßrige Arsensäurelösung wird mit gasförmigem NH<sub>3</sub> gesättigt.

Rhombische Kristallblättchen.

**3.3.4.      Wismutverbindungen****NaBiO<sub>3</sub> · 3,5 H<sub>2</sub>O.**

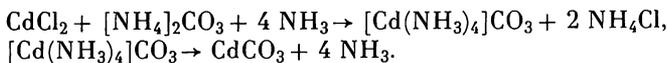
57 g Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in 500 ml 40%iger NaOH aufgeschlämmt und in der Siedehitze unter kräftigem Rühren durch allmähliche Zugabe von 100 g Br<sub>2</sub> oxydiert. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert, mit 40%iger NaOH gewaschen und darauf in 1 l H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt. Nun schüttelt man die Suspension einige Zeit, bis die Farbe von braun über hellbraun nach gelb umgeschlagen ist. Der Niederschlag wird dann nach dem Absitzen filtriert, in 500 ml 53%ige NaOH eingetragen und 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht. Der braune Niederschlag ist nach dem Absitzen gut filtrierbar. Er wird mit 50%iger NaOH gewaschen, noch feucht in 1 l H<sub>2</sub>O eingetragen und einige Zeit geschüttelt. Wenn sich der gelbe Niederschlag abgesetzt hat, wird er filtriert, mit H<sub>2</sub>O gut gewaschen und schließlich auf Ton getrocknet.

Gelbes Pulver, bzw. Nadelchen, Wassergehalt bis zu 5 Mol.

**3.4.          Verbindungen der vierten Gruppe des Periodensystems****3.4.1.      Kohlenstoffverbindungen****ZnCO<sub>3</sub>              Zinkcarbonat**

10 ml einer konz. ZnCl<sub>2</sub>-Lösung werden im Einschmelzrohr mit festem CO<sub>2</sub> eingefroren. Darüber wird festes KHCO<sub>3</sub> in vierfachem Überschuß und 10 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Man fügt dann einige Stücke festes CO<sub>2</sub> zu, schmilzt unter Kühlung das Rohr ab und hält bei Zimmertemperatur, bis der Inhalt aufgetaut ist. Dann wird das Rohr zwei Stunden auf 130 °C erhitzt.

Beginnende Zersetzung bei 140 °C.

**CdCO<sub>3</sub>              Cadmiumcarbonat**

Man fügt zu einer Lösung von CdCl<sub>2</sub> in einem Guß [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und so viel Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag gelöst hat. Die Flüssigkeit

wird dann in einem offenen Gefäß auf dem Wasserbad erwärmt.  $\text{CdCO}_3$  scheidet sich in glänzenden Kriställchen aus.

Weißes Pulver oder rhomboedrische Blättchen, wenig löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzung bei  $357^\circ\text{C}$ .

#### Derivate der Essigsäure

##### $\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ Boracetat



Ein Gewichtsteil  $\text{H}_3\text{BO}_3$  wird mit fünf Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler langsam erwärmt. Beim Erreichen einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  geht unter heftiger Reaktion und Aufsieden die  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in Lösung. Nach dem Erkalten kristallisiert das  $\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  nach einigen Stunden fast vollständig in weißen Nadeln aus. Sie werden aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und mit absolutem Äther gewaschen.

Sehr feuchtigkeitsempfindlich,  $F$ :  $147$  bis  $148^\circ\text{C}$ .

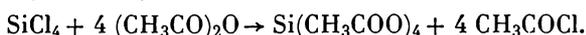
##### $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Blei(IV)-acetat



In einen Weithals-ERLENMEYER-Kolben werden  $150\text{ g}$  Eisessig eingefüllt. Ein Thermometer und ein Rührer werden im Innern des Kolbens angebracht. Durch ein feinmaschiges Drahtnetz werden Portionen von  $5$  bis  $10\text{ g}$  Mennige zugegeben, wobei jedesmal abgewartet wird, bis Farblosigkeit den vollständigen Umsatz der Mennige anzeigt. Die Reaktionstemperatur wird auf  $55$  bis  $65^\circ\text{C}$  gehalten. Im ganzen werden  $60$  bis  $65\text{ g}$  Mennige eingetragen. Es wird gegebenenfalls warm filtriert, nach dem Erkalten kristallisiert das Tetraacetat in weißen Nadeln aus. Die Kristalle werden abgenutscht und zur Reinigung in  $20\text{ ml}$  Eisessig bei  $50^\circ\text{C}$  gelöst. Beim Erkalten scheiden sich die reinen Kristalle vom Tetraacetat erneut ab.

Farblose, prismatische Kristalle, sehr feuchtigkeitsempfindlich,  $F$ :  $175$  bis  $180^\circ\text{C}$  unter Zers.

##### $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Siliciumtetraacetat



In ein Gemisch von wasserfreier Essigsäure und Essigsäureanhydrid wird etwas weniger als die theoretische Menge Siliciumtetrachlorid gegeben und auf dem Wasserbad unter Rückfluß mit aufgesetztem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr erhitzt. Sobald die Salzsäureentwicklung nachläßt, wird erkalten gelassen. Nach einigen Tagen scheidet sich das Tetraacetat in Form weißer Kristalle aus der Lösung ab. Nach dem Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  wird überstehende Lösung abgegossen, und die Kristalle werden mit reinem Äther gewaschen.

Äußerst hygroskopisch, zersetzt sich oberhalb  $170^\circ\text{C}$ ;  $F$ :  $110^\circ\text{C}$ ,  $Kp$ :  $148^\circ\text{C}$  (bei  $5$  bis  $6$  Torr).

### 3.4.2. Siliciumverbindungen

#### Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn            Zinkorthosilicat-Luminophor, manganaktiviert

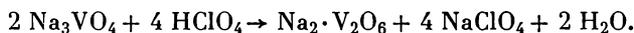
Es werden 2,9 g ZnO, 2,1 g SiO<sub>2</sub>, 22 mg MnSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O innig miteinander vermischt, getrocknet und bei 900 °C zwei Stunden geglüht. Oberhalb 750 °C tritt infolge einsetzender Reaktion starke Sinterung auf. Als Gefäßmaterial ist Platin oder Pythagorasmasse für Tiegel oder Schiffchen geeignet. Kristallisationsmittel sind nicht unbedingt erforderlich (sonst bis zu 5% Alkalisulfat). Man kann durch Variation des Mangangehaltes die Emissionsfarbe in gewissen Grenzen verschieben. Die Glüh Temperatur kann auch bis 1250 °C gesteigert werden. Man hat es in der Hand, dadurch auf die Körnung der anfallenden Kristalle einzuwirken.

Die Emission des Luminophors liegt im Grün mit einem Maximum bei etwa 525 nm. Die Anregung erfolgt durch kurzwelliges UV (280 nm). Durch Ersatz des Zn zu etwa 25% durch Be kann man die Emission ins Gelbe verschieben.

## 3.5. Verbindungen der Nebengruppenelemente

### 3.5.1. Vanadinverbindungen

#### Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · aq            Natriummetavanadat



In 100 ml H<sub>2</sub>O werden 9,8 g NaOH und 7,4 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 57,5 ml 2,54 M HClO<sub>4</sub> versetzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbad kurz erwärmt, bis sie farblos ist. Dann engt man im Vakuum bei 25 bis 30 °C ein. Nach dem Absaugen werden die Kristalle, die 3 Mol H<sub>2</sub>O enthalten, mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen.

Farblose, in H<sub>2</sub>O lösliche Kristalle.

#### [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>            Ammoniummetavanadat, Reinigung

25 g käufliches [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub> werden in eine Lösung von 16 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 125 ml H<sub>2</sub>O bei 30 bis 40 °C eingebracht, filtriert und in eine heiße NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (70 g NH<sub>4</sub>Cl in 120 ml H<sub>2</sub>O) eingegossen. Die Ausscheidung des [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beginnt sofort und ist nach einigen Stunden beendet. Das Salz wird abgesaugt, mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen und an Luft < 40 °C getrocknet.

Weiß, kristallin; Löslichkeit in 100 g H<sub>2</sub>O bei 15 °C: 0,52 g, 50 °C: 1,6 g.

### 3.5.2. Chromverbindungen

#### K<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub>            Kaliumtrichromat

Man stellt bei 60 °C eine Lösung von 11,0 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 17,4 g CrO<sub>3</sub> in 22,0 ml H<sub>2</sub>O her (Molverhältnis K<sub>2</sub>O:CrO<sub>3</sub> = 1:6,66). Diese Lösung ist bei 60 °C gerade

gesättigt. Beim Eindampfen bei 60 °C scheiden sich rote Kristalle ab. Man dampft die Flüssigkeit um etwa 13 ml ein und dekantiert dann schnell noch warm ab. Die Kristalle werden durch Abpressen auf Filterpapier getrocknet.

Tiefrote, wasserfrei kristallisierende Prismen, welche in H<sub>2</sub>O nur unter Zersetzung löslich sind.

#### **K<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub> Kaliumtetrachromat**

Man stellt eine bei 60 °C gesättigte Lösung von 15,67 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 43,43 g CrO<sub>3</sub> in 40,9 ml H<sub>2</sub>O her (Molverhältnis K<sub>2</sub>O:CrO<sub>3</sub> = 1:10,15) und dampft bei 60 °C die Flüssigkeit um etwa 10 ml ein. Die anfallenden Kristalle werden wie beim Trichromat beschrieben von der Lösung getrennt und getrocknet.

Braunrote, wasserfrei kristallisierende Tafelchen; nur unter Zersetzung in H<sub>2</sub>O löslich.

#### **Ba<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Bariumchromat(V)**



1 Mol BaCrO<sub>4</sub> und 0,50 Mol BaCO<sub>3</sub> werden innig vermischt und im sauerstofffreien N<sub>2</sub>-Strom auf 1000 °C erhitzt. Für Mengen von etwa 2 g genügt eine Erhitzungsdauer von vier Stunden. Man erhält das Ba<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in ausgezeichneter Reinheit.

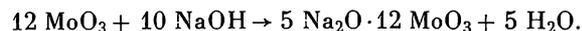
Schwarzgrünes, mikrokristallines Pulver. Mit H<sub>2</sub>O erfolgt allmähliche Zersetzung. Völlig löslich in verdünnten Säuren (unter Disproportionierung zu Cr(III) und Cr(VI)).

#### **K<sub>3</sub>CrO<sub>8</sub> Kaliumperoxochromat**

Ein Gemisch von 60 ml 30/0igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 ml 30/0igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 5 ml 50/0iger KOH läßt man in einer Kältemischung (Eis—Kochsalz) zu einem dicken Brei erstarren. Nun gibt man 5 g fein gepulvertes Kaliumchromat, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, zu und läßt den ERLLENMEYER-Kolben in der obigen Kältemischung zwei Stunden stehen. Danach ist der Inhalt wieder flüssig geworden, und das Peroxochromat hat sich in Form kleiner, rotbrauner Oktaeder abgeschieden. Sie werden durch eine Glasfritte abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und darauf im Exsikkator getrocknet.

### - 3.5.3. Molybdänverbindungen

#### **5 Na<sub>2</sub>O · 12 MoO<sub>3</sub> · aq Natriumparamolybdat**



Man löst 8 g NaOH in 100 ml heißem H<sub>2</sub>O und gibt dazu 29 g MoO<sub>3</sub>. Der pH-Wert der erkalteten, klaren Lösung beträgt etwa 5. Man dampft im Vakuum-exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf etwa 3/4 bis 2/3 des Anfangsvolumens ein, die Substanz fällt dann in Form eines Breies aus, den man absaugt und mit wenig H<sub>2</sub>O wäscht.

### Dodekamolybdatophosphorsäure (24-Molybdatodiphosphorsäure)

Eine siedende Lösung von 6,3 g 25%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird anteilweise mit 35 g  $\text{MoO}_3$  versetzt und zwei bis zweieinhalb Stunden gekocht. Man filtriert vom Ungelösten ab und schüttelt die gelbe Lösung zur Reinigung des Rohproduktes mit Äther aus. Es wird nun weiter nach der (S. 699) gegebenen Vorschrift gearbeitet.

Gut ausgebildete, orangegelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr leicht lösliche Oktaeder mit einem Wassergehalt von 63  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Kristalle schmelzen in einem Intervall von 78 bis 98 °C.

### Tribarium-24-molybdatodiphosphat

Eine klare konz. Lösung der freien Säure wird mit überschüssiger, heiß gesättigter  $\text{BaCl}_2$ -Lösung vermischt. Es kristallisiert sofort das Bariumsalz in groben Kristallen aus. Es wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der  $\text{Cl}^-$ -Reaktion mit kleinen Mengen kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Zweimal aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zugabe von wenig  $\text{HNO}_3$  umkristallisieren.

Zitronengelbe Oktaeder, welche in  $\text{H}_2\text{O}$  merklich löslich sind.

### Hexanatrium-18-molybdatodiarsenat

Man sättigt eine Lösung von  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  in der Siedehitze mit  $\text{MoO}_3$  ab und kocht einige Zeit, dann filtriert man und engt die tiefgelbe Lösung ein. Das Natrium-  
salz fällt in gelben wasserlöslichen Kristallen aus.

### Hexaammonium-12-molybdatodichromat(III)

Zu einer Lösung von 2 g  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird in der Siedehitze eine Lösung von 30 g Ammoniumparamolybdat (s. nachstehendes Präparat) in 110 ml  $\text{H}_2\text{O}$  langsam hinzugefügt. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von grün über bräunlich nach blauschwarz um. Der pH-Wert der Lösung soll etwa 5 betragen. Beim Erkalten kristallisiert das rosa gefärbte Salz aus, manchmal erst nach 24 Stunden.

Grobe, viereckige Plättchen oder Schuppen, die in heißem  $\text{H}_2\text{O}$  gut, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas schwerer löslich sind.

## 3.5.4. Wolframverbindungen

### $\text{CaWO}_4$ Calciumwolframat-Luminophor

Man löst frisch gefällte Wolframsäure in 25%igem  $\text{NH}_3$  auf, läßt das Ammoniumparawolframat auskristallisieren und kristallisiert es zweimal aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$  um. Dann läßt man eine Lösung die 25 g Ammoniumparawolframat, in 20 ml konz.  $\text{NH}_3$  und 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, und eine  $\text{CaCl}_2$ -Lösung von 23 g in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  aus Büretten langsam tropfenweise zusammenfließen. Der Niederschlag ist körnig und leicht filtrierbar. Nach dem Trocknen wird das stöchiometrisch genau ausgefällte  $\text{CaWO}_4$  bei 1000 °C in einem Quarztiegel ein bis zwei Stunden geglüht.

Die durch kurzweiliges UV angeregte blaue Emission hat ein Maximum bei etwa 460 nm. Die Reinstoff-Luminophore der Wolframate von Zn, Cd und Mg können auf analoge Weise dargestellt werden. Sie fluoreszieren in blauen Farbtönen.

#### *Wolframbronzen*

Wolframbronzen sind intensiv gefärbte, außerordentlich reaktionsträge Stoffe, die gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die Natriumwolframbronzen  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , deren  $x$ -Werte zwischen 0,95 und 0,30 liegen, kristallisieren im kubischen Perowskitgitter. Sie leiten sich vom idealen  $\text{NaWO}_3$  durch einen Defekt an  $\text{Na}^+$  ab, zum Ladungsausgleich geht die entsprechende Zahl von W(V) in den sechswertigen Zustand, W(VI), über. Ihre Farbe ändert sich von  $x = 0,93$  (goldgelb) über  $x = 0,64$  (orangerot) und  $x = 0,46$  (rotviolett) nach  $x = 0,32$  (dunkelviolett).

#### $\text{Na}_x\text{WO}_3$ Natriumwolframbronze

60 bis 80 g eines Gemisches von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{WO}_3$  im molaren Verhältnis 2:1 werden zusammengeschmolzen, allmählich mit 30 g Zinnfolie versetzt und ein bis zwei Stunden im Schmelzfluß belassen. Danach wird der Tiegel mit dem Schmelzgut sehr langsam erkalten gelassen, um eine gute Kristallisation der gewünschten Bronze zu gewährleisten. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert und in einer Porzellanschale abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure gekocht. Die Bronze bleibt in Form goldgelber oder rotgelber metallisch glänzender Würfel zurück, die maximal 5 mm Kantenlänge haben können.

#### Dodekawolframatokieselsäure

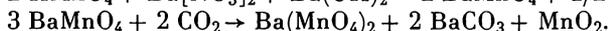
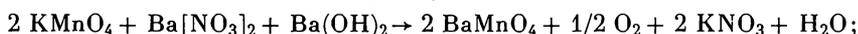
50 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte gelöst. Man versetzt die Lösung tropfenweise mit etwa 27 ml 6 N HCl, bis sie auf Lackmus neutral reagiert. Der intermediär auftretende weiße Niederschlag löst sich beim Umschwenken wieder. Zu dieser Lösung wird ein Überschuß an frisch gefälltem Kieselsäurehydrat hinzugegeben. (Im Handel erhältliches Natriumsilicat wird in möglichst wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und tropfenweise mit konz. HCl gegen Lackmus neutralisiert. Nach einer Viertelstunde wird ein kleiner Säureüberschuß hinzugesetzt, dekantiert und ein- bis zweimal mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und wieder dekantiert.) Man kocht etwa zwei Stunden, wobei die Flüssigkeit durch Zugabe von kleinen Mengen HCl sauer gehalten wird, bis aus einer abfiltrierten Probe beim Zusatz von verdünnter HCl kein Wolframsäurehydrat mehr ausfällt. Dann filtriert man vom ungelösten  $\text{SiO}_2$  ab und schüttelt die Lösung mit Äther und konz. Salzsäure aus. Hierzu wird die möglichst konzentrierte Lösung der Säure im Scheidetrichter mit ungefähr einem Drittel ihres Volumens Äther gut durchgeschüttelt. Darauf wird konz. (37%ige) eisenfreie und eisgekühlte HCl in kleinen Anteilen unter Vermeidung jeglicher Erwärmung hinzugesetzt. Die Ätheranlagerungsverbindung setzt sich nunmehr in schweren öligen Tropfen als dritte unterste Schicht im Scheidetrichter ab und kann ohne Schwierigkeiten aus diesem abgelassen werden. Sobald bei erneuter Zugabe von HCl keine öligen Tropfen mehr entstehen, ist die Bildung der freien Säure beendet. Das Öl wird mit ungefähr dem gleichen Volumen  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und der Äther durch Hindurchsaugen eines

reinen, trockenen Luftstromes ausgetrieben. Die nunmehr vorliegende, klare wäßrige Lösung der freien Heteropolysäure wird im Vakuumexsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur beginnenden Kristallisation eingedunstet, die noch adsorbierte  $\text{HCl}$  durch Stehen über festem  $\text{KOH}$  entfernt. Zweckmäßigerweise verwendet man zum Herstellen der freien Säure nur  $\text{HCl}$ , da sich diese besser als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  aus der Ätheranlagerungsverbindung wieder entfernen läßt.

Die Säure kristallisiert bei Zimmertemperatur in farblosen glänzenden, regulären Kristallen, die leicht wasserlöslich sind und bei einem Gehalt von 32 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  einen Schmelzpunkt von  $53^\circ\text{C}$  aufweisen.

### 3.5.5. Manganverbindungen

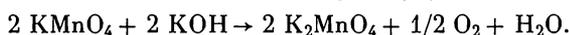
#### $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ Bariummanganat(VII)



50 g  $\text{KMnO}_4$  und 50 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  werden in 1 l siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 10 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Man erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad, bis die  $\text{O}_2$ -Entwicklung stark nachgelassen hat, setzt dann weitere 10 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zu und fährt in dieser Weise unter Ersatz des verdampfenden  $\text{H}_2\text{O}$  fort, bis die Flüssigkeit schließlich farblos geworden ist. Sobald sich das schwerlösliche  $\text{BaMnO}_4$  zusammen mit etwas  $\text{MnO}_2$  und  $\text{BaCO}_3$  abgesetzt hat, gießt man ab, wäscht den Niederschlag einige Male mit mehreren Litern siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abgießen aus, kocht mit verdünnter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung und wäscht nochmals gründlich mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der Niederschlag wird in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeschlämmt und durch mehrstündiges gleichzeitiges Einleiten von  $\text{CO}_2$  und überhitztem Wasserdampf vollständig zersetzt. Dann läßt man absitzen, saugt die Flüssigkeit durch ein Glasfilter und dampft ein, bis die fast schwarzen Kristalle beim Abkühlen erscheinen. Durch Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  mit der äquivalenten Menge Sulfat lassen sich Permanganate der verschiedensten Metalle darstellen.

#### $\text{K}_2\text{MnO}_4$ Kaliummanganat(VI)



10 g  $\text{KMnO}_4$  werden mit einer konz. Lösung von 30 g  $\text{KOH}$  in einer Porzellanschale gekocht. Unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung entsteht dunkelgrünes, fast schwarzes Manganat ohne Kristallwasser, das von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Tonplatten befreit wird.

### 3.5.6. Eisenverbindungen

#### $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Bariumferrat(VI)

In einem Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glas wird ein trockenes Gemisch von 10 g Eisenpulver und 20 g  $\text{KNO}_3$  so lange erhitzt, bis es durchreagiert hat (Vorsicht! Hinter Glasscheiben des Abzugs arbeiten). Dann wird abgekühlt, mit

50 ml H<sub>2</sub>O ausgezogen (am besten Eiswasser) und schnell durch eine Glasfilternutsche filtriert. Nun fällt man sofort mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Nach längerem Stehen filtriert man durch ein gehärtetes Filter. Schließlich wird mit H<sub>2</sub>O, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Rotes, kristallines Pulver, leicht zersetzlich.

## E.4. Darstellung von Wasserstoffverbindungen

### 4.1. Synthese aus den Elementen

LiH            Lithiumhydrid



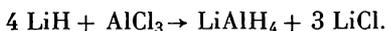
Lithium reagiert bei Temperaturen über 440 °C mit Wasserstoff unter Hydridbildung, die bei 600 bis 630 °C stürmisch verläuft. Da Lithium und Lithiumhydrid mit Glas und Porzellan unter Siliciumabscheidung reagieren und das Hydrid bei der Darstellungstemperatur bereits einen erheblichen Dampfdruck besitzt, muß die Reaktion unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden:

Ein Porzellanrohr ist innen über die ganze erhitzte Zone mit einem Nickelblech ausgekleidet. Das Lithium wird in einem Schiffchen aus Elektrolyteisenblech hydriert. Um die Eisen- und Nickelteile vollkommen oxidfrei zu erhalten, wird die Apparatur samt dem Schiffchen in einem reinen, trockenen Wasserstoffstrom (Elektrolytwasserstoff, Pd-Asbest auf 300 °C, CaCl<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) auf 800 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird Lithium unter Paraffinöl blank gemacht, mit wasserfreiem Äther gewaschen und möglichst rasch in dem völlig oxidfreien Eisenschiffchen ätherfeucht in die Apparatur eingebracht. Man evakuiert und erwärmt auf 200 °C, um die Lösungsmittelreste zu entfernen, läßt Wasserstoff nachströmen und erhitzt weiter. Die Absorption beginnt bei 440 °C und wird bei 600 bis 630 °C stürmisch. Sobald dieser Moment eintritt, drosselt man den Wasserstoffdruck auf 400 bis 500 Torr und erhitzt schließlich rasch auf 700 °C. Diese Temperatur soll nicht wesentlich überschritten werden, da sonst das Lithiumhydrid beträchtlich sublimiert. Die Reaktion ist in 10 bis 20 Minuten beendet. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und verdrängt den Wasserstoff durch trockene Luft.

Die Substanz wird mit einem zugeschärften Stahlspatel aus dem Schiffchen entfernt und für das nachstehende Präparat verwendet.

LiH ist eine weiße, sehr harte und spröde Substanz vom *F*: 680 °C. Mit H<sub>2</sub>O entwickelt es stürmisch H<sub>2</sub>, wobei LiOH gebildet wird.

LiAlH<sub>4</sub>            Lithiumaluminiumhydrid

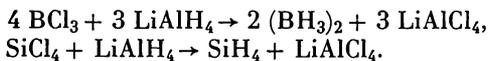


2,7 g wasserfreies AlCl<sub>3</sub> werden mit 4 g feingepulvertem LiH (sechsfacher Überschuß) in einer trockenen N<sub>2</sub>-Atmosphäre gemischt und in einen kleinen Rundkolben mit Schliff gebracht. Unter Kühlung mit flüssiger Luft werden 15 ml Äther (trocken und peroxidfrei!) auf das Gemisch kondensiert. Wird der Kolben aus

dem Kältebad herausgezogen, so beginnt die Reaktion beim allmählichen Erwärmen, sie kann aber von Zeit zu Zeit durch erneute Kühlung gemäßigt werden. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet; LiCl wird als in Äther unlösliches Salz abfiltriert. Das ätherische Filtrat wird bei Atmosphärendruck vom Äther befreit, bis sich ein dicker Sirup bildet, aus dem der restliche Äther nur durch längeres Stehen im Vakuum unter Erwärmung bis 70 °C entfernt werden kann. Das LiAlH<sub>4</sub> bleibt dann als weißes Pulver zurück.

Bei der Herstellung größerer Mengen wird eine heftig einsetzende Reaktion dadurch vermieden, daß man dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Menge LiAlH<sub>4</sub>, die man nach dem obigen Verfahren hergestellt hat, eventuell in ätherischer Lösung, hinzugibt und dadurch die anfänglich sehr intensiv verlaufende Reaktion mäßigt.

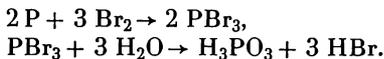
LiAlH<sub>4</sub> gehört wegen seiner starken Hydrierungswirkung zu einem wichtigen präparativen Hilfsmittel der anorganischen und organischen Chemie. Beispielsweise werden Borchlorid und Siliciumtetrachlorid mit LiAlH<sub>4</sub> quantitativ in Diboran bzw. Monosilan überführt:



#### 4.2. Umsetzung mit wasserstoffhaltigen Verbindungen

In der Tabelle E.7. sind einige Reaktionen zur Hydridarstellung zusammengefaßt, bei denen die wasserstoffliefernden Verbindungen vorwiegend Wasser: HOH, eine Säure: HX oder eine Base: MeOH sind.

##### HBr Bromwasserstoff (Darstellung durch Hydrolyse)



Zur hydrolytischen Darstellung von Bromwasserstoff aus Phosphortribromid geht man am besten von rotem Phosphor und Brom aus und führt die oben angeführten beiden Reaktionen in einem Arbeitsgang aus. In einen Kolben mit eingeschliffenem Tropftrichter und Gasableitungsrohr werden 5 ml dest. H<sub>2</sub>O und 3 g roter Phosphor gegeben. Das Gasableitungsrohr wird mit einem U-Rohr verbunden, das ebenfalls mit feuchtem rotem Phosphor auf Glaskugeln oder Tonscherben gefüllt ist, um möglicherweise nicht umgesetztes Br<sub>2</sub> aus dem entweichenden Gas zu entfernen. Zur Einleitung der Reaktion werden aus dem Tropftrichter langsam 30 g Br<sub>2</sub> zugegeben, und zwar zunächst unter Kühlung mit Eiswasser, wobei man den Kolben etwas schüttelt. Nach vollständiger Zugabe des Br<sub>2</sub> wird durch vorsichtiges Erhitzen das gebildete HBr überdestilliert. Zum Auffangen des HBr dient eine mit wenig dest. H<sub>2</sub>O beschickte rücksteigsichere Absorptionsvorlage, wobei das Einleitungsrohr möglichst nicht in das Wasser eintauchen soll.

HBr ist ein stechend riechendes, farbloses Gas, das giftig ist. Wäßrige HBr-Lösungen lassen sich durch fraktionierte Destillation bis zu einem Säuregehalt von 48% konzentrieren.

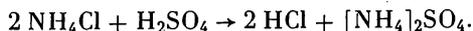
Zur Darstellung von wasserfreiem HBr vgl. Präparat, S. 677.

Tabelle E.7.  
Umsetzungen mit wasserstoffhaltigen Verbindungen

Wasserstoff- verbindung	Reaktionsgleichung	Präparationsbedingungen
<i>Reaktionen mit Wasser:</i>		
HBr	$PBr_3 + 3 H_2O \rightarrow 3 HBr + H_3PO_3$	s. Präparat, S. 672.
HJ	$PJ_3 + 3 H_2O \rightarrow 3 HJ + H_3PO_3$	Heftige Reaktion beim Eintragen von Phosphor in Suspension von Jod in Wasser.
$C_2H_2$	$CaC_2 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$	Reaktion unter starker Wärmeentwicklung.
$PH_3$ $PH_3$	$Ca_3P_2 + 6 H_2O \rightarrow 2 PH_3 + 3 Ca(OH)_2$ $AlP + 3 H_2O \rightarrow PH_3 + Al(OH)_3$	Umsetzung von käuflichem $Ca_3P_2$ mit $H_2O$ . Reaktion von präparativ dargestelltem AlP mit verdünnter $H_2SO_4$ .
$H_2S$	$Mg(SH)_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_2S + Mg(OH)_2$	Erhitzen konzentrierter $Mg(SH)_2$ -Lösung.
$H_2Se$	$Al_2Se_3 + 6 H_2O \rightarrow 3 H_2Se + 2 Al(OH)_3$	Hydrolyse im Gasentwicklungskolben durch Zutropfen von Wasser.
<i>Reaktionen mit Säuren:</i>		
HBr	$KBr + H_2SO_4 \rightarrow HBr + KHSO_4$	Durch Zugabe von verd. $H_2SO_4$ zu gekühlter KBr-Lösung, Filtrieren und Destillieren der Reaktionslösung erhält man konstant siedende HBr-Lösung.
HCl	$2 NH_4Cl + H_2SO_4 \rightarrow 2 HCl + [NH_4]_2SO_4$	s. Präparat, S. 675.
HF	$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2 HF + CaSO_4$	Im PAPPINschen Topf auf einem Luftbad stark erhitzen, Destillat in Eis-NaCl-gekühlter Kupferflasche auffangen.

Tabelle E.7. (Fortsetzung)

Wasserstoff- verbindung	Reaktionsgleichung	Präparationsbedingungen
HJ	$\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 \rightarrow 2 \text{HJ} + \text{S}$	s. Präparat, S. 676.
HCN	$2 \text{NaCN} + \text{I}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{HCN} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Eintropfen von wäßriger NaCN-Lösung (100 g/120 ml) in auf 90 °C erwärmtes Gemisch aus 100 g konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 ml $\text{H}_2\text{O}$ und 2 g $\text{FeSO}_4$ und Abdestillieren ( <i>Kp</i> 26,5°). (Abzug!)
$\text{HN}_3$	$\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{NaHSO}_4$	Reaktion häufig mit heftigen Explosionen verbunden (nur in Lösungen und nach genauer Vorschrift arbeiten!).
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_2$	s. Präparat, S. 675
$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{Al}_2\text{Te}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{Te} + 2 \text{AlCl}_3$	Eintragen von $\text{Al}_2\text{Te}_3$ in 4 N HCl im $\text{N}_2$ -Strom.
$\text{SbH}_3$	$\text{Mg}_3\text{Sb}_2 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{SbH}_3 + 3 \text{MgCl}_2$	Eintragen von $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Pulver in gekühlte verd. HCl ( $\rho = 1,06$ ).
<i>Reaktionen mit Basen:</i>		
$\text{NH}_3$	$2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	s. Präparat, S. 676
$\text{PH}_3$	$\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$	Reinherstellung von $\text{PH}_3$ durch Zutropfen von verd. KOH (1:2) zu $\text{PH}_4\text{J}$ ohne Wärmezufuhr.
$\text{PH}_3$	$4 \text{P} + 3 \text{KOH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3 \text{KH}_2\text{PO}_2$	Disproportionierung von weißem Phosphor beim Eintragen in verd. KOH.

**HCl Chlorwasserstoff**

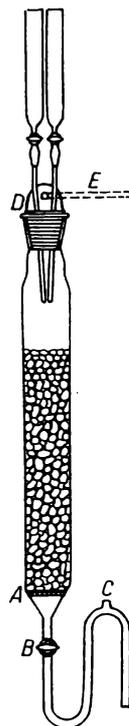
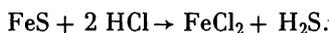
Die Freisetzung von Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid führt man am besten im KIRP'schen Apparat durch, indem nußgroße Stücken  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden. Das so erhaltene  $\text{HCl}$ -Gas ist trocken. Bei Verwendung von  $\text{NaCl}$  anstelle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  arbeitet man im Gasentwicklungsapparat unter zeitweiligem Erwärmen.

Ein starker und gleichmäßiger  $\text{HCl}$ -Strom läßt sich durch Mischen von 1 Vol. konz.  $\text{HCl}$  und 1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in nebenstehend abgebildeter Apparatur (Bild E.4.) erzielen.

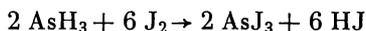
Ein am unteren Ende verjüngtes Glasrohr von 5 cm Durchmesser wird mit einem inerten Material (Kies bzw. Glasperlen) in einer Höhe von 20 bis 25 cm gefüllt, das durch eine Siebplatte (A) gehalten wird. Unten befindet sich ein Hahn (B) mit Doppelknie zum Abfluß der verbrauchten Reaktionsflüssigkeit. Das obere Knie liegt unter dem Niveau der Siebplatte und hat bei (C) eine Öffnung. Die Schliiffkappe (D) trägt die beiden Tropftrichter für die Salz- bzw. Schwefelsäure, die zur Feineinstellung Tropfenzähler enthalten und deren Abtropfrohre nebeneinander über dem Füllmaterial angeordnet sind, so daß eine sofortige Durchmischung der beiden Säuren gewährleistet ist. Durch Regelung der Zutropfgeschwindigkeit kann die Stärke des gewünschten Gasstromes beeinflusst werden. Die sich anfänglich in der Apparatur befindende Luft kann durch das Ableitungsrohr (E) ausgespült werden, indem man das Säuregemisch durch Schließen des Hahnes (B) über das Füllmaterial steigen läßt.

$\text{HCl}$  ist im trockenen Zustand ein farbloses Gas, das stechend riecht und sich unter starker Wärmeentwicklung sehr gut in  $\text{H}_2\text{O}$  löst.

Bild E.4. Apparatur zur Erzeugung eines konstanten  $\text{HCl}$ -Stromes  
A Siebplatte, B Hahn, C Öffnung, D Schliiffkappe, E Ableitungsrohr

 **$\text{H}_2\text{S}$  Schwefelwasserstoff**

Zur Füllung des KIRP'schen Apparats wird das  $\text{FeS}$  in Stückchen von Haselnußgröße verwendet, die  $\text{HCl}$  im Verhältnis 1:2 mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Das  $\text{H}_2\text{S}$  wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Zur Entfernung von  $\text{AsH}_3$  wird das Gas vor dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  über trockenes  $\text{J}_2$  geleitet. Der nach



entstehende Jodwasserstoff wird in  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert.

Für die Darstellung von reinem  $\text{H}_2\text{S}$  verwendet man besser Calcium- oder Bariumsulfid als Ausgangssubstanzen.

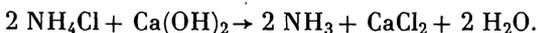
Reines  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas läßt sich auch durch Erhitzen einer konzentrierten Magnesiumhydrogensulfid-Lösung gewinnen (vgl. Tabelle E.7., S. 673) sowie durch Elementarsynthese.

Eine weitere Methode zur Darstellung von reinem  $\text{H}_2\text{S}$  beruht auf der Reduktion von elementarem Schwefel mit Natriumformiat bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$ :



Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas, schwerer als Luft.  $F$ :  $-85,6\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Kp$ :  $-60,7\text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. F.1.4.5.1.).

### $\text{NH}_3$ Ammoniakgas

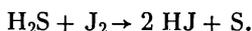


In einen Kolben, der über ein Ableitungsrohr mit einem Natronkalkturm zum Trocknen verbunden ist, schüttet man eine Mischung von  $30\text{ g Ca}(\text{OH})_2$  und  $20\text{ g NH}_4\text{Cl}$  und gibt nach dem Einfüllen  $20\text{ ml H}_2\text{O}$  hinzu. Vom Natronkalkturm wird ein Einleitungsrohr bis fast zum Boden eines ERLENMEYER-Kolbens geführt, in dem sich  $30\text{ ml H}_2\text{O}$  befinden. Die Reaktion wird durch schwaches Erwärmen in Gang gesetzt. Dabei muß man die Erhitzung so nachregulieren, daß das  $\text{H}_2\text{O}$  im ERLENMEYER-Kolben nicht zurücksteigt, das Gas aber auch nicht mit zu großer Geschwindigkeit durchperlt. Am Schluß des Versuchs muß stärker erhitzt werden.

Entwickelt sich kein Ammoniak mehr, so wird zuerst der ERLENMEYER-Kolben entfernt. Dann kann die Flamme gelöscht werden. Den Gehalt an  $\text{NH}_3$  stellt man mit einem Aräometer fest und bestimmt damit die Ausbeute.

Ammoniak ist ein stechend riechendes, farbloses Gas, das die Atemwege reizt.  $Kp$ :  $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$ , sehr leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ .

### HJ Jodwasserstoff



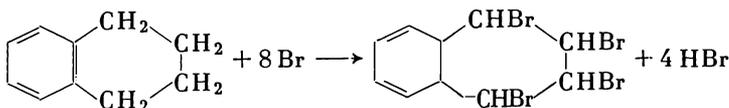
Eine Suspension von  $120\text{ g J}_2$  in  $150\text{ ml H}_2\text{O}$  wird in einem weithalsigen  $500\text{ ml}$  fassenden Gefäß, dessen Verschluß drei Öffnungen (für ein Gaseinleitungsrohr, das unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht, für ein Gasableitungsrohr und für einen Rührer) aufweist, heftig gerührt. Der Rührer muß sich den Gefäßwänden bestmöglich anpassen. In diese Suspension wird ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom eingeleitet, dessen Geschwindigkeit nach Maßgabe der Absorption durch die Lösung geregelt wird. Ein geringer Überschuß an  $\text{H}_2\text{S}$  verläßt das Reaktionsgefäß durch das Gasableitungsrohr und wird in einen Abzug oder über die Oberfläche einer in einer geeigneten Flasche enthaltenen Natronlauge geleitet; das Ableitungsrohr darf in die Natronlauge nicht eintauchen. Nach etwa einer Stunde ist die Lösung unter Abscheidung beträchtlicher Mengen Schwefel nahezu farblos geworden. Sie wird von den groben Schwefel-Anteilen dekantiert und zur Beseitigung des fein verteilten Schwefels durch ein Glasfilter filtriert. Durch kurzes Aufkochen wird das in der Lösung noch enthaltene  $\text{H}_2\text{S}$  entfernt; eine Probe der Lösung darf keine Reaktion auf  $\text{S}^{2-}$  mehr geben.

Aus einem  $250\text{ ml}$  fassenden Destillierkolben wird die zur Vermeidung des Stoßens mit gut wirksamen Siedesteinen versehene Lösung destilliert und die bei  $125$  bis  $127\text{ }^\circ\text{C}$  übergelende Fraktion aufgefangen. Ausbeute etwa  $90\%$ , bezogen

auf das eingesetzte  $J_2$ . Die konstant siedende Säure siedet bei  $126\text{ }^\circ\text{C}$  (760 Torr) und ist 57%ig;  $\rho = 1,70\text{ g/ml}$ . Sie raucht stark an der Luft. Die Aufbewahrung der wäßrigen HJ-Lösungen muß in gut verschlossenen, dunklen Flaschen erfolgen, die zweckmäßig noch mit Paraffin abgedichtet werden. Als weitere Sicherungsmaßnahme gegen Oxydation kann vor dem Verschließen die Luft oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche durch ein inertes Gas verdrängt werden.

Jodwasserstoff ist ein stechend riechendes, farbloses Gas, das sich an der Luft infolge Jodabscheidung braun färbt.  $F$ :  $-50,8\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $Kp$ :  $-35,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### HBr Bromwasserstoff, wasserfrei



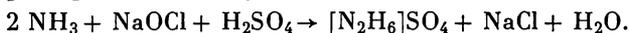
In einem Schliffrundkolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr läßt man zu Tetralin, dem einige reine Eisenfeilspäne zugesetzt sind, langsam  $\text{Br}_2$  zutropfen. Das Tetralin wird vor der Verwendung mit entwässertem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und destilliert;  $Kp$  des Tetralins  $207\text{ }^\circ\text{C}$ . Dampfdruck bei  $15\text{ }^\circ\text{C}$  0,3 Torr. Da am Anfang Kühlung notwendig ist, stellt man den Rundkolben in ein Wasserbad, das, sobald die Reaktion träger wird, auf 30 bis  $40\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt wird. Das gebildete Gas wird zur Beseitigung von geringen Mengen  $\text{Br}_2$  durch eine mit Tetralin (ebenfalls vorher getrocknet und destilliert) gefüllte Waschflasche und zur Beseitigung letzter Feuchtigkeitsspuren durch eine auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Falle geleitet. Es kann in einer weiteren Falle mit flüssiger Luft ausgefroren und das Ausfriergefäß nach Beendigung der Reaktion von den Entwicklungsapparaten abgeschmolzen werden.

### 4.3. Derivate und Salze von Stickstoff-Wasserstoffverbindungen

#### 4.3.1. Derivate des Ammoniaks

Salze des Hydrazins, Hydrazoniumsalze,  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{X}$  und  $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{X}_2$ .

#### $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ Hydrazoniumsulfat



In einen 750 ml fassenden ERLNMEYER-Kolben wird zu 165 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung und 35 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eine Tischlerleimlösung<sup>1)</sup> hinzugefügt, die durch Aufweichen von 2 g Leim in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Lösen in 25 ml heißem  $\text{H}_2\text{O}$  bereitet wird. Außerdem wird  $\text{NaOCl}$  dargestellt, indem in 100 ml 2 N  $\text{NaOH}$  so lange  $\text{Cl}_2$  unter Eiskühlung eingeleitet wird, bis das Gewicht um 6 g zugenommen hat. Diese Zunahme ist etwas weniger, als zur Bildung des  $\text{NaOCl}$  nach der Reaktionsgleichung gefordert wird. Das ist erforderlich, da auf keinen Fall freies  $\text{Cl}_2$  vorhanden sein darf.

Die Hypochloritlösung wird nun in die  $\text{NH}_3$ -Lösung gegossen, sofort zum Sieden erhitzt und auf etwa die Hälfte eingedampft. Dann wird zuerst mit  $\text{H}_2\text{O}$ , darauf

<sup>1)</sup> An Stelle der Tischlerleimlösung kann vorteilhaft eine Komplexonlösung verwendet werden.

mit Eis gekühlt und unter Kühlung solange konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach Filtration werden die weißen Kristalle des Hydrazoniumsulfats aus möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

Dicke, glänzende Tafeln oder Prismen;  $F$ :  $254^\circ\text{C}$ .

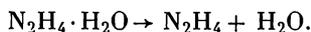
#### $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$      Hydrazinhydrat



Man mischt 50 g trockenes Hydrazoniumsulfat mit ebensoviel gepulvertem KOH, gibt 2,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dazu und destilliert das gebildete Hydrazinhydrat durch einen absteigenden Kühler ab. Erwärmen ist zu Anfang kaum nötig, jedoch muß zum Schluß kräftig erhitzt werden, um die Reaktion zu Ende zu führen. Das noch wasserhaltige Hydrazinhydrat wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Reines Hydrazinhydrat geht zwischen  $117$  und  $119^\circ\text{C}$  über. Die Vorläufe werden auf Hydrazoniumsulfat verarbeitet.

Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die ziemlich schwer beweglich ist. Mit Wasser und Alkohol mischbar;  $Kp$ :  $118,7^\circ\text{C}$ .

#### $\text{N}_2\text{H}_4$      Hydrazin

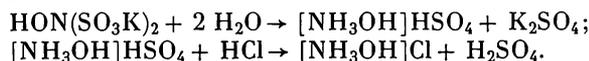


In einen Schlifffraktionierkolben mit Schlifffthermometer gibt man 20 g Hydrazinhydrat und 20 g NaOH in Plätzchen. Der Kühler muß entweder mit Schliff angeschlossen sein, oder man verwendet einen Kolben mit genügend langem, direkt angeschmolzenem Kühlrohr. Erwärmt wird im Ölbad, jedoch sehr langsam, so daß die Siedetemperatur des Hydrazins erst nach zwei Stunden erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt muß alles NaOH in der Flüssigkeit gelöst sein. Die Temperatur des Ölbad soll etwa  $120^\circ\text{C}$  betragen. Wenn die Destillation in Gang gekommen ist, erhitzt man langsam weiter, bis die Temperatur des Ölbad auf etwa  $150^\circ\text{C}$  gestiegen ist. Es destilliert reines, wasserfreies Hydrazin ab.

Ölige, stark rauchende Flüssigkeit. Greift Kork, Kautschuk und andere organische Stoffe stark an. Erstarrt bei  $0^\circ\text{C}$  und siedet bei  $113,5^\circ\text{C}$ . In Glasstopfenflaschen unbegrenzt haltbar. Brennbar. Mit Wasser und Alkoholen mischbar.

### 4.3.2. Salze des Hydroxylamins, Hydroxylammoniumsalze, $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{X}$

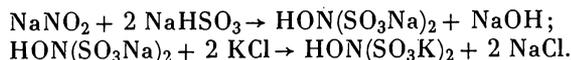
#### $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$      Hydroxylammoniumchlorid



40 g  $\text{KNO}_2$  und 50 g  $\text{KNO}_3$  werden in 100 ml Eiswasser gelöst und 750 g fein zerkleinertes, sauberes Eis hinzugefügt. Dann wird  $\text{SO}_2$  bis zur Sättigung eingeleitet.  $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$  beginnt sich abzuscheiden und wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Es wird in 500 ml 0,5 n HCl gelöst und zwei Stunden gekocht. Unter weiterem Sieden wird die entstandene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt, solange sich noch ein Niederschlag bildet. Nach Filtration wird die Lösung zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand wird das Hydroxylammoniumchlorid mit absolutem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Extrakt hinterläßt

beim Eindampfen Hydroxylammoniumchlorid in weißen Kristallen, die aus wenig  $\text{H}_2\text{O}$  nochmals umkristallisiert werden können.

### $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ Kaliumhydroxylamindisulfonat

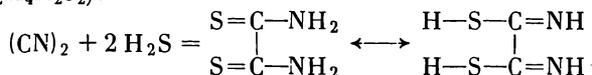


69 g  $\text{NaNO}_2$  werden fein gepulvert und in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. In einem Kolben wird zu dieser Lösung eine reichliche Menge Eis hinzugegeben und die zur Umsetzung notwendige Menge  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung langsam unter dauerndem Rühren eingetropt. Bei beendeter Reaktion soll noch Eis vorhanden sein. Es wird nun eine eisgekühlte gesättigte Lösung von 150 g  $\text{KCl}$  hinzugegeben und die Kristallisation des Kaliumsalzes abgewartet. Nach einem Tag hat sich dieses in harten, kompakten Kristallen abgeschieden, die sich von nebenbei entstandenen feinen Nadeln des Kaliumnitrosulfonats durch Abschlämmen der letzteren leicht trennen lassen. Das Salz kann durch Umkristallisieren aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$ , das etwas  $\text{KOH}$  oder  $\text{NH}_3$  enthält, gereinigt werden.

Harte, glänzende Kristalle.

### $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ Rubeanwasserstoff

Mit Schwefelwasserstoff reagiert Dicyan  $(\text{CN})_2$  unter Bildung von Rubeanwasserstoff ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ ):



Eine konz.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wird mit  $\text{NH}_3$  versetzt, bis eine Wiederauflösung des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gerade eingetreten ist. Nun wird in der Kälte unter Umrühren konz.  $\text{KCN}$ -Lösung hinzugegeben, bis die Blaufärbung verschwunden ist. Ein Überschuß an  $\text{KCN}$  ist zu vermeiden. Nach Filtration von einem möglicherweise entstandenen Niederschlag wird ein starker  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom eingeleitet, wobei zunächst eine Gelbfärbung entsteht und sich bald orangegelbe Kristalle von Rubeanwasserstoff abscheiden. Während der Fällung ist das Reaktionsgefäß gut zu kühlen. Der Kristallniederschlag wird schnell abgenutscht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert.

Wenig löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , löslich in Alkohol;  $F$ :  $200^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung).

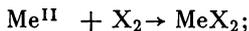
## E.5. Von den Hydriden abgeleitete Verbindungen

### 5.1. Halogenide

Zur Klasse der Halogenverbindungen gehören Stoffe mit den verschiedensten Bindungsarten und Gittertypen, die sehr unterschiedliche Eigenschaften bedingen. Daher wird auch bei der Darstellung dieser Stoffklasse eine besondere Vielfalt der präparativen Methoden angetroffen.

## 5.1.1. Reaktionen zwischen Elementen und Halogenen

Die Elementarsynthese der Halogenide wird man in den Fällen bevorzugt anwenden, in denen man gasförmige oder flüssige Halogenide erhält, da dann keine reaktionshemmenden Krustenbildungen auftreten.



$\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4\text{J}$  (Präparat, S. 682) und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (Präparat, S. 682),  $\text{S}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Se}_2\text{Br}_2$ ;

$\text{Me}^{\text{II}} = \text{CdJ}_2$  (Präparat, S. 681),  $\text{CrJ}_2$ ,  $\text{HgBr}$ , Halogenide des Ba, Ca, Mg, Sr,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{P}_2\text{J}_4$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{TiBr}_2$ ,  $\text{Tij}_2$ ,  $\text{Tij}_3$ ,  $\text{VJ}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ;

$\text{Me}^{\text{III}} = \text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  (Präparat, S. 680),  $\text{AlJ}_3$  (Präparat, S. 680),  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ , (Präparat, S. 681),  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  (Präparat, S. 681),  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  (Präparat, S. 681),  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{CrJ}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  (Präparat, S. 682),  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeJ}_3$ ,  $\text{MoBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PJ}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  (Präparat, S. 683),  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{VJ}_3$ ;

$\text{Me}^{\text{IV}} = \text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeJ}_4$ ,  $\text{SeCl}_4$ , (Präparat, S. 683),  $\text{SeBr}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  (Präparat, S. 684),  $\text{SiJ}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  (Präparat, S. 684),  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$  (Präparat, S. 685),  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{TeBr}_4$ ;

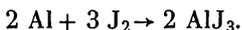
$\text{Me}^{\text{V}} = \text{MoCl}_5$ ;

$\text{Me}^{\text{VI}} = \text{WCl}_6$ .

**AlBr<sub>3</sub> Aluminiumbromid**

Auf einen Destillationskolben wird ein mit  $\text{Br}_2$  gefüllter Tropftrichter aufgesetzt. Der Boden des Kolbens wird mit Glaswolle bedeckt, auf die man das Aluminium schichtet. Der Kolben wird auf freier Flamme auf etwa 100 °C vorgewärmt. Dann gibt man  $\text{Br}_2$  tropfenweise zu, so daß es stets schnell verbraucht wird. Die Reaktionstemperatur soll unterhalb der Siedetemperatur des  $\text{AlBr}_3$  bleiben. Erst nach der Zugabe des gesamten  $\text{Br}_2$  destilliert man aus dem Kolben das  $\text{AlBr}_3$  durch ein weites, absteigendes Ansatzrohr in eine Vorlage ab.

Farblose, glänzende Blättchen. Hydrolysieren an feuchter Luft. Sehr heftige Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Vorsicht!). Löslich in vielen organischen Lösungsmitteln.  $F$ : 97,5 °C;  $Kp$ : 255 °C.

**AlJ<sub>3</sub> Aluminiumjodid**

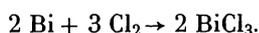
3,5 g Aluminiumblechschnitzel werden mit 20 g getrocknetem und sublimiertem  $\text{J}_2$ , das man in 80 ml  $\text{CS}_2$  aufgelöst hat, in einem Kolben mit Rückflußkühler erwärmt. Nach der Umsetzung wird filtriert, aus dem Filtrat die Hauptmenge  $\text{CS}_2$  auf einem Wasserbad abdestilliert (Vorsicht! Keine offene Flamme benutzen!) und dann das Konzentrat abgekühlt. Dabei scheidet sich das  $\text{AlJ}_3$  kristallin ab. Es wird abgesaugt, mit Hexan gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Das Produkt behält eine schwach gelbbraune Färbung.

Blättchen, feuchtigkeitsempfindlich. Beim Erhitzen an der Luft Zersetzung unter Bildung von  $\text{J}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Löslich in  $\text{CS}_2$ , Alkohol und Äther.  $F$ : 191 °C;  $Kp$ : 382 °C.

**AsBr<sub>3</sub>            Arsentribromid**

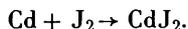
In einem Jenaer Glasrohr befindet sich ein Schiffchen mit Arsenpulver. Man leitet einen trockenen N<sub>2</sub>-Strom darüber, der sich in einer Br<sub>2</sub>-gefüllten Waschflasche mit Br<sub>2</sub>-Dampf beladen hat. Das Rohr ist nach der Vorlage zu geneigt und mit dieser durch einen mit Asbestpapier gedichteten Vorstoß verbunden. Das Rohr wird erhitzt, bis die Reaktion einsetzt. Das Reaktionsprodukt wird aus der Vorlage über Arsenpulver destilliert.

Farblose, zerfließliche, rhombische Prismen werden von H<sub>2</sub>O hydrolysiert, *F*: 31,2 °C; *K<sub>p</sub>*: 221 °C.

**BiCl<sub>3</sub>            Wismuttrichlorid**

Ein Schiffchen mit Wismut wird in einem schwerschmelzbaren Glasrohr im elektrischen Ofen erhitzt. Durch einen Zweiwegehahn kann entweder reines N<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> in das Rohr eingeleitet werden. Man verdrängt erst die Luft durch N<sub>2</sub>, trocknet die Apparatur unter Durchleiten von N<sub>2</sub> in der Wärme, schaltet auf Cl<sub>2</sub> um und steigert die Temperatur bis zum Einsetzen der Reaktion. Das BiCl<sub>3</sub> sublimiert nach den kälteren Stellen des Rohres, die man zweckmäßig durch einen übergeschobenen Kühlmantel oder aufgelegtes feuchtes Filtrierpapier kühl hält. Wenn nach etwa einer Stunde die Bildung des BiCl<sub>3</sub> beendet ist, wird das Cl<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> verdrängt und das Chlorid rasch abgefüllt.

Farblose Kristalle, an Luft zerfließlich, Hydrolyse zu BiOCl; *F*: 233 °C, *K<sub>p</sub>*: 447 °C.

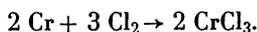
**CdJ<sub>2</sub>            Cadmiumjodid**

Cadmiumschnitzel werden mit der äquivalenten Menge J<sub>2</sub> unter Hinzufügen von H<sub>2</sub>O etwa zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Entfärbung der Flüssigkeit wird filtriert und auf dem Wasserbad eingeeengt. Die CdJ<sub>2</sub>-Kristalle lassen sich durch 24stündiges Erwärmen auf 100 bis 150 °C im Vakuumexsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> trocknen.

Farblose, glänzende, hexagonale Blättchen. 100 ml H<sub>2</sub>O lösen bei 18 °C 85 g CdJ<sub>2</sub>, bei 100 °C 128 g CdJ<sub>2</sub>; *F*: 387 °C, *K<sub>p</sub>*: 787 °C.

**CdJ<sub>2</sub>:Pb            Cadmiumjodid-Luminophor, bleiaktiviert**

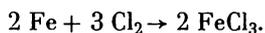
CdJ<sub>2</sub> wird mit 10 Gew.-% PbJ<sub>2</sub> in einem Mörser durch Pulverisieren vermischt und kurze Zeit auf 150 bis 200 °C erhitzt. Unter kurzwelligem Ultraviolett leuchten die entstandenen (Cd,Pb)J<sub>2</sub>-Mischkristalle goldgelb (Hauptemission im Gebiet zwischen 570 bis 635 nm).

**CrCl<sub>3</sub>            Chrom(III)-chlorid, wasserfrei**

Grob pulverisiertes Chrommetall (10 bis 20 g) wird in ein Porzellanrohr, Quarzrohr oder Quarzgutrohr von 50 cm Länge und 3 cm lichter Weite gebracht,

welches waagrecht über einer Gebläseflamme erhitzt wird. Wesentlich ist, daß zuvor das Rohr durch einen vollkommen trockenen, starken  $\text{Cl}_2$ -Strom von jeglichen Luftresten befreit wird (mindestens eine halbe Stunde). Dann erst steigert man die Temperatur so stark wie möglich, läßt nach ein bis zwei Stunden erkalten und verdrängt nunmehr das  $\text{Cl}_2$  durch trockenes  $\text{CO}_2$ . Im Rohr hat sich unter starker Volumenzunahme das  $\text{CrCl}_3$  in glänzenden, violetten Blättchen gebildet. Um eine Verstopfung durch die starke Volumenzunahme zu vermeiden, ist es zweckmäßig, das Chrommetall bei der Beschickung des Rohres auf eine möglichst weite Strecke zu verteilen.

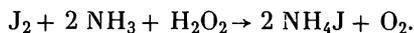
**$\text{FeCl}_3$  Eisen(III)-chlorid, wasserfrei**



In der beim  $\text{CrCl}_3$  verwendeten Apparatur wird 0,3 bis 0,5 mm starker Eisendraht in mehreren Knäulen eingebracht und in das äußere Ende des Reaktionsrohres ein lockerer Glaswollebausch eingeschoben. Man leitet einen lebhaften Chlorstrom durch die Apparatur und erhitzt, nachdem die Luft verdrängt ist, die Stelle des Rohres, wo der Eisendraht liegt, mit kleiner Flamme. Sobald der Draht aufglüht, wird der Brenner entfernt, wobei das Eisen ohne weitere Wärmezufuhr im  $\text{Cl}_2$ -Strom verbrennt. Das  $\text{FeCl}_3$  sublimiert in den zweiten Abschnitt des Rohres.

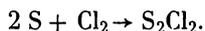
Metallisch glänzende, grünschwarze Blättchen, sehr hygroskopisch;  $F$ : 308 °C (in  $\text{Cl}_2$ -Atmosphäre).

**$\text{NH}_4\text{J}$  Ammoniumjodid**



100 g gepulvertes  $\text{J}_2$  werden mit 280 ml 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung (d. i. das Doppelte der theoretisch notwendigen Menge) und 600 ml 3%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$  (d. i. ein 33%iger Überschuß) versetzt. Das  $\text{J}_2$  löst sich unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung. Evtl. muß noch mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugegeben werden, bis das Reaktionsgemisch eine reingelbe Färbung angenommen hat. Die Lösung wird im Wasserbad eingedampft, wobei sich farblose, an feuchter Luft sehr leicht zerfließliche Kristalle bilden.

**$\text{S}_2\text{Cl}_2$  Dischwefeldichlorid**

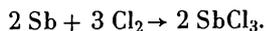


Ein Fraktionierkolben, der über einen LIEBIG-Kühler mit einer gekühlten Vorlage (Saugflasche) verbunden ist, wird zur Hälfte mit Schwefel gefüllt. Nach Verdrängung der Luft durch  $\text{Cl}_2$  wird der Fraktionierkolben vorsichtig bis etwas über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Das gebildete Dischwefeldichlorid destilliert zum großen Teil in die Vorlage in Form einer dunkelroten, öligen Flüssigkeit. Die Chlorierung wird unterbrochen, bevor der ganze Schwefel verbraucht worden ist.

Das Rohprodukt wird in einem Fraktionierkolben über Schwefel rektifiziert. Der Siedepunkt des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  beträgt bei 760 Torr 137 °C. Es ist eine schwere, gelbe Flüssigkeit von widerlichem Geruch, die die Schleimhäute angreift. Völlig rein erhält man Dischwefeldichlorid durch Destillation im Vakuum, wobei es mit

rein-gelber Farbe anfällt. Darstellung und Destillation dürfen nur unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen werden.

### $\text{SbCl}_3$ Antimontrichlorid



In das Glasrohr 3 (Bild E.5.) bringt man einige Stücke reines Antimon und leitet durch das Rohr 1 des Destillierkolbens einen trockenen  $\text{Cl}_2$ -Strom ein. Das Rohr 3 ruht dabei in schwach nach dem Kolben zu geneigter Lage auf einer mit Asbest belegten eisernen Rinne. Wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, hat man nur nötig, von Zeit zu Zeit nach Abnahme des nur locker sitzenden Stopfens frische Stücke Antimon einzuführen. Verstopfungen sind nicht zu befürchten, da das Trichlorid in dem nur 8 mm weiten Teil des Rohres 3 durch Aufnahme von

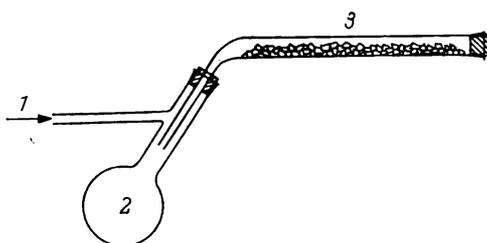


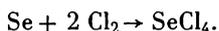
Bild E.5. Darstellung von  $\text{SbCl}_3$

1 Einleitungen von  $\text{Cl}_2$  durch das seitliche Ansatzrohr des Destillierkolbens, 2 Destillierkolben, 3 Glasrohr mit Antimonfüllung, Länge des geraden Teils etwa 60 cm; Durchmesser 1,5 cm, im verjüngten Teil 0,8 cm; Wandstärke 1,5 bis 2 mm

$\text{Cl}_2$  flüssig gehalten wird. Wenn sich in dem Kolben genügend Rohchlorid gesammelt hat, unterbricht man den  $\text{Cl}_2$ -Strom und gibt noch einige Stückchen Antimon in den Kolben. Man erwärmt und gibt zum Schluß noch etwas Antimonpulver zur Beseitigung der letzten Reste von  $\text{SbCl}_5$  zu. Anschließend wird das  $\text{SbCl}_3$  durch Destillation gereinigt.

Farblos; wenn sublimiert, lange, schöne, rhombische Kristalle.  $F$ :  $72,9^\circ\text{C}$ ;  $Kp$ :  $223,0^\circ\text{C}$ . Hygroskopisch; raucht an der Luft; stark ätzend. In wenig  $\text{H}_2\text{O}$  löslich. In viel  $\text{H}_2\text{O}$  Hydrolyse zu  $\text{SbOCl}$ .

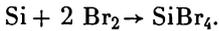
### $\text{SeCl}_4$ Selen(IV)-chlorid



Elementares Selen wird in einem längeren Glasrohr nach Verdrängung der Luft mit  $\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht. Zunächst erhitzt sich die Masse ziemlich stark unter völliger Absorption des Chlorgases, später wird von außen erhitzt. Das  $\text{SeCl}_4$  sublimiert in den längeren Teil des Rohres, das man nach Beendigung der Reaktion an der Stelle, wo sich das Tetrachlorid abzuscheiden beginnt, abschmelzen kann. Die dicken Krusten des Sublimates von  $\text{SeCl}_4$  können durch schwaches Beklopfen des Rohres nach Erwärmung mit der Flamme abgelöst werden.

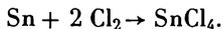
Die weiße, feste Kristallmasse des  $\text{SeCl}_4$  bildet beim Erhitzen durch weitgehende thermische Dissoziation in  $\text{SeCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$  gelbe Dämpfe.

**$\text{SiBr}_4$             Silicium(IV)-bromid**



Silicium wird im Quarzrohr einem  $\text{CO}_2$ -Strom ausgesetzt, der an  $\text{Br}_2$ -Dämpfen aus einer Waschflasche mit  $\text{Br}_2$  gesättigt ist. Das Silicium, das sich in einem Porzellanschiffchen befindet, wird auf Rotglut erhitzt. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt bei Verwendung von sog. amorphem Silicium  $650^\circ\text{C}$ ; die entstehenden  $\text{SiBr}_4$ -Dämpfe werden in einer Vorlage durch Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung kondensiert. Die  $\text{Br}_2$ -Zufuhr wird so geregelt, daß das sich in der Vorlage kondensierende  $\text{SiBr}_4$  nicht durch freies  $\text{Br}_2$  verunreinigt wird. Sofern doch noch überschüssiges  $\text{Br}_2$  vorhanden ist, wird es durch Destillieren entfernt, die letzten Spuren unter Zusatz von Kupferpulver. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert und die Fraktion vom Siedepunkt  $153^\circ\text{C}$  gesondert aufgefangen und im Präparatenglas eingeschmolzen.  $\text{SiBr}_4$  ist eine klare, farblose Flüssigkeit.

**$\text{SnCl}_4$             Zinn(IV)-chlorid**



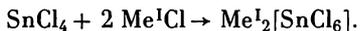
Ein 40 cm langes und 4 cm weites Reagenzglas wird zu einem Viertel mit Zinngranalien angefüllt. In das aufrecht stehende Rohr, das durch einen Stopfen mit Einleitungs- und Ableitungsrohr versehen ist, wird  $\text{Cl}_2$  zunächst bis auf den Boden eingeleitet, und zwar anfangs langsam, nach Bildung von etwas Zinntetrachlorid lebhafter, wobei das Einleitungsrohr mit fortschreitender Chlorierungsdauer immer so weit gehoben wird, daß es gerade in das flüssige  $\text{SnCl}_4$  eintaucht.

Das erhaltene Rohprodukt wird aus einem Fraktionierkolben über etwas Zinnfolie (Stanniol) zur Entfernung des überschüssigen  $\text{Cl}_2$  destilliert. Das Destillat muß ganz farblos sein, andernfalls muß die Zinnfolie längere Zeit mit dem  $\text{SnCl}_4$  in Berührung bleiben. *Kp*:  $114^\circ\text{C}$ .

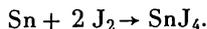
$\text{SnCl}_4$  hydrolysiert ebenfalls schon mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung weißer Nebel und muß daher zur längeren Aufbewahrung in Präparategläser eingeschmolzen werden.

**$[\text{NH}_4]_2[\text{SnCl}_6]$             Ammoniumhexachlorostannat**

**$\text{K}_2\text{SnCl}_6$             Kaliumhexachlorostannat**

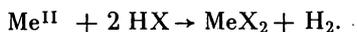


Zur Darstellung der Chlorostannate löst man reines wasserfreies  $\text{SnCl}_4$  in etwa der gleichen Gewichtsmenge  $\text{H}_2\text{O}$  und versetzt mit einem 50%igen Überschuß der gesättigten  $\text{Me}^1\text{Cl}$ -Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich weiße Kristalle von  $\text{Me}^1_2\text{SnCl}_6$  ab. Evtl. kann man die Lösung vorher noch etwas einengen. Zur Vervollständigung der Kristallabscheidung wird einige Zeit in Eis stehengelassen und dann in der Kälte abgesaugt. Man wäscht mit wenig eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nach und trocknet auf Ton im Exsikkator. Als Ausgangslösung kann auch eine konzentrierte, etwas salzsäurehaltige Lösung von  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  verwendet werden.

**SnJ<sub>4</sub>            Zinn(IV)-jodid**

In einem Rundkolben mit Schliffstopfen übergießt man ein Gewichtsteil Zinnpulver mit sechs Gewichtsteilen reinstem CS<sub>2</sub> und fügt unter kurzzeitigem Öffnen des Stopfens allmählich vier Gewichtsteile J<sub>2</sub> zu. Bei größeren Ansätzen muß während der Zugabe mit Eis gekühlt werden. Die gebildete braunrote Lösung wird anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß vom überschüssigem Zinn abgesaugt und im Wasserstrahlvakuum unter Fernhaltung von H<sub>2</sub>O-Dampf bis zur Trockne eingedunstet.

Orangerote, nadelförmige Kristalle, hygroskopisch; *F*: 143,5 °C, *K<sub>p</sub>*: 340 °C.

**5.1.2.    Umsetzung zwischen Elementen und Halogenwasserstoffen**

Me<sup>II</sup> = CdCl<sub>2</sub>, CoJ<sub>2</sub> (Präparat, S. 685), CrCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub> (Präparat, S. 686), SnCl<sub>2</sub>, SnBr<sub>2</sub>, SnJ<sub>2</sub> (Präparat, S. 686), ZnCl<sub>2</sub> (Präparat, S. 687), ZnBr<sub>2</sub>;

Me<sup>III</sup> = AlCl<sub>3</sub> (Präparat, S. 685);

Me<sup>IV</sup> = SiHCl<sub>3</sub> (Präparat, S. 686), SiHBr<sub>3</sub>.

**AlCl<sub>3</sub>            Aluminiumchlorid**

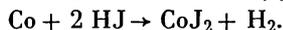
Reinigung des käuflichen AlCl<sub>3</sub>.

Käufliches AlCl<sub>3</sub>, das meist Eisen und infolge Hydrolyse etwas Sauerstoff enthält, wird mit ~ 10 Gew.-% Aluminiumspänen vermischt und in einen Sublimationskolben mit seitlichem Ansatz, durch den man während der Sublimation trockenes HCl leitet, eingebracht. Vom Sublimationskolben führt ein kurzes, weites, gebogenes Rohr zu einem zweiten Rundkolben, der als Vorlage dient. Das System wird durch ein Trockenrohr gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossen. Man sublimiert im mäßigen HCl-Strom aus dem Sublimationskolben in die Vorlage. Das Sublimat wird zur weiteren Reinigung aus der Vorlage, die nunmehr als Sublimationskolben dient, in N<sub>2</sub>-Atmosphäre sublimiert.

Farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln, sehr hygroskopisch; *F*: 193 °C, *K<sub>p</sub>*: 180 °C.

**AlCl<sub>3</sub> · SO<sub>2</sub>            Aluminiumchlorid-Schwefeldioxid**

In ein Bombenrohr bringt man reines, völlig eisenfreies AlCl<sub>3</sub> und kondensiert darauf unter Feuchtigkeitsausschluß einen Überschuß an SO<sub>2</sub>. Dann wird abgeschmolzen und das Rohr 30 Minuten auf etwa 50 °C erwärmt. Man kann hierauf durch Erhitzen der abgeschmolzenen Rohrspitze das überschüssige SO<sub>2</sub> abblasen lassen. Es hinterbleibt eine zähe, farblose Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Zusammensetzung AlCl<sub>3</sub> · SO<sub>2</sub>.

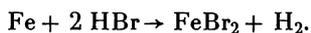
**α-CoJ<sub>2</sub>            Kobalt(II)-jodid**

Fein verteiltes Kobalt, aus Kobaltoxalat gewonnen, wird im HJ-Strom innerhalb von vier bis fünf Stunden zuerst auf 400 bis 500 °C gebracht. Dann wird das

gebildete Jodid durch Erhitzen auf 550 °C geschmolzen und im Hochvakuum erkalten gelassen.

Schwarze, graphitähnliche Masse. *F*: 515 bis 520 °C (im Hochvakuum), sehr hygroskopisch, läuft an der Luft schwarzgrün an.

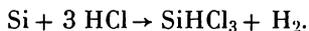
### **FeBr<sub>2</sub>** Eisen(II)-bromid



Reinstes, mit H<sub>2</sub> reduziertes Eisen, das sich in einem unglasierten Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohr befindet, wird in einem völlig trockenen mit HBr beladenen N<sub>2</sub>-Strom auf etwa 800 °C erhitzt, so daß das entstehende FeBr<sub>2</sub> sofort abdestilliert. Das Präparat wird unter Durchleiten von trockenem N<sub>2</sub> in gut verschließbare Gefäße abgefüllt; diese Operation wird erleichtert, wenn man in das Reaktionsrohr vom Ende her ein zweites Rohr dicht einsetzt, in welches das FeBr<sub>2</sub> hineinsublimieren kann.

Lichtgelbe bis dunkelbraune Kristalle; hygroskopisch. *F*: 684 °C.

### **SiHCl<sub>3</sub>** Trichlorsilan



Ein Schiffchen aus Porzellan wird mit feinpulverisiertem und durch Auskochen mit Salzsäure und verdünnter Flußsäure gereinigtem Siliciumpulver, dem man noch etwa 10% CuCl<sub>2</sub> beigemischt hat, gefüllt und in ein Glasrohr aus Jenaer Glas gegeben, das auf der einen Seite mit Vorstoß und Kühler, auf der anderen mit einem Gaszuleitungsrohr versehen ist. Das Ende des Kühlers soll bis in die Mitte der Vorlage reichen. Die Apparatur wird erst sorgfältig ausgeheizt. HCl wird aus NaCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Salzsäurezusatz hergestellt, da es absolut trocken sein muß. Der Ofen um das Rohr mit Schiffchen wird auf 300 °C erhitzt, und ein langsamer HCl-Strom durchgeleitet. Die Vorlage wird mit Aceton-Trockeneis gekühlt. Man destilliert anschließend das Rohprodukt direkt aus der Vorlage. Zuerst entweicht gelöstes HCl. Das SiHCl<sub>3</sub> geht bei 36,5 °C über. Durch sorgfältiges Fraktionieren des Vorlaufs kann auch noch SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnen werden. Die Ausbeute an SiHCl<sub>3</sub> ist etwa 50%. Um die Ausbeute an SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu erhöhen, wird empfohlen, dem HCl Wasserstoff im Verhältnis H<sub>2</sub>:HCl = 4:1 beizumischen.

Wasserhelle, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeiten. Sehr flüchtig; werden von H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Rauchen an der Luft. SiHCl<sub>3</sub>: synonym Silicochloroform. *F*: -134 °C; *Kp*: 35,5 °C.

### **SnJ<sub>2</sub>** Zinn(II)-jodid



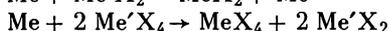
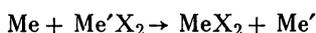
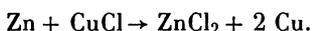
Reines Sn wird in einem Schliffkolben mit überschüssiger konz. Jodwasserstoffsäure übergossen. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers erhitzt man längere Zeit zum Sieden, bis das Metall in Lösung gegangen ist und rote Kristalle von SnJ<sub>2</sub> sich abzuscheiden beginnen. Das nach dem Abkühlen in größerer Menge ausgefallene Produkt wird durch eine Glasfrittennutsche abgesaugt und zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Zum Schluß trocknet man im Vakuumexsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

Rote, kristalline Substanz; in 100 ml Wasser von 19,8 °C lösen sich 0,96 g SnJ<sub>2</sub>.

**ZnCl<sub>2</sub>            Zinkchlorid**

Zur Herstellung von reinstem wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> wird Zink im Quarzschiffchen in einem schwerschmelzbaren Glasrohr mit trockenem HCl bei etwa 700 °C chloriert. Bei dieser Temperatur verläuft die Bildung und Sublimation des ZnCl<sub>2</sub> mit hinreichender Geschwindigkeit. Das sublimierte Chlorid sammelt sich in dem kalt gehaltenen Teil der Reaktionsapparatur. Eine Steigerung der Temperatur über 700 °C ist zu vermeiden, da sonst mit dem Chlorid merkliche Mengen von Metall überdestillieren, was an der eintretenden Verfärbung des farblosen Sublimats zu erkennen ist. Gegebenenfalls muß ein zweites Mal im HCl-Strom sublimiert werden.

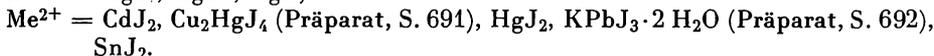
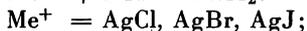
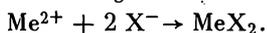
Farblose, sehr hygroskopische Kriställchen; *F*: 313 °C, *Kp*: 732 °C.

**5.1.3.    Reaktionen zwischen Elementverbindungen und Halogeniden****ZnCl<sub>2</sub>            Zinkchlorid**

Man elektrolysiert bei Zimmertemperatur eine 6,70%ige Lösung von CuCl in reinem, trockenem Acetonitril (mehrfach über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliert) mit einer Platin-katode und einer Zinkanode bei einer Klemmenspannung von 12 Volt. Die Elektrolyse wird unter völlig trockenem N<sub>2</sub> durchgeführt. Sie ist beendet, wenn sich auf dem katodisch abgeschiedenen Kupfer ein grauer Anflug von Zink zeigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft, anschließend das Acetonitril-solvat des ZnCl<sub>2</sub> durch vorsichtiges Erhitzen in das solvatfreie Salz übergeführt.

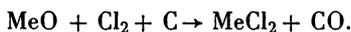
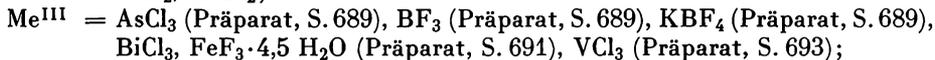
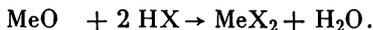
Nach diesem Verfahren lassen sich bei Verwendung der entsprechenden Kupfer-salze auch ZnBr<sub>2</sub> und ZnJ<sub>2</sub> sowie mit Cadmiumanoden CdBr<sub>2</sub> und CdJ<sub>2</sub> dar-stellen.

Farblose, sehr hygroskopische Kristalle; *F*: 313 °C, *Kp*: 732 °C.

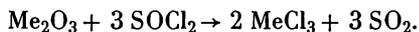
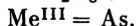
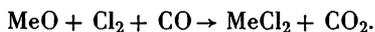
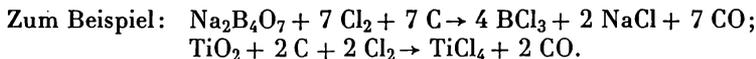
**5.1.4.    Reaktionen von Verbindungen mit Halogenen oder Halogen-  
verbindungen****1. Fällungsreaktionen****2. Oxide**

Die direkte Umsetzung von Oxiden mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren kann nur bei einigen schwerlöslichen Fluoriden als Darstellungsmethode verwendet werden, da die meisten Halogenide hydrolysieren und sich nicht unzersetzt

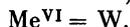
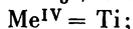
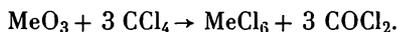
entwässern lassen. Vielfach geht man hierbei von den leichter zersetzlichen Carbonaten aus.



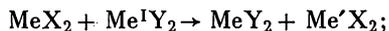
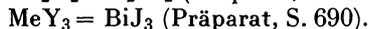
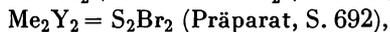
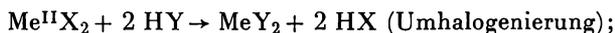
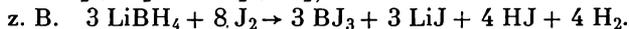
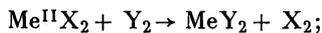
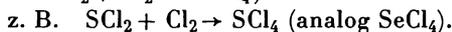
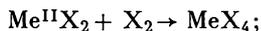
Diese Reaktion wird angewendet, wenn das entstehende Chlorid flüchtig ist und aus dem Reaktionsbereich der festen Stoffe entfernt werden kann.



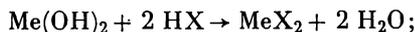
Mit Thionylchlorid als Chlorierungsmittel lassen sich nicht immer reine Chloride erhalten, sondern teilweise nur Oxidchloride.



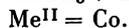
### 3. Halogenide



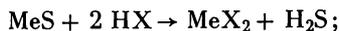
### 4. Hydroxide



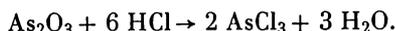
### 5. Carbonate, vgl. Oxide (2.)



## 6. Sulfide



$\text{Me}^{\text{III}} = \text{Sb}.$

**AsCl<sub>3</sub>            Arsen(III)-chlorid**

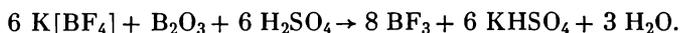
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird aus konz. HCl unter Durchleiten von HCl destilliert.

Farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, äußerst giftig. *F*: -16,2 °C, unterhalb dieser Temperatur farblose, perlmutterglänzende Kristalle, *K<sub>p</sub>*: 130,2 °C. Löslich in H<sub>2</sub>O und HCl. Löst Alkalijodide, Schwefel, Phosphor und Öle.

**K[BF<sub>4</sub>]            Kaliumfluoroborat**

In einer Platinschale, die mit Eis gekühlt ist, gibt man zu 25 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure 6,2 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> hinzu. Dann läßt man sechs Stunden bei Raumtemperatur stehen. Anschließend kühlt man wieder mit Eis und fügt 5 n KOH unter Rühren hinzu, bis die Farbe von Methylorange umschlägt. Gleichzeitig setzt sich K[BF<sub>4</sub>] kristallin ab. Man dekantiert die Mutterlauge, wäscht mit H<sub>2</sub>O unter Dekantieren aus und trocknet die Kristalle im Vakuum.

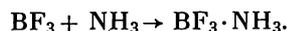
Weißes kristallines Salz, nicht hygroskopisch. *F*: 530 °C. Löslichkeit in 100 ml H<sub>2</sub>O bei 20 °C: 0,45, bei 100 °C: 6,3 g.

**BF<sub>3</sub>            Borfluorid**

In einem einseitig offenen, schräg gestellten Eisenrohr von 40 cm Länge und 3 cm Durchmesser erhitzt man langsam ein Gemisch von 80 g getrocknetem oder besser geschmolzenem K[BF<sub>4</sub>] mit 30 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf etwa 600 °C. Das Eisenrohr ist durch einen Flansch (Kupferring als Dichtung) verschlossen, durch dessen Bohrung ein etwa 10 mm weites Eisenrohr hindurchgeht. An dieses schließt sich ein Trockenrohr mit Glaswolle als Staubfilter an. Hinter dieses schaltet man als Kondensationsgefäß eine Gasfalle aus Glas oder Quarz, die in flüssigem O<sub>2</sub> steht. Den Abschluß bildet ein Trockenrohr mit frisch entwässertem KF. Das BF<sub>3</sub> kann anschließend zur Reinigung mehrfach fraktioniert destilliert werden.

Kondensieren als BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> (s. nachstehendes Präparat).

Farbloses, erstickend riechendes Gas, raucht an feuchter Luft; *F*: -128 °C, *K<sub>p</sub>*: -101 °C.

**BF<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>            Borfluorid-Ammoniak**

Ein 1-l-Dreihalskolben wird mit trockenem NH<sub>3</sub> ausgespült; dann wird ein langsamer NH<sub>3</sub>-Strom eingeleitet. Gleichzeitig läßt man durch ein zweites Einleitungsrohr eine etwa äquivalente Menge BF<sub>3</sub> einströmen. Bei einem BF<sub>3</sub>-Überschuß treten am Austrittsrohr des Reaktionskolbens weiße Nebel auf. Während

der Operation wird der Kolben mit Eis gekühlt. Das  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  setzt sich im Kolben als weißes Pulver ab.

Weißer kristalline Substanz,  $F$ : 163 °C.

### $\text{BBr}_3$ Borbromid



Man destilliert 26,7 g  $\text{AlBr}_3$  in den Reaktionskolben der in Bild E.6. gezeigten Apparatur und leitet unter Erwärmen des Kolbens  $\text{BF}_3$  ein. Nach einiger Zeit verfestigt sich der Kolbeninhalt. Im fortwährenden  $\text{BF}_3$ -Strom wird

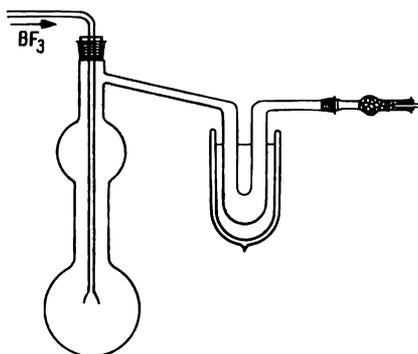


Bild E.6. Reaktionsgefäß für die Umsetzung von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{BF}_3$

weitererhitzt und das entstandene  $\text{BBr}_3$  in die auf  $-78$  °C gekühlte Vorlage überdestilliert. Das Destillat enthält noch etwas  $\text{Br}_2$ , das durch Ausschütteln mit Hg entfernt wird. Zur Reinigung wird das  $\text{BBr}_3$  noch destilliert.

Farblose Flüssigkeit, hydrolysiert leicht;  $F$ :  $-46$  °C,  $K_p$ : 90,8 °C.

### $\text{BiI}_3$ Wismuttrijodid



Eine Lösung von  $\text{BiCl}_3$  in Salzsäure wird mit konz. Jodwasserstoffsäure gefällt. Man filtriert auf einer Glassinternutsche und wäscht mit konz. Jodwasserstoffsäure chlorfrei. Die Kristalle werden im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Dabei wird am Ende bis dicht unter den  $F$  erwärmt und schließlich unter stärkerem Erhitzen sublimiert.

Dunkle, metallisch glänzende Kristalle.  $F$ : wenig über 400 °C.

### $\text{CuCl}_2$ Kupfer(II)-chlorid, wasserfrei



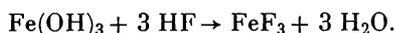
In den Lösungsmittelkolben eines Soxhlet-Apparates bringt man wasserfreie Essigsäure, der man etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt hat. Nachdem der Extraktionsteil des Geräts mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, leitet man in diesen Luft

ein und hält das Lösungsmittel beim Sieden. Nach ein bis zwei Stunden ist die Lösung an Kupferacetat gesättigt.

Die im SOXHLET-Apparat bereitete Lösung läßt man auf 35 °C abkühlen, dekantiert sie vom auskristallisierten Bodenkörper ab und fällt sie dann mit der berechneten Menge Acetylchlorid bei 40 bis 50 °C. Die Berechnung kann darauf gegründet werden, daß die Löslichkeit von Kupfer(II)-acetat in Eisessig bei 35 °C etwa 20 g/l beträgt. Der Niederschlag wird entweder mit heißem, wasserfreiem Eisessig oder mit kaltem Essigsäureanhydrid gewaschen. Anschließend wird die Waschflüssigkeit mit wasserfreiem Äther verdrängt. Man trocknet bei 120 °C.

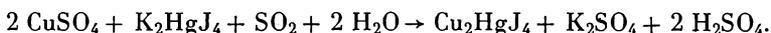
Gelbe, zerfließliche Masse; *F*: 630 °C, *K<sub>p</sub>*: 655 °C.

**FeF<sub>3</sub> · 4,5 H<sub>2</sub>O**                      Eisen(III)-fluorid



Aus einer FeCl<sub>3</sub>-Lösung wird mit NH<sub>3</sub> das Hydroxidgel gefällt und bis zur Chloridfreiheit gewaschen. In einer Platinschale wird es mit überschüssiger 40%iger Flußsäure behandelt, die Lösung wird auf dem Wasserbad konzentriert. Beim Erkalten kristallisiert ein rosafarbenes Salz aus, das durch Pressen auf Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, mit kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

**Cu<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>**                      Kupfer(I)-tetrajodomercurat(II)



4,5 g HgJ<sub>2</sub> werden mit 3,3 g KJ in 25 ml H<sub>2</sub>O gelöst. Man versetzt die filtrierte Lösung mit einer Lösung von 5 g CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in 15 ml H<sub>2</sub>O und leitet SO<sub>2</sub> ein. Es fällt ein hellroter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 100 °C getrocknet wird. Die Verbindung kann aus heißer Salzsäure umkristallisiert werden.

Beim Erwärmen auf 70 °C erfolgt reversibler Farbumschlag von rot in schokoladenbraun (Thermocolore).

**LaCl<sub>3</sub>**                      Lanthan(III)-chlorid



10 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden mit 20 g reinem NH<sub>4</sub>Cl im Mörser fein zerrieben und gemischt. Das Gemisch wird in einer Porzellanschale auf der Bunsenflamme vorsichtig unter dauerndem Rühren erhitzt. Nach einigen Stunden kann die Umsetzung zum Chlorid an der völligen Löslichkeit des Reaktionsproduktes in H<sub>2</sub>O erkannt werden. Zur Entfernung des überschüssigen NH<sub>4</sub>Cl wird das Reaktionsgemisch in ein ungefähr 30 cm langes, einseitig verschlossenes Glasrohr eingetragen. Unter Evakuieren wird in einem elektrischen Röhrenofen langsam auf 300 °C erhitzt, so daß sich das NH<sub>4</sub>Cl in dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Schliffrohres kondensiert. Diese thermische Behandlung muß mehrere Stunden erfolgen, wonach man das nun reine und bei vorsichtigem Arbeiten oxidchloridfreie LaCl<sub>3</sub> im Vakuum erkalten läßt.

Weißes, sehr hygroskopisches Pulver.

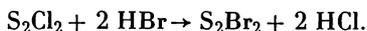
**KPbJ<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O      Kaliumjodoplumbat(II)**

Zur Darstellung werden 4 g Pb[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in 15 ml warmem dest. H<sub>2</sub>O gelöst und unter Rühren mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 15 g KJ in 15 ml dest. H<sub>2</sub>O versetzt. Zunächst scheidet sich gelbes PbJ<sub>2</sub> ab, das beim Erkalten allmählich in blaßgelbes KPbJ<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O übergeht. Bei erneutem Erhitzen tritt infolge starker Sekundärdissoziation des Komplexes wieder die gelbe Farbe von PbJ<sub>2</sub> auf. Das Salz wird auf einer Glasfrittennutsche scharf abgesaugt und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier oder auf einem Tonteller getrocknet.

KPbJ<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O bildet blaßgelbe, nadelförmige Kristalle; luftbeständig.

Die wasserfreie Verbindung kann aus dem Dihydrat entweder durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure oder durch Auflösen in 15 bis 20 ml Aceton und anschließendes Fällen mit dem doppelten Volumen Äther als weißes Pulver erhalten werden.

KPbJ<sub>3</sub> wasserfrei dient als empfindliches Reagens auf Feuchtigkeit, da es mit H<sub>2</sub>O nicht unter Rückbildung des Hydrates, sondern unter PbJ<sub>2</sub>-Abscheidung (Gelbfärbung) reagiert.

**S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>      Dischwefeldibromid**

Die Umsetzung findet in der in Bild E.7. dargestellten Apparatur statt. Durch Auftropfen von Br<sub>2</sub> auf Tetralin erzeugt man HBr (s. Präparat, S. 677), das zur Entfernung von Spuren elementaren Broms durch eine Waschflasche mit Tetralin

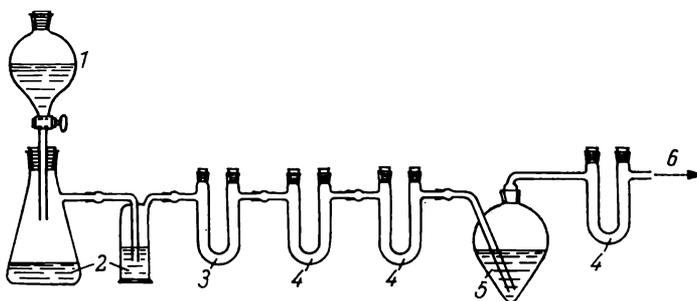


Bild E.7. Darstellung von Dischwefeldibromid

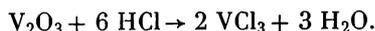
1 Tropftrichter mit Br<sub>2</sub>, 2 Tetralin, 3 U-Rohr mit rotem Phosphor, 4 CaCl<sub>2</sub>-Rohre, 5 Zweihalskolben mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 Gasableitung in den Abzug

und durch ein U-Rohr mit Tonscherben und feuchtem rotem Phosphor, dann zum Trocknen durch zwei CaCl<sub>2</sub>-Rohre geleitet wird. Dieses vorbehandelte Gas wird bei Zimmertemperatur in einem 250-ml-Zweihalskolben in ungefähr 30 g S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (s. Präparat, S. 682) so eingeleitet, daß der Kolbeninhalt gut durchmischt wird. Die unter geringer Erwärmung stattfindende Umsetzung kann man an der allmählichen Dunkelrotfärbung des Öles verfolgen; sie ist nach ein bis zwei Stunden beendet, was durch qualitative Prüfung des Produktes auf Chlor nach-

gewiesen wird. Während der Reaktion wird der Überschuß an HBr und das entstandene HCl durch ein CaCl<sub>2</sub>-Rohr in den Abzugskamin geleitet.

Dunkelrote, ölige, die Glaswandungen nicht benetzende Flüssigkeit. *F*: -46 °C; dissoziiert beim Erhitzen in die Elemente und ist deshalb nur im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> zersetzt sich mit H<sub>2</sub>O zu HBr, SO<sub>2</sub> und S. Löslich in CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

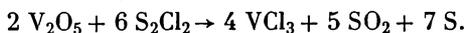
### VCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O      Vanadin(III)-chlorid



Es werden 7,5 g V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das durch Reduktion von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit H<sub>2</sub> dargestellt wurde, durch mehrstündiges Kochen in 200 ml konz. HCl aufgelöst. Man engt diese Lösung auf 50 ml ein, kühlt sie auf -10 bis -20 °C und sättigt sie mit HCl-Gas. Es fällt grünes VCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O aus, das auf einer Glasfritte abgesaugt, nochmals in wenig H<sub>2</sub>O gelöst und unter Kühlung erneut mit HCl ausgefällt wird.

Grüne, hygroskopische Kristalle.

### VCl<sub>3</sub>      Vanadin(III)-chlorid, wasserfrei



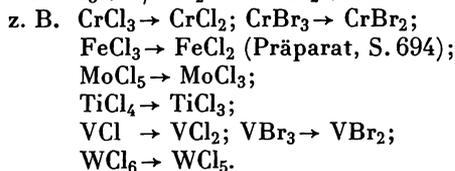
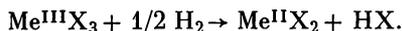
18 g feinpulvriges, reines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden mit 40 ml S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (s. Präparat, S. 682) unter Feuchtigkeitsausschluß acht Stunden lang in einem Kolben mit Rückflußkühler unter ständigem Rühren bei der Siedetemperatur von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhitzt. Man gießt das überschüssige S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit darin gelöstem Schwefel ab und wäscht das gebildete VCl<sub>3</sub> mit trockenem CS<sub>2</sub> aus. Anhaftende flüchtige Stoffe werden durch Evakuieren und Erwärmen auf 120 bis 150 °C oder durch mehrstündiges Extrahieren mit CS<sub>2</sub> im SOXHLET-Apparat entfernt. Der restliche Schwefelgehalt des erhaltenen, feinkristallinen VCl<sub>3</sub> beträgt nach guter Reinigung etwa 0,2%.

Violett, kristallin, sehr hygroskopisch.

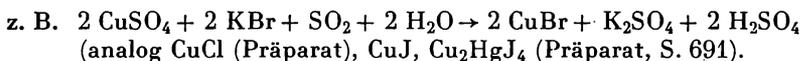
## 5.1.5. Darstellung von Halogeniden

### 5.1.5.1. Niedere Oxydationsstufe

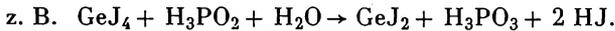
#### 1. Reduktion mit Wasserstoff



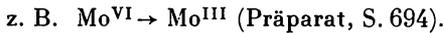
#### 2. Reduktion mit Schwefeldioxid



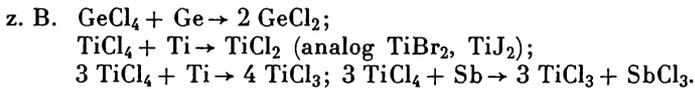
## 3. Reduktion mit unterphosphoriger Säure



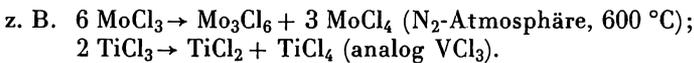
## 4. Elektrolytische Reduktion



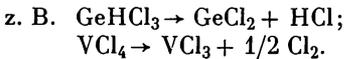
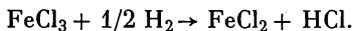
## 5. Umsetzungen mit Metallen



## 6. Disproportionierung



## 7. Zersetzungsreaktionen

**FeCl<sub>2</sub> Eisen(II)-chlorid, wasserfrei**

Man stellt sich zunächst wasserfreies FeCl<sub>3</sub> aus Fe und Cl<sub>2</sub> her (s. S. 682), verdrängt das Cl<sub>2</sub> durch einen scharf getrockneten N<sub>2</sub>-Strom und leitet unmittelbar anschließend reines, völlig trockenes H<sub>2</sub> hindurch. Die Reduktion geht bei 300 bis 350 °C rasch vonstatten; es empfiehlt sich, unter Benutzung eines genügend langen elektrischen Ofens langsam entgegen dem H<sub>2</sub>-Strom fortschreitend zu erhitzen. Unterhalb 300 °C sublimiert FeCl<sub>3</sub> im H<sub>2</sub>-Strom teilweise unzersetzt, oberhalb 350 °C tritt leicht die Reduktion zu Eisen ein.

Weißes, hygroskopisches Pulver, das im HCl-Strom bei etwa 700 °C umsublimiert werden kann. *F*: 674 °C; *K<sub>p</sub>*: 1023 °C.

**K<sub>3</sub>[MoCl<sub>6</sub>] Kalium-hexachloro-molybdat(III)**

Eine Lösung von 20 g H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 150 ml konz. Salzsäure und 50 ml dest. H<sub>2</sub>O wird mehrere Stunden unter Kühlung mit H<sub>2</sub>O und Einleiten von CO<sub>2</sub> mit etwa 1 bis 2 A/dm<sup>2</sup> zur roten, dreiwertigen Stufe reduziert.

Als Katodenmaterial lassen sich Pt-Blech, Hg oder amalgamiertes Pb verwenden. Eine Kohleanode taucht in 15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Salzsäure, die von der Katodenflüssigkeit durch eine Tonzelle getrennt ist.

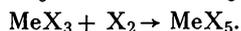
Die reduzierte Lösung wird auf freier Flamme möglichst schnell auf etwa 90 ml eingedampft, mit HCl-Gas gesättigt und mit einer 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen luftfreien Lösung von 15 bis 20 g KCl in dest. H<sub>2</sub>O versetzt. Dann wird bei 70 °C unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallausscheidung eingeeengt, filtriert und unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt. Die abgesaugten Kristalle werden

mit konz. HCl, mit alkoholischer HCl, schließlich mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ziegelrote Kristalle, leicht löslich in H<sub>2</sub>O.

### 5.1.5.2. Höhere Oxydationsstufe

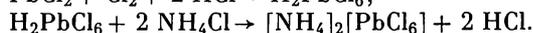
*Oxydation mit Halogenen*



z. B.  $\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_4$  (Präparat, S. 695);

$\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{Cl}_5$  (Präparat, S. 695).

### $[\text{NH}_4]_2[\text{PbCl}_6]$ Ammoniumhexachloroplumbat

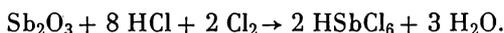


Man verreise 10 g PbCl<sub>2</sub> mit 20 ml konz. HCl in einer Reibschale und gieße die Suspension ab. Mit dem Rückstand wiederhole man die Operation mit jeweils 20 ml HCl, bis alles PbCl<sub>2</sub> sich in feinsten Verteilung in 200 ml HCl befindet. Man leite nun in die in einem ERLÉNMEYER-Kolben oder einer großen Waschflasche befindliche Aufschlämmung so lange langsam Cl<sub>2</sub> unter öfterem Umschütteln ein, bis eine klare Lösung entstanden und die Suspension verschwunden ist. Die Temperatur soll etwa 10 bis 15 °C betragen, was man durch Eiskühlung leicht erreicht. Nach fünf Stunden wird sich meist alles gelöst haben. Ist das nicht der Fall, so filtriert man durch Glaswolle oder Glasfilter ab. Das Filtrat wird mit Eis gekühlt und mit einer ebenfalls in Eis gekühlten Lösung von 8 g NH<sub>4</sub>Cl in 80 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle von [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[PbCl<sub>6</sub>] aus. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag durch ein Glasfilter abgesaugt, mit eisgekühltem Alkohol gewaschen und bei 50 °C getrocknet.

Zitronengelbes, kristallines Pulver, zerfällt oberhalb 130 °C in Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>Cl; mit H<sub>2</sub>O Hydrolyse unter Abscheidung von PbO<sub>2</sub>; unverändert löslich in 20%iger HCl.

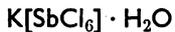
In ähnlicher Weise wird K<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub> dargestellt.

### HSbCl<sub>6</sub> · 4,5 H<sub>2</sub>O Hexachloroantjmonsäure



Man löst Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der doppelten Menge konz. HCl und leitet bis zur Sättigung Cl<sub>2</sub> ein. Wenn die Lösung grünlichgelb ist, wird auf dem Wasserbad etwas eingeeengt, HCl eingeleitet und dann in einer Schale über Nacht im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0 °C zur Kristallisation stehengelassen (möglichst impfen). Man nutsch die ausgeschiedenen Kristalle auf einer Glassinternutsche ab und wäscht mehrfach mit eiskalter konz. HCl. Aus Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten kann man durch Einengen noch weitere Kristallfraktionen gewinnen, nachdem erneut HCl-Gas eingeleitet wurde. Die erhaltenen Kristallfraktionen können noch mehrfach aus konz. Salzsäure umkristallisiert werden.

Grünliche, sehr hygroskopische Prismen; *F*: 44 °C.



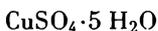
### Kaliumhexachloroantimonat

Fällt in grünlichen oktaedrischen Kristallen aus, wenn man zu der eingeeengten Lösung von  $\text{HSbCl}_6$  KCl zugibt, anstatt HCl einzuleiten.

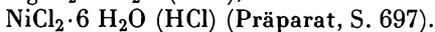
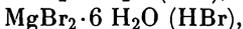
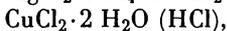
#### 5.1.6. Darstellung wasserfreier Metallhalogenide

Die Präparation wasserfreier Salze ist selten auf dem einfachen Wege der Erhitzung von Hydraten durchzuführen, weil sich der Wasserabspaltung häufig Hydrolysevorgänge überlagern. Es sind zahlreiche Methoden ausgearbeitet worden, um das Hydratwasser aus Salzen zu entfernen. (Daneben sind natürlich die Darstellungsverfahren zu beachten, bei denen direkt wasserfreie Verbindungen entstehen.)

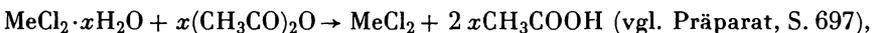
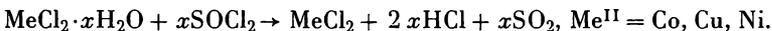
##### 1. Thermische Entwässerung von Salzhydraten



##### 2. Entwässerung im Halogenwasserstoffstrom

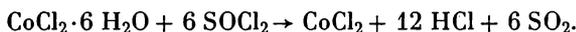


##### 3. Reaktion des Hydratwassers



Diese Reaktion ist nur oberhalb 200 °C ausführbar, weil die hydrolytische Spaltung des  $\text{CCl}_4$  erst bei höheren Temperaturen einsetzt.

### $\text{CoCl}_2$ Kobalt(II)-chlorid, wasserfrei



In ein Schliffkölbchen gibt man fein gepulvertes  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , übergießt es mit  $\text{SOCl}_2$  und erhitzt mehrere Stunden am Rückflußkühler. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  auf dem Wasserbad abdestilliert und das dem Reaktionsprodukt noch anhaftende  $\text{SOCl}_2$  durch wiederholtes Evakuieren des Kölbchens entfernt.

Farblose bis blaßblaue Blättchen;  $F$ : 735 °C,  $K_p$ : 1049 °C.

### $\text{MgCl}_2$ Magnesiumchlorid, wasserfrei



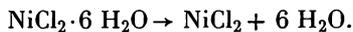
Äquimolekulare Mengen von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden aus wäßriger Lösung etwas oberhalb 50 °C zur Kristallisation gebracht. Nach dem Abtrennen der Mutterlauge bei dieser Temperatur wird das Salz nochmals umkristallisiert, etwas vorgetrocknet und noch heiß in ein Quarzschiffchen gefüllt, das in ein

Quarzrohr geschoben wird. Die Entwässerung im trockenen HCl-Strom erfolgt zunächst drei Stunden bei 100 °C (ein Schmelzen des kristallwasserhaltigen Salzes ist zu vermeiden), dann eine Stunde bei 250 °C und eine Stunde bei 400 °C. Schließlich wird das Produkt kurz geschmolzen und beim Abkühlen im CO<sub>2</sub>-Strom von HCl befreit. Ein so dargestelltes Präparat enthält 0,10% MgO und 0,05% SiO<sub>2</sub> und kann über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aufbewahrt werden. Für weniger hohe Ansprüche genügt es, von einem Gemisch von NH<sub>4</sub>Cl + MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O auszugehen.

Den HCl-Verbrauch kann man stark vermindern, wenn man den H<sub>2</sub>O-Gehalt des Hexahydrates bzw. auch den des Ammoniumcarnallits durch Erhitzen im Vakuum auf 200 °C bzw. durch Aufbewahren über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Exsikkator verringert. Die HCl-Trocknung kann dann gleich bei 200 °C begonnen werden.

Blättrig-kristallin; *F*: 712 °C.

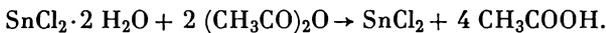
**NiCl<sub>2</sub>            Nickel(II)-chlorid, wasserfrei**



In einem Verbrennungsrohr wird NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O bei 150 °C getrocknet und das Reaktionsprodukt anschließend im HCl-Strom auf 400 °C erhitzt. Hat sich das gelbe NiCl<sub>2</sub> gebildet, so wird das Rohr an einem Ende abgeschmolzen und das Präparat im Ölpumpenvakuum bei einer Temperatur sublimiert, der das Rohr eben noch standhält. Zur Befreiung von HCl wird das NiCl<sub>2</sub> im Hochvakuum über KOH bei 160 °C getempert.

Hellgelbes Pulver; Sublp.: 993 °C.

**SnCl<sub>2</sub>            Zinn(II)-chlorid, wasserfrei**

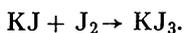


In einem 300-ml-Becherglas gibt man zu 102 g Essigsäureanhydrid (99- bis 100%ig) unter Rühren 113 g käufliches kristallisiertes SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. Die Entwässerung setzt augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung ein, so daß das (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O zeitweilig ins Sieden gerät (Abzug!); gleichzeitig scheidet sich das wasserfreie Salz in feinen, weißen Kristallen aus. Nach eineinhalb Stunden wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml trockenem Äther gewaschen und schließlich im Vakuum-exsikkator getrocknet.

Weiß, fettglänzende, kristalline Substanz; *F*: 247 °C, *Kp*: 606 °C.

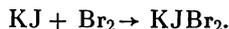
## 5.2. Polyhalogenide

**KJ<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O            Kaliumtrijodid**



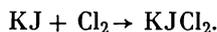
In eine heiß gesättigte Lösung von KJ wird die theoretisch notwendige Menge J<sub>2</sub> gegeben und die Mischung nach Auflösen des Jods auf 0 °C abgekühlt, worauf KJ<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O auskristallisiert.

Dunkelbraune, hygroskopische Prismen, die im geschlossenen Rohr bei 38 °C schmelzen und bei 225 °C Jod unter Zurücklassung von KJ abgeben.

**KJBr<sub>2</sub>**

Zu fein pulverisiertem und getrocknetem KJ wird die gleiche Gewichtsmenge Br<sub>2</sub> hinzugegeben und die Mischung in einer verschlossenen Flasche etwa drei Tage stehengelassen. Nach beendeter Umsetzung wird die Flasche ohne Stopfen in einem Exsikkator über J<sub>2</sub> (oder NaOH) vom überschüssigen Br<sub>2</sub> befreit.

Leuchtend rote Kristalle, die im geschlossenen Rohr bei 58 °C schmelzen und bei 180 °C das abspaltbare Halogen abgeben.

**KJCl<sub>2</sub>**

In eine sehr konzentrierte Lösung von KJ wird Cl<sub>2</sub> bis zur Wiederauflösung des zunächst ausgefallenen J<sub>2</sub> eingeleitet. Um die weitergehende Chlorierung zu KJCl<sub>4</sub> zu verhindern, wird fein gepulvertes KJ so lange eingetragen, bis das abermals ausgeschiedene J<sub>2</sub> — gegebenenfalls unter geringem Erwärmen — wieder gelöst ist. Beim Abkühlen tritt Kristallisation ein.

Lange, orangefarbene Kristalle, die an der Luft wenig stabil sind, im geschlossenen Rohr bei 60 °C zu erweichen beginnen und bei 215 °C das abspaltbare Halogen abgeben.

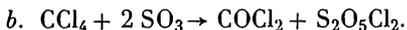
**5.3. Säurehalogenide, Oxid- und Hydroxidhalogenide**

Im allgemeinen handelt es sich bei der Darstellung der Oxidhalogenide um Reaktionen zwischen Oxiden und Chlorierungsmitteln, seltener sind direkte Anlagerungen von Halogenen an Oxide. Auch die Hydrolyse wird zur Darstellung von Oxid- und Hydroxidhalogeniden wenig genutzt, da auf diese Weise nur in Ausnahmefällen eindeutig zusammengesetzte Verbindungen erhalten werden.

Zur Darstellung der Chlorsiloxane bedient man sich einer Chlorierung des Siliciums in oxydierender Atmosphäre.

**COCl<sub>2</sub> Kohlenoxidchlorid, Phosgen**

Gleiche Volumina CO und Cl<sub>2</sub> werden über den Kohlekontakt der auf S. 700 beschriebenen Apparatur geleitet.



In einem Rundkolben von 300 ml werden 100 ml CCl<sub>4</sub> auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Auf dem Rundkolben ist ein Rückflußkühler aufgesetzt, durch den aus einem Tropftrichter die rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80% an freiem SO<sub>3</sub>) zugegeben werden kann. Das COCl<sub>2</sub> wird durch ein Ansatzrohr am oberen Ende des Rückflußkühlers in einer mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickten Gaswaschflasche von den mitgerissenen Dämpfen von SO<sub>3</sub> und Pyrosulfurylchlorid befreit und danach in einer Kondensationsvorlage, die durch eine Eis—Kochsalz-Mischung möglichst stark

gekühlt ist, verflüssigt. Falls die Waschflasche sich durch die Absorptionswärme des  $\text{SO}_3$  zu sehr erwärmt, muß sie durch Einstellen in kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  gekühlt werden. Nachdem man 120 ml an rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben hat und die Gasentwicklung allmählich nachläßt, wird der Rundkolben noch fünf Minuten auf freier Flamme zum Sieden erhitzt, um das gelöste  $\text{COCl}_2$  auszutreiben. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen  $\text{COCl}_2$  wird das verdichtete Gas durch Erwärmen auf Zimmertemperatur nochmals durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet und in einer Kältemischung erneut kondensiert.

Farbloses, giftiges Gas. Nur unter einem sehr gut ziehenden Abzug arbeiten!  
*F*:  $-128^\circ\text{C}$ , *K<sub>p</sub>*:  $7,5^\circ\text{C}$ .

### $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$          Cadmiumhydroxidchlorid



Eine 0,1 bis 1 M  $\text{CdCl}_2$ -Lösung wird mit 30% der äquivalenten Menge  $\text{NaOH}$  versetzt. Die Lösung muß dann einen pH-Wert von etwa 6,6 haben. Der gefällte Niederschlag ist ein instabiles basisches Chlorid, das über Zwischenstufen, wenn der Niederschlag mit seiner Mutterlauge in Berührung bleibt, im Verlauf weniger Tage in das stabile  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$  übergeht.

Farblose, längliche, hexagonale Prismen.

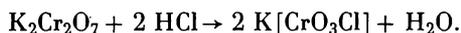
### $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$          Chromylchlorid



Eine gut getrocknete Mischung von 50 g  $\text{NaCl}$  und 80 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wird in einen Schliffkolben gegeben. Der Kolben ist über einen Kühler mit einem Schliffkölbchen, das ein Gasableitungsrohr besitzt, verbunden. Nun werden portionsweise 150 g rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugesetzt. Wenn die anfangs heftige Reaktion sich mäßigt, erwärmt man vorsichtig, bis kein  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mehr übergeht. Das Rohprodukt reinigt man durch nochmalige Destillation aus einer getrockneten Schliffapparatur, wobei man das reine  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  gleich in getrockneten Glasampullen auffängt und einschmilzt.

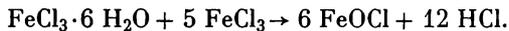
Tiefrote, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, in zugeschmolzenen Glasgefäßen im Dunkeln aufzubewahren. *K<sub>p</sub>*:  $117^\circ\text{C}$ , *F*:  $-96,5^\circ\text{C}$ . Mit brennbaren anorganischen und organischen Stoffen kann  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  explosionsartig reagieren. In anorganischen Säurechloriden und organischen Flüssigkeiten, wie  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ist es löslich.

### $\text{K}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$          Kaliumchlorochromat



50 g feingepulvertes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden unter Erwärmen auf  $70^\circ\text{C}$  in einer Mischung von 65 ml konz.  $\text{HCl}$  und 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Man filtriert durch einen Heißwassertrichter. Nach ein bis zwei Tagen werden die gebildeten Kristalle abgesaugt, aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuumexsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

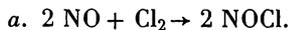
Orangefarbige, glänzende Kristallnadeln.

**FeOCl Eisen(III)-oxidchlorid**

Man verschmilzt 10 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit 35 g sublimiertem  $\text{FeCl}_3$  auf dem Wasserbad in einem Kurzhalsrundkolben aus Jenaer Geräteglas, läßt erstarren und gibt weitere 15 g  $\text{FeCl}_3$  hinzu. Die angegebene Umsetzung tritt ein, wenn man die Masse auf 250 bis höchstens 300 °C erhitzt. Am besten taucht man den offenen Kolben in ein auf 250 °C gehaltenes Ölbad ziemlich tief ein, so daß sich am Hals keine Feuchtigkeit kondensiert. Nach 60 bis 80 Minuten ist die Reaktion beendet, wie am Aufhören der HCl-Entwicklung zu erkennen ist.

Die Masse, die sich in einen festen, roten Kuchen verwandelt hat, wird nach dem Erkalten pulverisiert, kurze Zeit mit viel kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , dann mit Aceton gewaschen, um sie von überschüssigem  $\text{FeCl}_3$  zu befreien, und schließlich im Vakuum getrocknet.

Rostfarbenes, aus kleinen roten Nadeln bestehendes Pulver. Es ist frei von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wenn von sublimiertem  $\text{FeCl}_3$  ausgegangen und keine höhere Temperatur angewandt wurde. Oberhalb 300 °C Disproportionierung in Oxid und Chlorid.

**NOCl Nitrosylchlorid**

Zur Synthese des Nitrosylchlorids werden NO und  $\text{Cl}_2$  in vollkommen trockenem reinem Zustand in einem T-förmigen Rohr gemischt und hierauf in ein längeres mit gekörnter Aktivkohle gefülltes Glasrohr geleitet (Bild E.8.). Die Kohle wird

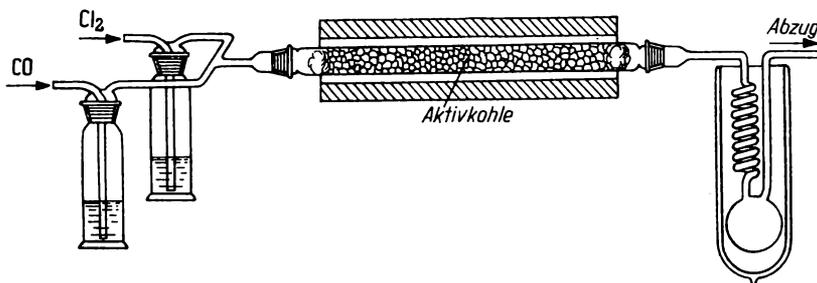
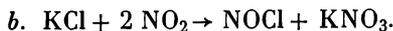


Bild E.8. Apparat zur katalytischen Synthese von NOCl bzw.  $\text{COCl}_2$

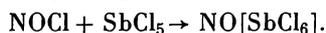
vorher im Stickstoffstrom durch Erhitzen vom adsorbierten  $\text{H}_2\text{O}$  vollkommen befreit und im Vakuum erkalten gelassen. Das Glasrohr wird entweder durch einen Wassermantel oder durch einen entsprechend regulierbaren Ofen auf eine Temperatur von 40 bis 50 °C gebracht, höhere oder tiefere Temperaturen verschlechtern weitgehend die Ausbeute. Das Einleiten der beiden Gase erfolgt in langsamem Strome, das gebildete Nitrosylchlorid wird in einem durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten U-Rohr oder ähnlichem Kondensationsgefäß verflüssigt. Bei der Verflüssigung mit Eis-Kochsalz werden die Verunreinigungen wie Luft, Kohlendioxid oder die evtl. nicht in Reaktion getretenen Ausgangsgase nicht mitkondensiert.



Man leitet  $\text{NO}_2$  von unten durch eine vertikal gestellte 60 cm lange und 2 cm weite Röhre, in welcher sich angefeuchtetes  $\text{KCl}$  (etwa 2,4%  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltend) befindet. Es werden in etwa drei Stunden etwa 20 ml flüssiges  $\text{NO}_2$  durchgeleitet. Der Ablauf der Reaktion in der Röhre läßt sich an einer scharfen Trennungsfläche verfolgen. Bei richtig geleiteter Reaktion enthält das austretende Gas niemals  $\text{NO}_2$ , wenn man darauf achtet, daß die Reaktionszone nicht das obere Ende der Röhre erreicht.

Gelbrotes Gas, das auch Hahnfett angreift;  $F$ :  $-60^\circ\text{C}$ ,  $Kp$ :  $-6,5^\circ\text{C}$ . Vorsicht, flüssiges  $\text{NOCl}$  führt zu starken Hautverätzungen!

#### $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ Nitrosylhexachloroantimonat



33 g  $\text{NOCl}$  werden in trockenem  $\text{CCl}_4$  gelöst, in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und unter sorgsamem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 91 g  $\text{SbCl}_5$  in wenig  $\text{CCl}_4$  zugetropft. Das ausgefallene Nitrosylchloroantimonat wird abgenutscht, mit wenig  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

Gelbe Kristalle, im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $150^\circ\text{C}$  sublimierbar;  $F$ :  $170^\circ\text{C}$  (im geschlossenen Rohr), feuchtigkeitsempfindlich.

#### $\text{SOCl}_2$ Thionylchlorid und $\text{POCl}_3$ , Phosphoroxidtrichlorid



In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen ist, leitet man trockenes  $\text{SO}_2$  in 25 g  $\text{PCl}_5$ . Wenn alles  $\text{PCl}_5$  gelöst ist, werden die Reaktionsprodukte durch mehrmalige fraktionierte Destillation getrennt. Man fängt folgende Fraktionen auf:

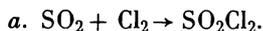
1. bis  $82^\circ\text{C}$ :  $\text{SOCl}_2$ ,
2. bis  $92^\circ\text{C}$ :  $\text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$ ,
3. bis  $105^\circ\text{C}$ :  $\text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$ ,
4. bis  $115^\circ\text{C}$ :  $\text{POCl}_3$ .

Die Fraktionen 2 und 3 werden erneut in vier Fraktionen zerlegt und die getrennten Destillate zu 1 bzw. 4 gegeben. Auf diese Weise werden die Fraktionen 2 und 3 aufgearbeitet. Schließlich werden die Fraktionen 1 ( $Kp$ :  $76$  bis  $79^\circ\text{C}$ ) und 4 ( $Kp$ :  $106$  bis  $109^\circ\text{C}$ ) nochmals destilliert.

$\text{SOCl}_2$   $F$ :  $-104,5^\circ\text{C}$ ,  $Kp$ :  $77^\circ\text{C}$ ; farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von  $\text{SO}_2$ -ähnlichem Geruch;

$\text{POCl}_3$   $F$ :  $1,72^\circ\text{C}$ ,  $Kp$ :  $108,7^\circ\text{C}$ ; farblose, stark lichtbrechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit.

#### $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ Sulfurylchlorid



Als Reaktionsgefäß dient ein Kugelhühler, dessen kugelförmige Erweiterungen mit trockener Aktivkohle locker gefüllt werden. Glaswollepfropfen verhindern

das Hinunterfallen der Kohle. Der Kühler wird auf einer Saugflasche befestigt, deren Ansatzstutzen mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen ist. Die beiden Gase  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet und in einem T-Stück oberhalb des Kugelkühlers vereinigt. Nachdem das Kühlwasser angestellt ist, werden die Gase in einem lebhaften Strom in den Rückflußkühler geleitet. Unter starker Reaktion bildet sich  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , das nach Sättigung der Aktivkohle in die Saugflasche tropft.

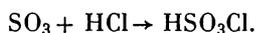
Zur Reinigung wird überschüssiges  $\text{Cl}_2$  durch Schütteln mit  $\text{Hg}$  entfernt. Dann wird destilliert und die Fraktion zwischen  $68$  und  $70^\circ\text{C}$  aufgefangen.



150 g Chlorsulfonsäure werden mit 1 g  $\text{Hg}$  oder 1,5 g  $\text{HgSO}_4$  am Rückfluß ein-einhalb bis drei Stunden gekocht, wobei die Temperatur im Rückflußkühler  $70^\circ\text{C}$  betragen soll. Die Dämpfe von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  werden in einem absteigenden Kühler kondensiert.

Farblose Flüssigkeit, raucht etwas an der Luft und hydrolysiert zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$ ;  $F: -54,1^\circ\text{C}$ ;  $Kp: 69,2^\circ\text{C}$ .

### $\text{HSO}_3\text{Cl}$ Chlorsulfonsäure



In einem mit Thermometer und absteigendem Kühler versehenen, gut getrockneten Rundkolben wird möglichst stark  $\text{SO}_3$ -haltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt. Der Kühler ist mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen. Bei Zimmertemperatur wird durch ein bis auf den Kolbenboden reichendes Rohr so lange  $\text{HCl}$  eingeleitet, bis keine Absorption mehr stattfindet. Der Kolbeninhalt wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im  $\text{HCl}$ -Strom abdestilliert. Aus dem zwischen  $145$  und  $160^\circ\text{C}$  übergehenden Anteil fraktioniert man bei  $151$  bis  $152^\circ\text{C}$  die Chlorsulfonsäure.  $F: -80^\circ\text{C}$ ;  $Kp: 152^\circ\text{C}$ .

### $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ Pyrosulfurylchlorid

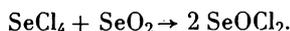


In einem 1-l-Glaskolben, der einen langen Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr trägt, übergießt man unter einem gut ziehenden Abzug ( $\text{COCl}_2$ -Entwicklung!) 300 g  $\text{SO}_3$  mit 572 g  $\text{CCl}_4$ . In der Kälte findet nur schwache Reaktion statt. Man erwärmt vorsichtig auf dem Sandbad, bis alles  $\text{SO}_3$  in Lösung gegangen ist und die gebildete braune Flüssigkeit kein  $\text{COCl}_2$  mehr entwickelt. Gewöhnlich ist die Umsetzung nach zwei Stunden beendet. Der Kolbeninhalt wird dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit langsam über eine Kolonne destilliert (Abzug!) und der zwischen  $135$  und  $160^\circ\text{C}$  übergehende Anteil weiter verarbeitet. Dieser besteht aus rohem, mit etwas  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  verunreinigtem  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ . Zur Reinigung versetzt man ihn unter Kühlung durch Eis-Kochsalz und kräftigem Umschwenken mit kleinen Eisstückchen, die  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  lebhaft unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung hydrolysieren, während  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  nicht merklich angegriffen wird. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, hört man mit dem Eintragen von Eis auf, läßt mehrere Stunden in der Kältemischung stehen und gießt die in zwei Schichten geteilte, kalte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter. Hier sammelt sich

$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  entweder als untere oder als obere Schicht an, da die Dichten der beiden Phasen sehr ähnlich sind. Durch Zusatz von etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  kann jedoch in jedem Fall eine Abscheidung unterhalb der wäßrigen Schicht erreicht werden. Das abgetrennte Produkt trocknet man mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und destilliert unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei normalem Druck. Der zwischen 150 und 153 °C übergegangene Anteil wird anschließend noch einmal bei vermindertem Druck fraktioniert.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; raucht schwach an feuchter Luft und trübt sich unter Abscheidung von Schwefelsäure.  $F$ : -37 °C,  $K_p$ : 152 bis 153 °C (unter geringer Zersetzung).

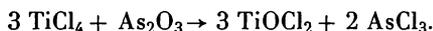
### $\text{SeOCl}_2$ Selenoxidchlorid



Selen wird in  $\text{CCl}_4$  aufgeschlämmt und  $\text{Cl}_2$  eingeleitet.  $\text{Cl}_2$  löst sich zunächst im  $\text{CCl}_4$ , führt dann aber in  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  über, das seinerseits wieder Selen gut löst, was zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich beiträgt. Bei weiterer Chlorierung bildet sich Selen(IV)-chlorid, das wenig löslich ist und sich darum als fester weißer Körper abscheidet. In diese Suspension von Selen(IV)-chlorid in  $\text{CCl}_4$  wird die berechnete Menge  $\text{SeO}_2$  gegeben. Das sich hierbei bildende  $\text{SeOCl}_2$  löst sich im  $\text{CCl}_4$ , von dem es durch Vakuumdestillation leicht getrennt werden kann.

Strohgelbe, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, hygroskopisch;  $F$ : 11 °C,  $K_p$ : 179 °C (unter geringer Zersetzung).

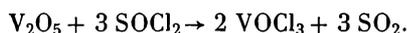
### $\text{TiOCl}_2$ Titan(IV)-oxidchlorid



$\text{As}_2\text{O}_3$  wird mit einem Überschuß von  $\text{TiCl}_4$  versetzt. Es erfolgt eine Reaktion mit starker Wärmeentwicklung, die vollständig verläuft, wenn verhindert wird, daß das feste Reaktionsprodukt zusammenbackt. Man erhält eine gelbliche Substanz, die man unter Feuchtigkeitsausschluß durch Absaugen und gründliches Waschen mit absolut trockenem  $\text{CCl}_4$  von überschüssigem  $\text{TiCl}_4$  und dem entstandenen  $\text{AsCl}_3$  befreit. Restliches  $\text{CCl}_4$  wird im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert. Das erhaltene Produkt enthält noch Spuren von Arsen.

Blaßgelbes Kristallpulver, hygroskopisch.

### $\text{VOCl}_3$ Vanadin(V)-oxidtrichlorid



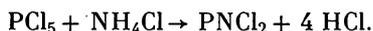
20 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  werden mit 24 ml  $\text{SOCl}_2$  (s. S. 701) in einem Schliffkolben am Rückflußkühler unter besonderem Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad sechs bis acht Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann direkt aus dem Schliffkolben unter Ersatz des Rückflußkühlers durch einen absteigenden Kühler abdestilliert. Man erhält, wenn ein Überschuß an  $\text{SOCl}_2$  vermieden wurde, sogleich reines  $\text{VOCl}_3$ .

Hellgelbe Flüssigkeit;  $F$ : -79,5 °C,  $K_p$ : 127 °C, wird von Luftfeuchtigkeit angegriffen.

## 5.4. Phosphornitridhalogenide (PNX<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

Die Phosphornitridhalogenide stellen die Säurehalogenide der Metaphosphimsäuren, [PN(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, dar.

### (PNCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Phosphornitridchlorid



52 g PCl<sub>5</sub> werden unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit mit 50 bis 100 g NH<sub>4</sub>Cl gut gemischt und in ein einseitig geschlossenes Glasrohr (Länge: 50 cm, Durchmesser: 5 cm) eingebracht. Dieses Gemisch wird noch mit einer 7 cm hohen NH<sub>4</sub>Cl-Schicht bedeckt. Das Rohr wird in senkrechter Stellung in ein Ölbad eingetaucht, wobei sich die NH<sub>4</sub>Cl-Schicht oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befinden soll. Das obere Ende des Rohres ist mit einer Waschflasche mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbunden, durch die das sich bildende HCl entweichen kann. Das Ölbad wird vier bis sechs Stunden auf 145 bis 160 °C erhitzt, das Ausbleiben der HCl-Entwicklung zeigt das Ende der Reaktion an.

Aus dem Reaktionsprodukt werden das Trimere, das teilweise in den kühleren Teil des Reaktionsrohres hineinsublimiert, und das Tetramere mit Petroläther von *K<sub>p</sub>* 50 bis 70 °C extrahiert, wobei die höheren Homologen ungelöst bleiben. Das Lösungsmittel wird verdampft und (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> vom (PNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> durch Vakuumdestillation (Ölbad von 140 °C) getrennt.

(PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> rhombisch, *F*: 114 °C, *K<sub>p</sub>*: 127 °C (13 Torr), 256 °C (760 Torr), in 100 g Äther lösen sich 46,4 g, in 100 g Benzol 55 g, in 100 g CCl<sub>4</sub> 38,9 g, in 100 g Petroläther 27,9 g des Trimeren.

(PNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> tetragonal, *F*: 123,5 °C, *K<sub>p</sub>*: 188 °C (13 Torr), 328,5 °C (760 Torr), in 100 g Äther lösen sich 12,4 g, in 100 g Benzol 21,42 g, in 100 g CCl<sub>4</sub> 16,6 g, in 100 g Petroläther 8,4 g des Tetrameren.

Die Phosphornitridchloride besitzen einen aromatischen Geruch, sie wirken schädigend auf die Atmungsorgane.

## 5.5. Sulfide

### 5.5.1. Elementarsynthese von Sulfiden

Zur Darstellung von Sulfiden geht man häufig von den Elementen aus. In der Tabelle E.8. sind die Reaktionsbedingungen der gebräuchlichsten Präparate nach dieser Methode zusammengestellt.

#### CdS Cadmiumsulfid, kristallin

3 g fein gepulvertes metallisches Cadmium oder elektrolytisch abgeschiedene Kristallfitter werden mit 15 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 8 g Schwefel im Porzellantiegel zum Schmelzen gebracht. Nach etwa zweistündiger Reaktion läßt man die Schmelze erkalten und laugt sie mit H<sub>2</sub>O aus. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine, scharf begrenzte, goldgelb glänzende, hexagonale Säulen oder Platten, von CdS.

Tabelle E.8.  
Elementarsynthese von Sulfiden.

Sulfid	Reaktionsgleichung	Reaktionsbedingungen
Ag <sub>2</sub> S	$2 \text{ Ag} + \text{ S} \rightarrow \text{ Ag}_2\text{ S}$	Überleiten von Schwefeldampf über Silber bei 250 °C im N <sub>2</sub> -Strom im Quarzrohr.
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2 \text{ Al} + 3 \text{ S} \rightarrow \text{ Al}_2\text{ S}_3$	Zündung eines Gemisches aus 3,4 g Aluminium u. 6 g Schwefelpulver im Tontiegel mit einem Magnesiumband.
CdS	$\text{ Cd} + \text{ S} \rightarrow \text{ CdS}$	s. Präparat, S. 704
CoS	$\text{ Co} + \text{ S} \rightarrow \text{ CoS}$	Feingepulvertes Gemisch äquivalenter Mengen Kobalt u. Schwefel im evakuierten, zugeschmolzenen Quarzrohr 2 bis 3 Tage bei 650 °C erhitzen.
Cu <sub>2</sub> S	$2 \text{ Cu} + \text{ S} \rightarrow \text{ Cu}_2\text{ S}$	Schmelzen von Kupfer u. Schwefel im Hochvakuum.
FeS	$\text{ Fe} + \text{ S} \rightarrow \text{ FeS}$	Stöchiometrisches Gemisch im Hochvakuum etwa 24 Stunden auf 1000 °C erhitzen.
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2 \text{ Ga} + 3 \text{ S} \rightarrow \text{ Ga}_2\text{ S}_3$	Überleiten von Schwefeldampf über erhitztes Gallium im einseitig geschlossenen Quarzrohr.
K <sub>2</sub> S Na <sub>2</sub> S	$2 \text{ K} + \text{ S} \rightarrow \text{ K}_2\text{ S}$ $2 \text{ Na} + \text{ S} \rightarrow \text{ Na}_2\text{ S}$	} Darst. in flüssigem NH <sub>3</sub> in spez. Hochvakuum-apparatur.
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2 \text{ Na} + 3 \text{ S} \rightarrow \text{ Na}_2\text{ S}_3$	
MoS <sub>2</sub>	$\text{ Mo} + 2 \text{ S} \rightarrow \text{ MoS}_2$	Erhitzen berechneter Mengen Molybdän und Schwefel im Eisenrohr.
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	$2 \text{ P} + 5 \text{ S} \rightarrow \text{ P}_2\text{ S}_5$	s. Präparat, S. 706
ReS <sub>2</sub>	$\text{ Re} + 2 \text{ S} \rightarrow \text{ ReS}_2$	18stündiges Erhitzen des Gemisches im abgeschmolzenen Quarzrohr auf 980 bis 1000 °C.
SnS	$\text{ Sn} + \text{ S} \rightarrow \text{ SnS}$	Zinn mit Schwefelüberschuß im einseitig verschlossenen Porzellanrohr auf ≈ 900 °C erhitzen.
Tl <sub>2</sub> S	$2 \text{ Tl} + \text{ S} \rightarrow \text{ Tl}_2\text{ S}$	Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen Thallium u. Schwefel in mit H <sub>2</sub> gefülltem Druckrohr.
WS <sub>2</sub>	$\text{ W} + 2 \text{ S} \rightarrow \text{ WS}_2$	24stündiges Erhitzen von berechneten Mengen Wolfram u. Schwefel unter N <sub>2</sub> im abgeschmolzenen Quarzrohr auf 800 °C.

Auch Nichtmetallsulfide lassen sich aus den Elementen synthetisieren. In Abhängigkeit von den zur Reaktion gebrachten Gewichtsverhältnissen entstehen dabei verschieden zusammengesetzte Verbindungen. Bei der Umsetzung von Schwefel mit Chlor z. B. kann man die Schwefelchloride  $S_2Cl_2$  (vgl. S. 682),  $SCl_2$  und  $SCl_4$  gewinnen.

Die Reaktion von Phosphor mit Schwefel führt je nach den umgesetzten Mengen der Elemente zu den definierten Phosphorsulfiden:  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$  und  $P_2S_5$ .

### $P_2S_5$ Phosphorpentasulfid

100 g trockener roter Phosphor werden mit 260 g Schwefel innig gemischt. Aus einem 1-l-Rundkolben wird mit  $CO_2$  die Luft verdrängt und ein Löffel des Phosphor-Schwefel-Gemisches eingefüllt. Mit einem Bunsenbrenner wird der Kolben vorsichtig erhitzt, bis eine Umsetzung erfolgt. Nun wird der Brenner entfernt und weiteres Gemisch portionsweise zugegeben, evtl. unter erneutem Erwärmen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Kolben und sammelt das graue, etwas hygroskopische Rohprodukt.

Zur Reinigung destilliert man das Präparat aus einer kleinen weithalsigen Retorte ohne Tubus, wobei man die zuerst übergehenden Anteile verwirft; die Hauptmenge fängt man in einem trockenen Kolben auf. Das hellgelbe, amorph erstarrte Destillat wird nach dem Zerschlagen des Kolbens von den Scherben befreit und in einer gut verschließbaren Flasche aufbewahrt.

Zur Sicherheit halte man Sand und eine Schale bereit, um bei einem Bruch der Glasgefäße sofort löschen zu können.

Hellgelb;  $F$ : 276 °C;  $Kp$ : 514 °C. In NaOH löst sich  $P_2S_5$  zu Natriumthiophosphaten.

### 5.5.2. Darstellung von Sulfiden durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff

Auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit der Schwermetallsulfide lassen sich diese am einfachsten durch Fällung aus Metallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff gewinnen. Bei dieser Methode erhält man sehr feinteilige, häufig sogar kolloidale Präparate, während die Umsetzung mit  $H_2S$  in der Gasphase vielfach zu kristallinen Sulfiden führt.

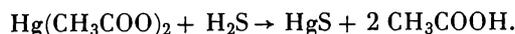
Die leicht löslichen Alkali- und Erdalkalimetallsulfide werden bei der Reaktion ihrer Hydroxide mit  $H_2S$  als Hydrate erhalten.

In der Tabelle E.9. sind die gebräuchlichsten Sulfid Darstellungen unter Verwendung von Schwefelwasserstoff zusammengefaßt.

### HgS Quecksilber(II)-sulfid, schwarz

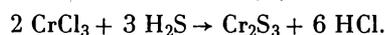


In eine 1 bis 2 N salzsaure Hg(II)-Lösung, die keine oxydierenden Stoffe enthalten darf, leitet man  $H_2S$  ein. Die vorübergehend auftretenden weißen bis bräunlichen Niederschläge reagieren mit weiterem  $H_2S$  zu schwarzem HgS, z. B.  $Hg_3S_2Cl_2 + H_2S \rightarrow 3 HgS + 2 HCl$ .

**HgS**            **Quecksilber(II)-sulfid, rot**

35 g  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  und 25 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  werden in 100 ml heißem Eisessig gelöst. In die heiße Lösung wird ein gleichmäßiger Strom von  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur vollständigen Fällung eingeleitet. Dann wird die Essigsäure langsam verdampft (Achtung  $\text{HCN}$ !), wobei der schwarze Niederschlag in die rote Form übergeht. Eisessig muß bis zum vollständigen Übergang zugegen sein, ein Überhitzen ist zu vermeiden. Bei dieser letzten Stufe wird die Paste dauernd gerührt. Wenn diese Vorsichtsmaßregel nicht beachtet wird, so erhält man ein mattrotes oder braunes Produkt. Wenn die Säure vollständig entfernt und das Präparat abgekühlt ist, wird nach Zugabe von 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  über einen BÜCHNER-Trichter filtriert. Man wäscht und trocknet dann zwischen dickem Filterpapier.

Das erforderliche  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  wird durch Auflösen von  $\text{HgO}$  in 50%igem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  im Wasserbad, Filtrieren und Abkühlen des Filtrats durch Einstellen in Eis gewonnen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt.

 **$\text{Cr}_2\text{S}_3$**             **Chrom(III)-sulfid**

Wasserfreies  $\text{CrCl}_3$  (s. S. 681) wird in einem Porzellanschiffchen im schwer schmelzbaren Glasrohr oder besser Quarzrohr auf Rotglut erhitzt, während man einen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom, den man in einem Trockenturm mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet hat, hinüberleitet. Man läßt nach zwei Stunden im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom erkalten und erhält das  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in schwarzen, graphitähnlichen, glänzenden Kristallen, die wahrscheinlich Pseudomorphosen von  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  nach  $\text{CrCl}_3$  darstellen.

 **$\text{NaHS} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**             **Natriumhydrogensulfid-dihydrat**

In einem 500-ml-ERLENMEYER-Kolben werden 50 g  $\text{NaOH}$  in 250 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Kolben mit einem Stopfen verschlossen, der ein bis fast auf den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und ein kurzes Rohr zur Ableitung des überschüssigen Gases in den Abzug enthält. Im lebhaften Strom wird  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur vollständigen Sättigung der Lösung eingeleitet und die gesättigte Lösung dann in einer Porzellanschale bis zum Kristallisationspunkt eingengt. Beim Abkühlen kristallisiert das Dihydrat des  $\text{NaHS}$  aus.

Weißes, sehr hygroskopisches feinkristallines Pulver. Färbt sich beim Erhitzen an trockener Luft gelb, bei höherer Temperatur orange. Es schmilzt bei etwa  $350^\circ\text{C}$  zu einer dunklen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , mäßig löslich in Äthylalkohol.

 **$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$**             **Natriumsulfid-enneahydrat**

Die für  $\text{NaHS}$  angegebene  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigte  $\text{NaOH}$  wird mit 50 g  $\text{NaOH}$  in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, nachdem man vorher das in der Lösung vorhandene überschüssige

Tabelle E.9.  
Darstellung von Sulfiden durch Reaktion mit  $H_2S$

Sulfid	Reaktionsgleichung	Reaktionsbedingungen
$As_2S_5$	$2 H_3AsO_4 + 5 H_2S \rightarrow As_2S_5 + 8 H_2O$	Fällung aus konz. HCl-saurer, wäßriger Lösung.
BaS CaS SrS	$MeCO_3 + H_2S \rightarrow MeS + H_2O + CO_2$	Erhitzen der Carbonate im $H_2S/H_2$ -Strom auf $\approx 900^\circ C$ .
CdS (kristallin) CdS	$Cd + H_2S \rightarrow CdS + H_2$ $CdSO_4 + H_2S \rightarrow CdS + H_2SO_4$	Aus $H_2S$ u. Cadmiumdampf bei $\approx 800^\circ C$ . Fällung aus $H_2SO_4$ -saurer, wäßriger Lösung.
CoS	$Co[NO_3]_2 + H_2S \rightarrow CoS + 2 HNO_3$	Fällung aus wäßriger $NH_3$ -halt. Lösung unter Luft-ausschluß (im $N_2$ oder $CO_2$ -Strom).
$Cr_2S_3$ (kristallin)	$2 CrCl_3 + 3 H_2S \rightarrow Cr_2S_3 + 6 HCl$	(vgl. Präparat, S. 707).
$GeS_2$	$GeO_2 + 2 H_2S \rightarrow GeS_2 + 2 H_2O$	Einleiten eines kräftigen $H_2S$ -Stromes in Lösung von $GeO_2$ in 6 N HCl.
$GeS$ (kristallin)	$GeO_2 + H_2S + H_2 \rightarrow GeS + 2 H_2O$	Überleiten eines Gemisches von $H_2S$ u. $H_2$ über er-hitztes $GeO_2$ u. Sublimation von $GeS$ .
HgS (schwarz) HgS (rot)	$HgCl_2 + H_2S \rightarrow HgS + 2 HCl$ $Hg(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow HgS + 2 CH_3COOH$	vgl. Präparate, S. 706, 707
$La_2S_3$ (u. a. Selten- erdmetall- sulfide)	$2 LaCl_3 + 3 H_2S \rightarrow La_2S_3 + 6 HCl$	Etwa 15stündiges Überleiten von reinem $H_2S$ über $LaCl_3$ bei 500 bis 700 °C u. anschließend einige Stunden bei 800 bis 1000 °C im $H_2S$ -Strom erhitzen.

MgS	$Mg + H_2S \rightarrow MgS + H_2$	Erhitzen von Magnesium im $H_2S$ -Strom (8 ml/min), zunächst bei 580 °C, dann bei tieferer Temperatur (15 ml $H_2S$ /min).
MnS	$MnCl_2 + H_2S \rightarrow MnS + 2 HCl$	Fällung in der Siedehitze aus wäßriger $NH_3$ -haltiger Lösung.
$[NH_4]_2S_5$	$2 NH_3 + H_2S + 4 S \rightarrow [NH_4]_2S_5$	Einleiten von $H_2S$ unter Luftabschluß in Suspension von Schwefel in $NH_3$ -Lösung.
NaHS	$NaOC_2H_5 + H_2S \rightarrow NaHS + C_2H_5OH$	Eintragen von Natrium in abs. Alkohol u. Einleiten von trockenem $H_2S$ bis zur Sättigung.
$Na_2S \cdot 2 H_2O$	$2 NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S \cdot 2 H_2O$	vgl. Präparate, S. 707
NiS	$NiCl_2 + H_2S \rightarrow NiS + 2 HCl$	Fällung aus gesättigter wäßriger $NH_4Cl$ -haltiger Lösung unter Luftausschluß.
PtS <sub>2</sub>	$H_2PtCl_6 + 2 H_2S \rightarrow PtS_2 + 6 HCl$	Fällung in der Hitze aus HCl-saurer wäßriger Lösung.
Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	$2 KReO_4 + 7 H_2S + 2 HCl \rightarrow Re_2S_7 + 2 KCl + 8 H_2O$	Fällung aus HCl-saurer wäßriger Lösung.
TiS <sub>2</sub>	$TiCl_4 + 2 H_2S \rightarrow TiS_2 + 4 HCl$	Umsetzung als Gasgemisch im auf Rotglut erhitzten Rohr.
V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$V_2O_3 + 3 H_2S \rightarrow V_2S_3 + 3 H_2O$	Überleiten von $H_2S$ über $V_2O_3$ bei 750 °C.
ZnS	$ZnSO_4 + H_2S \rightarrow ZnS + H_2SO_4$	Fällung aus wäßriger acetatgepufferter Lösung (pH = 2 bis 3).

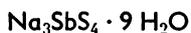
H<sub>2</sub>S durch kurzes Erwärmen entfernt hat. Nun dampft man die Lösung ein, bis sich gerade ein Kristallhäutchen abzuschneiden beginnt, und läßt 24 Stunden zur Kristallisation stehen. Je nachdem, wie weit eingedampft wurde, entstehen Na<sub>2</sub>S·9 H<sub>2</sub>O oder niedere Hydrate, die dann einen festen Kristallkuchen bilden. Der Kristallbrei wird zwischen Fließpapier getrocknet oder auf der Glasfritte von Mutterlauge befreit.

Farblos, bei längerem Stehen durch Polysulfidbildung gelblich.

### 5.5.3. Polysulfide

Die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. des Ammoniums bilden beim Schmelzen bzw. Digerieren mit elementarem Schwefel Polysulfide. Vom Natrium z. B. sind das Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid als definierte Verbindungen bekannt, die sich auch durch Elementarsynthese darstellen lassen.

## 5.6. Thioverbindungen



Natriumthioantimonat, SCHLIPPESCHES SALZ

Man füllt ein inniges Gemisch von 36 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 43 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 16 g gesiebtem Holzkohlepulver in einen Tontiegel, der durch das Gemisch zur Hälfte angefüllt ist, überschichtet mit etwas Kohlepulver und erhitzt zum ruhigen Schmelzen. Nachdem man zehn Minuten hat durchschmelzen lassen, wird die Schmelze auf ein Eisenblech gegossen, nach dem Erkalten gepulvert und eine halbe Stunde mit 7 g Schwefelblume und 300 ml H<sub>2</sub>O gekocht. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von wenig NaOH zur Kristallisation eingedampft. Umkristallisieren aus schwach NaOH-haltigem H<sub>2</sub>O. Das Präparat wird im Vakuumexsikkator über CaO, das mit einigen Tropfen Ammoniumsulfidlösung übergossen wurde, getrocknet.

Hellgelbe, an der Luft leicht verwitternde Tetraeder.



Zinkthioantimonat



Eine Lösung von 25 g SCHLIPPESCHEM SALZ in 75 ml H<sub>2</sub>O wird mit einer Lösung von 10,6 g ZnCl<sub>2</sub> (22,5 g ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O) in 50 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Der chromgelbe Niederschlag wird durch Zentrifugieren mehrmals mit heißem H<sub>2</sub>O gewaschen. Die Trocknung erfolgt zuerst bei 80 °C, dann bei 100 °C. Das orangefarbene Präparat wird gemahlen; es enthält etwa 6% freien Schwefel, den man mit CS<sub>2</sub> im SOXHLET-Apparat extrahiert.

Orangefarbenes Pulver, das sich bei 200 °C unter Verfärbung und Schwefelabspaltung zu ZnS + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zersetzt. Das entsprechende Cadmiumsalz ist orange-rot, das Quecksilber(II)-Salz ockergelb.

Analog zu der Bildungsweise der Carbonate (BaO + CO<sub>2</sub> → BaCO<sub>3</sub>) lassen sich die Thiocarbonate darstellen: BaS + CS<sub>2</sub> → BaCS<sub>3</sub>.

**BaCS<sub>3</sub> Bariumtrithiocarbonat**

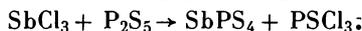
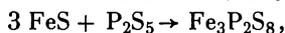
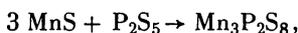
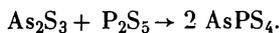
Von einer Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung (32 g Ba(OH)<sub>2</sub> in 100 ml warmem H<sub>2</sub>O) wird eine Hälfte mit H<sub>2</sub>S gesättigt, dann mit der anderen Hälfte der Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung und 8 g CS<sub>2</sub> versetzt. Nach einhalbstündigem Schütteln der in einer verschlossenen Flasche befindlichen Lösung hat sich ein gelber Niederschlag von BaCS<sub>3</sub> gebildet. Den Niederschlag filtriert man durch ein Faltenfilter, wäscht ihn mit wenig H<sub>2</sub>O, dann mit verdünntem Alkohol (1:1) und schließlich mit reinem Alkohol nach. Aus dem Filtrat kann man durch Fällern mit Alkohol einen weiteren Anteil Bariumtrithiocarbonat gewinnen. Das Präparat wird bei 60 °C getrocknet.

Beim Erhitzen Zersetzung in BaS + CS<sub>2</sub>.

Von den Thiosalzen der Phosphate kann man das Natriumtetrathioorthophosphat aus wäßriger Lösung nach folgender Gleichung gewinnen:

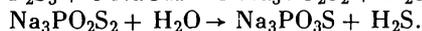


Die Thiophosphate der schwereren Metalle lassen sich nur durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten. So gelangt man durch folgende Reaktionen zu Tetrathioorthophosphaten:

**AsPS<sub>4</sub>**

Man mischt 26,2 g trockenes As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit 47,4 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und erhitzt das Gemisch in einem schwer schmelzbaren Glas oder einer Retorte, wobei das Gemisch zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt und überschüssiges P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> abdestilliert. Nach restloser Entfernung des letzteren läßt man das Reaktionsgefäß erkalten, wobei das Arsenithiophosphat zu einer gelbgrünen Masse erstarrt. Um die Verbindung in gut kristallisierter Form zu erhalten, wird sie in einem Porzellantiegel geschmolzen und im Sandbad sehr langsam abgekühlt. Man erhält so radial-faserige, an der Oberfläche wollige Kristallaggregate von gelbgrüner Farbe.

Die Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel kann auch partiell erfolgen, im präparativen Maßstab durch Zugabe der berechneten Menge an Alkalihydroxid zum Sulfid. Aus der möglichen Reihe: Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>O, Na<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PSO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird die Darstellung des Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>S (vgl. nachfolgendes Präparat) beschrieben. Als weiteres Beispiel dient die Darstellung des [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Präparat, S. 712).

**Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>S · 12 H<sub>2</sub>O Natriummonothiophosphat**

In mäßig konz. NaOH wird langsam P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bis zu einem Verhältnis 6 NaOH : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> eingetragen. Um die Reaktionswärme besonders gegen Ende der Reaktion zu mildern, wird das Reaktionsgefäß mit kaltem H<sub>2</sub>O gekühlt. Mit Alkohol wird das Dithiophosphat aus der Lösung gefällt, während Polysulfide in Lösung bleiben. Das

Natriumthiophosphatgemisch wird sofort mit Alkohol gewaschen, wieder in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst (zu einer annähernd 30%igen Lösung) und etwa 10 bis 15 Minuten erwärmt, wobei alle höheren Thiophosphate zum Monothiophosphat hydrolysiert werden. Die Lösung wird filtriert und mit  $1/5$  ihres Volumens an Alkohol versetzt und sofort in Eis gekühlt, um eine weitere Hydrolyse zu vermeiden. Das Salz wird in gleicher Weise bei  $50^\circ\text{C}$  nochmals umkristallisiert.

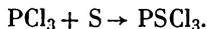
Dünne, sechsseitige Blättchen, die an Luft leicht verwittern, leicht löslich in heißem  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $F$ :  $60^\circ\text{C}$ .

### $[\text{NH}_4]_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ Ammonium-dioxodithiomolybdat(VI)

In einem Gemisch von 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 15 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung (Dichte 0,94) löst man 5 g Ammoniummolybdat. In diese Lösung leitet man  $\text{H}_2\text{S}$  ein. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot, später kommt es zur Ausscheidung von Thiomolybdat(VI)-Kristallen. Die Kristalle werden auf einem BÜCHNER-Trichter abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Gelbe, monokline Kristalle, durch Hydrolyse an feuchter Luft Verfärbung über orange nach schwarz.

### $\text{PSCl}_3$ Thiophosphorylchlorid (Phosphorthiochlorid)

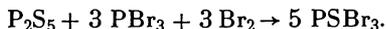


In einem Rund- oder ERLNMEYER-Kolben mit ANSCHÜTZ-Aufsatz und Rückflußkühler, dessen Ende mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen ist, werden 100 g  $\text{PCl}_3$  und 24 g gepulverter Schwefel auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Sobald das Gemisch in lebhaftes Wallen gerät, fügt man 3 bis 5 g fein gepulvertes, wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  hinzu. Unter lebhaftem bis heftigem Sieden löst sich der Schwefel schnell auf. Unter Umständen muß das Reaktionsgefäß etwas gekühlt werden. Gegen Reaktionsende, das innerhalb von fünf bis zehn Minuten eintritt, nimmt die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe an. Es erfolgt dann auch kein Sieden des Kolbeninhaltes mehr, als Zeichen dafür, daß das gesamte  $\text{PCl}_3$  in  $\text{PSCl}_3$  übergeführt worden ist.

Nun versetzt man die erkaltete Flüssigkeit in einem großen Scheidetrichter mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  und schüttelt, um zu starke Emulsion zu vermeiden, vorsichtig durch. Unter Herauslösen des  $\text{AlCl}_3$  und etwaiger Beimengungen von  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{HCl}$  erfolgt eine sofortige Entfärbung des Reaktionsproduktes, und das  $\text{PSCl}_3$  setzt sich als untere Schicht ab. Man trennt es ab, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und destilliert.

Farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von scharfem, in der Verdünnung nicht unangenehmem Geruch. Der Dampf reizt die Augen zum Tränen. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  tritt in der Kälte langsam, in der Wärme schnell Zerfall in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ein.  $F$ :  $-35^\circ\text{C}$ ;  $Kp$ :  $125^\circ\text{C}$ .

### $\text{PSBr}_3$ Thiophosphorylbromid (Phosphorthiobromid)



In einen Destillierkolben, auf den ein mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gefülltes Rohr aufgesetzt ist und der 15,5 g trockenen, roten Phosphor enthält, gibt man unter Kühlung

200 g Br<sub>2</sub> und darauf 50 g P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, worauf die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbad und schließlich mit freier Flamme erhitzt wird, bis sie vollständig flüssig geworden ist. Das PSBr<sub>3</sub> wird bei 25 Torr destilliert, wobei die bei 120 bis 130 °C übergehenden Anteile gesammelt werden.

Zur Reinigung wird die rohe Verbindung mit dem Doppelten ihres Rauminhaltes an dest. H<sub>2</sub>O und einigen Tropfen 10%iger KBr-Lösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Mischung verflüssigt ist. Dann wird einige Minuten ein schwacher Luftstrom durch die Mischung geleitet, das H<sub>2</sub>O abgegossen und etwa ausgeschiedener Schwefel entfernt. Die gelbe Schicht von PSBr<sub>3</sub> läßt man kristallisieren, entfernt das anhaftende H<sub>2</sub>O und trocknet die Verbindung über Phosphor(V)-oxid.

Gelb gefärbtes strahliges Kristallisat, gegen H<sub>2</sub>O ziemlich beständig; *F*: 38 °C; *Kp*: 212 bis 215 °C unter Zers., 125 bis 130 °C bei 25 Torr.

## 5.7. Boride, Carbide, Nitride, Silicide

Zur Charakterisierung dieser Verbindungen (s. auch D.II.9.1.) ist eine Einteilung notwendig, die auch für präparative Arbeiten zweckmäßig ist.

### a. Verbindungen mit metallischem Charakter

Im allgemeinen nimmt die metallische Leitfähigkeit in folgender Reihenfolge ab: Metall > Carbid > Nitrid > Borid. In diese Gruppen gehören die entsprechenden Verbindungen der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe des Periodensystems. Alle sind chemisch sehr resistent, zeigen große Härte und gehören zu den höchstschmelzenden Verbindungen (z. B. HfC: 3890 °C, ZrN: 2985 °C).

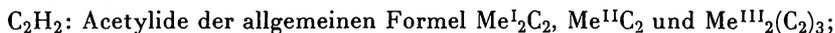
### b. Verbindungen mit Diamantgitter

Diese Gruppe besitzt ähnliche Eigenschaften wie a., jedoch ohne metallische Leitfähigkeit. Hierher gehören AlN, B<sub>4</sub>C, BN, SiC.

### c. Verbindungen mit salzartigem Charakter

Diese Gruppe wird von den stärker elektropositiven Metallen gebildet. Die Verbindungen sind farblos, kristallin.

Die Carbide werden durch H<sub>2</sub>O bzw. Säuren unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zerlegt:



Alkalimetalle auch  $\text{Me}^{\text{I}}\text{HC}_2$ ;

$\text{Me}^{\text{I}}$  = Alkalimetalle, Ag, Cu, Hg;

$\text{Me}^{\text{II}}$  = Erdalkalimetalle, Cd, Zn, Seltene Erden (z. B. CeC<sub>2</sub>, YC<sub>2</sub>);

$\text{Me}^{\text{III}}$  = Al;



Gemisch von Kohlenwasserstoffen: Carbide der Eisengruppe, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

*Darstellungsmethoden*

- $\alpha$ . Synthese aus den Elementen, auch aluminothermisch
- $\beta$ . Umsetzungen mit Hydriden  
z. B.  $3 \text{Mg} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  (analog  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ );  
 $\text{CuCl} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{C}_2 + 2 \text{HCl}$ .
- $\gamma$ . Zersetzung von Amiden  
z. B.  $3 \text{Cd}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Cd}_3\text{N}_2 + 4 \text{NH}_3$ .
- $\delta$ . Umsetzungen mit Oxiden  
z. B.  $\text{CaO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ ,  
 $2 \text{TiO}_2 + 4 \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{TiN} + 4 \text{CO}$ .
- $\epsilon$ . Abscheidung aus der Gasphase

Ein Metall oder Metallhalogenid wird mit Bor-, Kohlenstoff- oder Siliciumhalogeniden in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre umgesetzt (Aufwachsverfahren), zur Gewinnung von Nitriden wird dem Metallhalogeniddampf Ammoniak hinzugefügt.

 **$\text{AlB}_{12}$       Aluminiumborid**

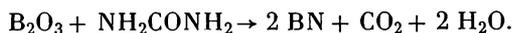
(vgl. Tabelle E.3., S. 624)

Schwarze, sehr harte und beständige Kristalle.

 **$\text{AlN}$       Aluminiumnitrid**

Reinstes Aluminiumpulver wird durch Extraktion mit Äther oder Erhitzen im  $\text{N}_2$ -Strom auf  $150^\circ\text{C}$  entfettet und getrocknet und in ein Nickelschiffchen eingefüllt. Dieses erhitzt man in einem Rohr aus Quarz oder Hartporzellan unter Durchleiten von gereinigtem  $\text{N}_2$  im elektrischen Ofen. Eine oberflächliche Nitridbildung beginnt bereits unterhalb von  $650^\circ\text{C}$ , doch setzt die Hauptreaktion unter Aufleuchten der Reaktionsmasse erst bei  $820^\circ\text{C}$  ein. Zu diesem Zeitpunkt muß der  $\text{N}_2$ -Strom verstärkt werden, um bei der heftigen Bindung des  $\text{N}_2$  Unterdruck zu vermeiden. Nach Beendigung der Hauptreaktion läßt man im  $\text{N}_2$ -Strom erkalten. Da das Produkt noch eingeschlossenes Metall enthält, wird es pulverisiert und in der gleichen Anordnung nochmals ein bis zwei Stunden auf  $1100$  bis  $1200^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  erhitzt. Man erhält ein fast weißes Produkt, dessen N-Gehalt nur wenig unter dem theoretischen Wert liegt.

Hydrolysiert langsam an feuchter Luft;  $F$ :  $2150$  bis  $2200^\circ\text{C}$ .

 **$\text{BN}$       Bornitrid**

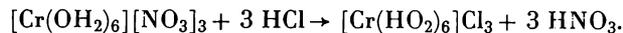
Ein Gewichtsteil geschmolzenes und fein gemahlens  $\text{B}_2\text{O}_3$  wird mit 1,5 bis 2 Gewichtsteilen Harnstoff innig gemischt und im bedeckten Porzellantiegel erhitzt, zuletzt bis zum hellen Glühen. Die entstandene Masse wird verrieben und mit Wasser, dem man einige Tropfen  $\text{HCl}$  zugesetzt hat, ausgewaschen. Zuletzt saugt man ab und trocknet das Bornitrid im Trockenschrank.

Weißes, leichtes Pulver, hydrolysiert selbst in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  nur langsam;  $F$ :  $> 2800^\circ\text{C}$ .

**Mg<sub>2</sub>Si**            **Magnesiumsilicid**

Gefällte Kieselsäure wird durch mehrstündiges Erhitzen auf helle Rotglut entwässert. Die Kieselsäure muß weniger als 0,5% Alkali enthalten. Das sorgfältig gepulverte Anhydrid wird mit der doppelten Menge Magnesiumpulver innig gemischt. Hierauf werden 100 g dieser Mischung in einem etwa 1 l fassenden Eisentiegel, der in ein großes Gefäß mit kaltem H<sub>2</sub>O tief eintaucht, durch Entzündung zur Reaktion gebracht; diese geht unter Entwicklung strahlender Weißglut schnell durch die ganze Masse. Unmittelbar nach Eintritt der Reaktion setzt man den ein Gasleitungsrohr tragenden Tiegeldeckel auf und leitet durch das Rohr einen kräftigen H<sub>2</sub>-Strom. Nach dem Erkalten kann man das Reaktionsprodukt als zusammenhängenden Kuchen aus dem Tiegel ausschütten.

Ziemlich harte und sehr spröde, schieferblaue Kristalle. Gegen Laugen beständig. Säuren zersetzen die Verbindung unter Bildung von Silanen und Wasserstoff.

**E.6. Spezielle Präparate und besondere Stoffklassen****6.1. Komplexverbindungen****6.1.1. Aquokomplexe****[Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>            Hexaquo-chrom(III)-chlorid**

In die Lösung von 100 g Chrom(III)-nitrat [CrNO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O in 100 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml 38%iger HCl wird unter Eiskühlung ein starker HCl-Strom eingeleitet, bis die Ausfällung des [Cr(HO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> beendet ist.

Der Kristallbrei wird auf einer großen Glasfilternutsche rasch abgesaugt und mit wenig rauchender HCl gewaschen, in 100 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml rauchender HCl gelöst und wieder unter Eiskühlung mit HCl-Gas gefällt. Nach beendeter Ausfällung wird die überstehende grünliche Lösung abgossen und das graublau Chlorid durch dreimaliges Verrühren mit Aceton von der Hauptmenge der anhaftenden HCl und des grünen Chlorids befreit, die anschließend auf der Glasfrittennutsche mit kleinen Mengen Aceton völlig herausgelöst werden. Das Filtrat muß zuletzt farblos sein. Anhaftendes Aceton wird durch Nachspülen mit absol. Äther entfernt. Man befreit das Salz im Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von Äther und Feuchtigkeitsspuren.

Blaugraue Kristalle, an der Luft sehr zerfließlich, in H<sub>2</sub>O mit blauvioletter Farbe löslich, leicht löslich in Alkohol.

**[Cr(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl · 2 H<sub>2</sub>O            Tetraaquo-chrom(III)-chlorid-dihydrat**

100 g CrO<sub>3</sub> werden in 400 g HCl in einem Kolben vorsichtig erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und bis zum Aufhören der Cl<sub>2</sub>-Entwicklung

gekocht, wobei die Lösung eine rein grüne Farbe annimmt (drei Stunden). Gegebenenfalls ist etwas HCl nachzufüllen. Die Lösung wird in einer Porzellanschale bis zur Sirupdicke eingedampft, erkalten gelassen und die dicke Kristallmasse auf Ton über CaO im Exsikkator getrocknet.

50 g von diesem Rohchlorid werden in 40 ml H<sub>2</sub>O gelöst, filtriert, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und unter dauernder Kühlung mit HCl gesättigt. Nachdem man einige Stunden hat auskristallisieren lassen, saugt man den Kristallbrei auf einer Glasfritte ab, trocknet ohne zu waschen zwei Tage im Exsikkator und wäscht nunmehr mit Aceton, bis das Filtrat farblos abfließt.

Grüne Kristalle, hygroscopisch.

### 6.1.2. Hydroxokomplexe

Die Bildung komplexer Hydroxometallanionen erfolgt durch Einwirkung starker Basen auf die schwerlöslichen Metallsalze. Zum Beispiel  $\text{ZnO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ . Der Umgang mit konzentrierten Laugen macht die Benutzung von Silber- oder Nickelgeräten notwendig.

#### $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ Natrium-hexahydroxo-plumbat(IV)

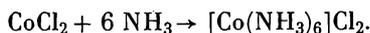


In einem 1-l-Rundkolben aus Glas, durch dessen Gummistopfen ein luftdicht schließender Rührer, ein Tropftrichter und ein PELIGOR-Rohr (Füllung 30%ige KOH) geführt sind, gibt man 200 ml carbonatfreie 30%ige NaOH. Unter lebhaftem Rühren wird langsame evtl. filtrierte, meist gelblich gefärbte Lösung von 50 g  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  in 200 ml Chloroform, die mit 1 ml Eisessig versetzt ist, eingetropft. Das Chloroform wird zuvor über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Das an der Eintropfstelle entstehende braune  $\text{PbO}_2$  löst sich rasch; nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ . Nach Zugabe der Chloroformlösung wird noch so lange gerührt, bis die kristalline Suspension rein weiß ist. Man läßt einige Stunden absitzen, filtriert und wäscht zweimal mit 30%iger NaOH, dann mindestens fünfmal mit 1%igem alkalischem Methanol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und  $\text{CO}_2$ . Man trocknet auf Ton im evakuierten Exsikkator über Silicagel.

Farbloses Kristallpulver, sehr feuchtigkeitsempfindlich.

### 6.1.3. Amminkomplexe

#### $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ Hexamminkobalt(II)-chlorid



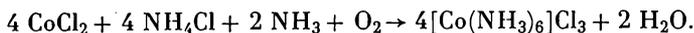
15 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 14 ml  $\text{H}_2\text{O}$  kocht man luftfrei, versetzt in der Hitze mit so viel konz.  $\text{NH}_3$ , bis vollständige Lösung erfolgt, und filtriert ab. Zum heißen Filtrat fügt man luftfreien (unter Rückfluß ausgekochten) Alkohol, so daß in der Hitze eben eine bleibende Trübung eintritt. Man kühlt im fließenden  $\text{H}_2\text{O}$  ab und

filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag. Er wird gewaschen mit einem Gemisch von konz.  $\text{NH}_3$  und Alkohol 1:1, dann mit demselben Gemisch 1:2, zuletzt mit luftfreiem, mit  $\text{NH}_3$  gesättigtem Alkohol. Trocknen im Hochvakuum über  $\text{KOH}$ .

Fällen, Waschen, Filtrieren und Trocknen muß in  $\text{O}_2$ -freier Atmosphäre erfolgen.

Rosa gefärbte Kristalle, die sich im feuchten Zustand allmählich oxydieren.

**$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  Hexamminkobalt(III)-chlorid**



Zu 60 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 40 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibt man 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Man schüttelt die Mischung, bis fast alles gelöst ist, fügt etwa 1 g Aktivkohle und 125 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung zu und leitet anschließend einen kräftigen Luftstrom durch die Mischung, bis die rote Lösung gelbbraun geworden ist. Der einzuleitende Luftstrom soll nicht zu kräftig sein, weil sonst der  $\text{NH}_3$ -Gehalt verringert wird; Abhilfe durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak.

Das ausgefallene  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  wird zusammen mit der Aktivkohle abfiltriert und der Filtrerrückstand in 1 bis 2%iger  $\text{HCl}$  in der Hitze gelöst. Man filtriert noch heiß ab und fällt das reine Präparat durch Zusatz von 100 ml konz.  $\text{HCl}$  und Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$ . Der abfiltrierte Niederschlag wird zuerst mit 60%igem, dann mit 95%igem Alkohol gewaschen und bei 80 bis  $100^\circ\text{C}$  getrocknet.

Weinrote bis bräunlichrote Kristalle; 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $20^\circ\text{C}$  24,8 g.

**$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  Chloropentamminkobalt(III)-chlorid**

20 g Kobaltcarbonat werden in möglichst wenig  $\text{HCl}$  gelöst und mit 250 ml 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung und 50 g  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$  in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und drei Stunden durch einen kräftigen Luftstrom oxydiert. Nach Hinzufügen von 150 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird auf dem Wasserbad bis zur breiigen Konsistenz eingedampft und dann unter Umrühren mit  $\text{HCl}$  angesäuert, bis sich kein  $\text{CO}_2$  mehr entwickelt. Es wird ammoniakalisch gemacht, 10 ml konz.  $\text{NH}_3$  hinzugesetzt und darauf das auf 400 bis 500 ml verdünnte Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von 300 ml konz.  $\text{HCl}$  scheidet sich bei einhalb- bis dreiviertelstündigem Erwärmen Chloropentamminkobalt(III)-chlorid aus. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit verdünnter  $\text{HCl}$  nachgewaschen.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit 400 ml 2%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung anteilweise extrahiert, gegebenenfalls unter Erwärmen, und das Salz aus den Filtraten mit 300 ml konz.  $\text{HCl}$  unter dreiviertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ausgefällt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit verdünnter  $\text{HCl}$  und Alkohol gewaschen.

Violettrote, rhombische Kristalle, in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich bei  $17,5^\circ\text{C}$  0,13 g.

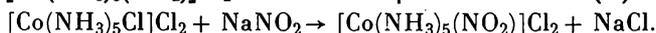
**$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Aquopentamminkobalt(III)-oxalat**

Auf dem Wasserbad erhitzt man unter stetem Umschwenken 10 g feingepulvertes, rohes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  mit 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ml 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung in einem mit Uhrglas bedeckten ERLÉNMEYER-Kolben, bis sich alles zur tiefroten Lösung von basischem Aquopentamminkobaltchlorid aufgelöst hat. Man filtriert, macht das Filtrat mit Oxalsäure ganz schwach sauer und fügt dann noch etwas

$[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4$  zu, um die Fällung zu beenden. Man läßt etwas stehen, nutschts den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nach.

Ziegelrote Kristalle.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  Nitropentamminkobalt(III)-chlorid



In einem mit Uhrglas bedeckten ERLLENMEYER-Kolben löst man 20 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  durch Erwärmen auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken in einer Mischung von 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ml 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung. Man filtriert, kühlt das Filtrat ab, säuert es mit verd.  $\text{HCl}$  schwach an, setzt 25 g krist.  $\text{NaNO}_2$  zu und erhitzt so lange im Wasserbad, bis der anfangs gebildete rote Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Zu der kalten, braungelben Lösung, in der sich reichlich Kristalle abgeschieden haben, fügt man (anfangs vorsichtig) 250 ml konz.  $\text{HCl}$ , filtriert dann nach dem Erkalten, wäscht erst mit halbkonz.  $\text{HCl}$ , dann mit Alkohol säurefrei und trocknet an der Luft.

Braungelbe Kristalle; in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich bei 20 °C 2,9 g.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$  Nitritopentamminkobalt(III)-chlorid, Isoxanthokobaltchlorid

10 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  löst man unter Erwärmen und Umschwenken in einer Mischung von 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 ml 10%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung. Man filtriert, kühlt ab, neutralisiert genau mit verd.  $\text{HCl}$ , fügt 25 g krist.  $\text{NaNO}_2$  zu und nach dessen Auflösung noch 10 ml halbkonz.  $\text{HCl}$ . Den entstandenen Niederschlag läßt man mehrere Stunden in der Mutterlauge unter Kühlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  stehen; dann filtriert man ab und wäscht mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkohol.

Gelbliches Kristallpulver.

$(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\text{O}_2)\text{Co}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_5][\text{SO}_4]_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  Dekammin- $\mu$ -peroxokobalt(III)-kobalt(IV)-sulfat

500 ml 1 M  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ , 1 l konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung, 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , 500 ml 1 M  $\text{CoSO}_4$ , 500 ml 1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 500 ml 1 M  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$  werden in der angegebenen Reihenfolge in Zeitabständen von etwa zehn Sekunden vermischt, wobei nach jedem Zusatz kräftig umgeschüttelt wird. Nach dem letzten Zusatz bleibt das Gemisch 10 bis 15 Minuten ruhig stehen. Man hebert den Hauptteil der überstehenden Lösung ab, nutschts den Niederschlag ab, wäscht mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung, dann mit Alkohol und saugt trocken. Das Rohprodukt (50 bis 70 g) löst man möglichst schnell in der 25fachen Menge 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Erhitzen auf 80 bis 85 °C, filtriert sofort und läßt einen Tag ruhig stehen.

Grauschwarze, glänzende Prismen.

$(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Rhodochromchlorid

60 g gepulvertes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden in einem 2,5-l-Becherglas mit 200 ml konz.  $\text{HCl}$  und 75 ml Alkohol unter Umrühren übergossen. Die so erhaltene grüne Chrom(III)-salzlösung wird noch warm, aber unter 50 °C, mit Zink unter Luftabschluß reduziert. Die blaue Lösung läßt man in ein Gemisch von 500 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 750 ml konz.  $\text{NH}_3$  einfließen, wobei man durch Einwerfen von Eisstückchen

oder Einstellen in Eis für gute Kühlung sorgt. Nach dem Abgießen vom ungelösten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sorgt man durch Einleiten von  $\text{O}_2$  und kräftiges Schütteln für schnelle Oxydation. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit rot und scheidet reichlich Rhodochromchlorid ab. Das abfiltrierte Salz wird zuerst mit einem Gemisch von 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 Vol. konz.  $\text{HCl}$  und dann einmal mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Man löst das Rhodochlorid in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und läßt die Lösung in ein abgekühltes Gemisch von 2 Vol. konz.  $\text{HCl}$  und 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  einfließen, wobei sich das Rhodochromchlorid fast vollständig abscheidet. Es wird mit halbverd.  $\text{HCl}$ , dann mit Alkohol säurefrei gewaschen und an der Luft (im Dunkeln) getrocknet.

In entsprechender Weise kann man auch das Bromid und das Nitrat darstellen. Blaßrotes Kristallpulver.

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{NH}_2)\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{Cl}_5$  Erythrochromchlorid

7 g Rhodochromchlorid werden in 50 ml 2 N  $\text{NH}_3$  gelöst. Wenn die so erhaltene blaue Lösung nach etwa einer viertel Stunde rein karmesinrot geworden ist, wird in Eis gekühlt und mit 100 ml eiskalter konz.  $\text{HCl}$  versetzt. Das hierbei abgeschiedene Erythrochromchlorid wird abgesaugt, mit wenig verd.  $\text{HCl}$ , dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Dunkelrotes Kristallpulver, lichtempfindlich.

#### 6.1.4. Nitrosylkomplexe

$\text{NH}_4[(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  Ammonium-heptanitrosyl-trithiotetraferat,  
schwarzes ROUSSINSCHES Ammoniumsalz

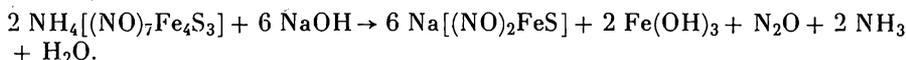
Es werden drei Lösungen getrennt hergestellt:

1. 40 g (95%iges)  $\text{NaNO}_2$  in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. Von 40 g 22%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung wird die Hälfte mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt, mit der anderen Hälfte wieder zusammengegeben und mit 160 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt.
3. 105 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Lösung 1 und 2 werden gemischt und zum Sieden erhitzt und die Lösung 3 auf einmal hinzugegossen. Es wird weiter erhitzt, so daß die Lösung unter gelegentlichem Zugabe von  $\text{NH}_3$  eine viertel Stunde kocht. Es wird sofort heiß filtriert, wobei beim Abkühlen  $\text{NH}_4[(\text{NO})_7\text{Fe}_4\text{S}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  auskristallisiert. Die Kristalle können in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer nicht zu konzentrierten Lösung aufgelöst und nach Filtration durch  $\text{NH}_3$ -Zugabe bei langsamer Kristallisation in gut ausgebildeter Form wieder zur Abscheidung gebracht werden.

Harte, glänzende, tafelförmige Kristalle, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit brauner Farbe, beständig bis 80 °C.

$\text{Na}[(\text{NO})_2\text{FeS}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  Natrium-dinitrosylthioferat, rotes  
ROUSSINSCHES Natriumsalz



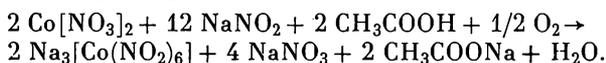
3 g des schwarzen ROUSSINSCHEN Ammoniumsalzes werden mit 10 ml 10%iger  $\text{NaOH}$  übergossen und auf dem Wasserbad bei 80 °C erwärmt, bis der  $\text{NH}_3$ -Geruch nach etwa 15 Minuten verschwunden ist. Das abgeschiedene  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wird durch

eine Glasfritte abgesaugt und die rotbraune Lösung im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  eingedunstet. Nach etwa eintägigem Stehen haben sich schöne, schwarzrote Kristalle abgeschieden, die auf einer Glasfritte abfiltriert, mit 0,1%iger  $\text{NaOH}$  gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet werden.

Schwarzrote Kristalle oder rotbraunes Pulver; nach Entfernen der überschüssigen Lauge tritt nach kurzer Zeit Umwandlung in das schwarze Roussinsche Salz ein.

### 6.1.5. Nitrokomplexe

#### $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Natrium-hexanitrocobaltat(III)



Man löst 150 g  $\text{NaNO}_2$  in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , kühlt auf 50 bis 60 °C ab, wobei sich wieder etwas  $\text{NaNO}_2$  ausscheidet, fügt 50 g  $\text{Co}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , dann portionsweise 50 ml 50%ige  $\text{CH}_3\text{COOH}$  unter Umschütteln zu und leitet eine halbe Stunde einen kräftigen Luftstrom durch die Lösung. Nach zwei Stunden wird der braune Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat muß klar sein. Der Niederschlag wird mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  von 70 bis 80 °C angerührt, die Lösung filtriert und mit dem vorigen klaren Filtrat vereinigt. Diese gesamte Lösung (etwa 300 ml) versetzt man mit 250 ml 96%igem Alkohol, läßt den ausgefallenen Niederschlag einige Stunden absitzen, nutsch ihn dann ab, saugt trocken, wäscht viermal mit 25 ml Alkohol, dann zweimal mit Äther und trocknet an der Luft.

Umfällen mit Alkohol ist zweckmäßig. Das reine Präparat muß sich klar in Wasser lösen. Zum Fällern des Salzes wird der Alkohol aus der Spritzflasche zugegeben, und es wird kräftig umgeschwenkt, damit der Niederschlag nicht zu feinpulverig wird.

Gelbes Kristallpulver, leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 6.1.6. Cyanokomplexe

#### $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ Kalium-hexacyanocobaltat(III)

Eine klar filtrierte Lösung von 48 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird kochend heiß mit einer klaren Lösung von 30 g  $\text{KCN}$  in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  unter kräftigem Rühren tropfenweise versetzt. Vor der Zugabe der letzten Portionen an  $\text{KCN}$ -Lösung filtriert man eine Probe der Lösung ab, gibt zum Filtrat einen Tropfen Cyanidlösung und stellt so fest, ob  $\text{CoCl}_2$  noch gelöst ist. Beim folgenden Lösen des  $\text{Co}(\text{CN})_2$  in Kaliumcyanid verhindert ein geringer  $\text{KCN}$ -Überschuß das Ausfallen des bei Zimmertemperatur unlöslichen grünen  $\text{K}_2\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Das ausgefallene violettrote  $\text{Co}(\text{CN})_2$  wird abgenutscht, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und noch feucht in einer konz. Lösung von 60 g  $\text{KCN}$  aufgelöst. Die tiefrote Lösung von  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  wird 10 bis 15 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sie sich unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung gelb färbt. Kristallisiert dabei etwas gelbes  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  aus, so wird es mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  wieder gelöst. Man filtriert bei Siedetemperatur ab, läßt erkalten, nutsch das ausgefallene  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ab und wäscht mit wenig kaltem

H<sub>2</sub>O aus. Beim Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr Niederschlag, der, wie bereits beschrieben, weiterverarbeitet wird. Die gesammelten Niederschläge werden zweimal unter Zuhilfenahme von etwas Aktivkohle aus heißem H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Die reinen, fast farblosen Kristalle werden nach dem Absaugen mit wenig kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen; sie müssen sich in H<sub>2</sub>O klar lösen.

Hellgelbliche Nadelchen, in H<sub>2</sub>O sehr leicht löslich.

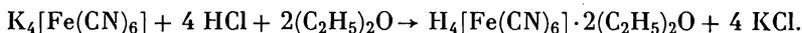
### **K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]**                      Kalium-hexacyanochromat(III)



17 g CrO<sub>3</sub> oder 25 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> werden mit 70 ml HCl (45 ml konz. HCl + 25 ml H<sub>2</sub>O) versetzt und in der Hitze durch portionsweise Zugabe von insgesamt 25 ml Äthanol reduziert. Zur siedenden Lösung fügt man NH<sub>3</sub> in sehr geringem Überschuß, filtriert das ausgefällte Cr(OH)<sub>3</sub> im Faltenfilter heiß ab, wäscht es mehrmals mit heißem H<sub>2</sub>O und löst es schließlich in wenig verdünnter Essigsäure. Diese Lösung wird bis fast zur Trockne eingedampft, um den Überschuß an Essigsäure zu beseitigen. Der Rückstand wird mit 150 ml H<sub>2</sub>O aufgenommen, filtriert und in eine siedende Lösung von 100 g KCN in 200 ml H<sub>2</sub>O gegossen (Abzug!). Die gebildete, tiefdunkelrote Lösung dampft man auf dem Wasserbad ein, wobei sich meist eine braunschwarze Masse abscheidet, von der abfiltriert wird. Beim weiteren Einengen scheiden sich an der Gefäßwand hellgelbe Kristalle ab. Man läßt erkalten und saugt ab. Die Mutterlauge liefert in gleicher Weise noch mehrere Fraktionen. Die Kristalle werden zwei- bis dreimal aus H<sub>2</sub>O umkristallisiert und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Hellgelbe, monokline Kristalle; 100 g H<sub>2</sub>O lösen bei 20 °C 30,96 g; oberhalb 150 °C Zersetzung.

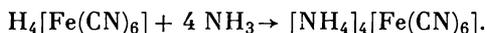
### **H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]**                      Hexacyano-eisen(II)-säure



Man vermischt eine Lösung von 42 g K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O in 350 ml H<sub>2</sub>O mit 100 ml konz. HCl (ρ = 1,19 g/ml), bringt etwa ausgeschiedenes KCl durch Zusatz von wenig H<sub>2</sub>O wieder in Lösung, gibt nach völligem Erkalten etwa 50 ml Äther hinzu und wartet einige Stunden, bis sich die Ätherverbindung in Form farbloser Täfelchen ausgeschieden hat. Sie wird abgesaugt, sparsam mit ätherhaltiger verdünnter HCl ausgewaschen und wieder in 50 g Alkohol gelöst. Nachdem man von ungelöst gebliebenem KCl abfiltriert hat, fällt man die Verbindung durch Zusatz von 50 g Äther wieder aus, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Die Verbindung wird schließlich in einem Rundkolben durch Erwärmen auf 40 bis 50 °C unter Saugen mit der Wasserstrahlpumpe in H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] übergeführt.

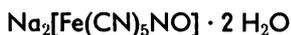
In reiner Form schneeweiß. Trocken unbegrenzt haltbar; an feuchter Luft allmählich Blaufärbung. Die Abspaltung von HCN beim Erhitzen setzt bei etwa 100 °C ein. In Wasser oder Äthylalkohol leicht löslich.

### **[NH<sub>4</sub>]<sub>4</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>]**                      Ammonium-hexacyanoferrat(II)



Zur Herstellung eines völlig kaliumfreien Salzes neutralisiert man eine konz. Lösung von reiner Hexacyano-eisen(II)-säure mit reiner 10%iger NH<sub>3</sub>-Lösung,

fällt das gebildete Salz mit Äthylalkohol aus und wäscht mehrfach mit Alkohol und dann mit Äther.



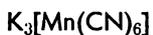
Natrium-pentacyanonitrosylferrat(III),  
(Nitroprussidnatrium)

40 g feingepulvertes Kalium-hexacyanoferrat(II) werden in einem Becherglas in 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Umrühren 64 ml  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,24 \text{ g/ml}$ ) zugegeben. Auf dem Wasserbad wird gelinde erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn auf Zugabe von  $\text{FeSO}_4$ -Lösung zu einer entnommenen Probe kein Berliner Blau, sondern ein dunkelgrüner Niederschlag entsteht. Nach ein bis zwei Tagen wird die Lösung möglichst genau mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, dann zum Sieden erhitzt, filtriert und eingedampft. Zur erkalteten Lösung gibt man ungefähr das gleiche Volumen an Alkohol, wodurch  $\text{KNO}_3$  zur Abscheidung gebracht wird. Das Filtrat läßt nach Verdampfen des Alkohols die dunkelroten Kristalle des Nitroprussidnatriums zur Abscheidung kommen, die mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet werden.

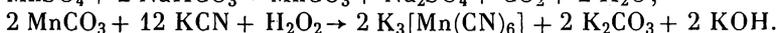


Kalium-pentacyanonitrosylthioferrat(II)

Nitroprussidnatrium wird bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet und in kaltem absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung, die durch Sättigen einer absolut methylalkoholischen Lösung von  $\text{KOH}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  hergestellt wurde, versetzt. Es fällt sofort ein mikrokristalliner, tiefblauer Niederschlag, der mit absolutem Methylalkohol gewaschen wird. Das Salz wird über  $\text{CaCl}_2$  im Vakuum getrocknet. In Wasser mit blauvioletter Farbe löslich.



Kalium-hexacyanomanganat(III)



Man stellt sich zunächst frisch gefälltes  $\text{MnCO}_3$  her, indem man eine Lösung von 50 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 120 ml  $\text{H}_2\text{O}$  langsam in eine Lösung von 75 g  $\text{NaHCO}_3$  in 950 ml  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ\text{C}$  einrührt (Vorsicht, schäumt!). Das Produkt wird abgenutscht, reichlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen und noch feucht mit einer Lösung von 135 g  $\text{KCN}$  in 270 ml  $\text{H}_2\text{O}$  kräftig verrührt, wobei eine Lösung von dunkelblauem  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  entsteht. Nun kühlt man auf etwa  $15^\circ\text{C}$  ab, setzt langsam unter Rühren 150 ml 30%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu und wartet einige Minuten, bis die Farbe nach tiefdunkelbraun umgeschlagen ist. Bei ausreichender Kühlung tritt eine nennenswerte  $\text{O}_2$ -Entwicklung nicht ein.

Man saugt die Lösung sofort durch eine bereitgestellte Nutsche, um geringfügige Mengen  $\text{MnO}_2$  u. dgl. zu entfernen, und läßt zur Kristallisation über Nacht im Eisschrank stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Weiteres Salz ist aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Übersichten mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und mehrtägiges Stehenlassen zu gewinnen.

Wenn das Salz umkristallisiert werden soll, übergießt man es mit der acht- bis zehnfachen Menge 10%iger  $\text{KCN}$ -Lösung, erwärmt auf dem Wasserbad unter

Rühren kurze Zeit auf 45 °C, saugt dann sofort ab, kühlt mit Eis und überschichtet wie oben mit Alkohol.

An der Luft beständige, dunkelrotbraune Nadeln; wird durch H<sub>2</sub>O unter Abscheidung von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·aq zersetzt.

### 6.1.7. Thiocyanatkomplexe (Rhodanokomplexe)

$K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4 H_2O$  Kalium-hexarhodanochromat(III)



Man erhitzt eine mäßig konzentrierte wäßrige Lösung von sechs Teilen KSCN und fünf Teilen Chromalaun zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad und dampft dann in einer Schale so weit ein, bis das Ganze beim Erkalten zu einer roten Kristallmasse erstarrt. Diese wird mit abs. Alkohol extrahiert, in dem sich das  $K_3[Cr(SCN)_6]$  sehr leicht löst, während  $K_2SO_4$  zurückbleibt. Nach dem Eindampfen der filtrierten Alkoholextrakte kristallisiert man das Salz noch mehrmals aus Alkohol um.

Das analoge Ammoniumsalz  $[NH_4]_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4 H_2O$  erhält man auf dieselbe Weise, nur tritt die Reaktion in der Lösung aus  $NH_4SCN$  und Ammoniumchromalaun erst nach kurzem Aufkochen ein.

Glänzende Kristalle, die im auffallenden Licht dunkelrot-violett, im durchscheinenden granatrot aussehen. Das Salz verändert sich weder an der Luft noch über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erst bei 110 °C verliert es das Kristallwasser.

$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$  Ammonium-tetrarhodanodiamminchromat(III),  
(REINECKE-SALZ)

34 g fein gepulvertes  $[NH_4]_2Cr_2O_7$  werden in 200 g in einer Porzellanschale geschmolzenem  $NH_4SCN$  (vorsichtig erhitzen) unter langsamem Umrühren eingetragen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten pulverisiert und mit wenig kaltem H<sub>2</sub>O einige Male ausgelaugt. Der Rückstand enthält dann das REINECKE-Salz, das zur Trennung von beigemischem MORLAND-Salz mit H<sub>2</sub>O von 50 °C ausgelaugt wird. Das MORLAND-Salz ist ein Guanidiniumsalz der REINECKE-Säure und bleibt auf dem Filter zurück.

Rubinrote glänzende Blättchen, lichtempfindlich. Als Reagenz zur quantitativen Kupferbestimmung benutzt.

### 6.1.8. Acetatokomplexe

$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO \cdot H_2O$  bas. Eisen(III)-acetat,  
Tri Eisen(III)-hexaacetatodihydroxo-monoacetat



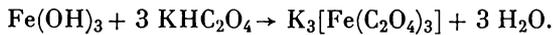
Zur Darstellung des Monoacetats fällt man stark verdünnte FeCl<sub>3</sub>-Lösung bei Zimmertemperatur mit NH<sub>3</sub>-Lösung, wäscht mehrere Tage mit kaltem H<sub>2</sub>O unter öfterem Abgießen und schließlich auf dem Filter gründlich aus und bringt den so erhaltenen Eisenoxidhydratbrei in etwa der gleichen Menge Eisessig durch

Erwärmen in Lösung. Die Kristallisation tritt ein, wenn man die Lösung mehrere Tage in einer offenen Schale an einem zugigen Ort stehenläßt. Nach dem Absaugen bewahrt man das Salz einige Zeit über Natronkalk auf, um die anhaftende Essigsäure zu beseitigen.

Durchsichtige, ziegelrote, rhombische Blättchen. Löst sich in kaltem Wasser langsam, in heißem H<sub>2</sub>O rasch.

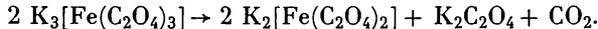
### 6.1.9. Oxalatokomplexe

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$       Kalium-trioxalatoferrat(III)



35 g FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O werden in 100 ml H<sub>2</sub>O gelöst und in der Siedehitze mit HNO<sub>3</sub> oxydiert. Nach Verdünnen auf zwei Liter wird mit NH<sub>3</sub> das Eisenoxidhydrat gefällt und einige Tage dekantierend gewaschen. Dann wird filtriert und nochmals mit heißem H<sub>2</sub>O gewaschen. Das Oxidhydrat wird nun langsam in eine heiße Lösung von 44 g Kaliumhydrogenoxalat in 100 ml H<sub>2</sub>O eingetragen. Sobald keine Auflösung des Eisenoxidhydrates mehr erfolgt, wird filtriert und auf dem Wasserbad zur Kristallisation eingengt. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Salzes ist direktes Sonnenlicht fernzuhalten. Die anfallenden smaragdgrünen Kristalle werden zunächst mit wenig H<sub>2</sub>O und darauf mit Alkohol gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Durch Lichteinfluß wird das Fe<sup>III</sup> reduziert, wobei CO<sub>2</sub> frei wird:



Die Reaktion läßt sich zur Messung der Lichtmenge nutzbar machen.

## 6.2. Kolloide

Prinzipiell lassen sich alle Stoffe in kolloider Verteilung herstellen. Man unterscheidet zwei präparative Hauptverfahren, die Kondensation, bei der molekular gelöste Stoffe zu Kolloiden aggregiert werden, und die Dispersion, bei der ein grobdisperses Material auf kolloidale Feinheit zerkleinert wird.

### 6.2.1. Kondensationsverfahren

#### Kolloides Silber

0,2 bis 1 ml N/10-Silbernitratlösung auf 500 ml H<sub>2</sub>O wird tropfenweise mit etwa 1 ml verdünnter Hydrazinhydratlösung versetzt. Die Lösung färbt sich grünlich-grau und wird meist schnell trüb.

#### Schwefelso

50 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7 H<sub>2</sub>O löst man in 30 ml H<sub>2</sub>O, trägt die Lösung tropfenweise in 70 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein, wobei letztere mit Eis gekühlt wird (Abzug). Unter Entwicklung von H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> entsteht eine dickflüssige Reaktionsmasse, der man

30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zusetzt und zehn Minuten auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Man erhält eine klar-gelbe Flüssigkeit, filtriert durch Glaswolle und läßt abkühlen, wobei sich wieder fester Schwefel ausscheidet. Der Rückstand kann in der vorliegenden Form, oder nachdem er durch Abzentrifugieren noch weiter gereinigt wurde, zur Herstellung von Schwefel- $\mu$ -Solen verwendet werden; man verdünnt kleine Mengen davon mit einem großen Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}$  und erhält klare, sehr beständige Systeme. Will man die überschüssigen Salze, besonders  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , durch Dialyse entfernen, so scheidet sich allmählich auch der Schwefel aus.

### $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol

Man stellt durch halbstündiges Kochen von feinpulverisiertem  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Abfiltrieren vom Rückstand eine annähernd gesättigte Lösung von  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  her, verdünnt 20 ml davon auf 100 ml und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung ein. Man erhält eine klargelbe Lösung eines sehr feinteiligen kolloiden  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Die Lösung ist beständig auch beim Erwärmen, jedoch gegen Elektrolyte sehr empfindlich.

Durch Auflösen von weiteren Mengen  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der Kolloidlösung und nochmaliges Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  kann man das Sol bis auf über 35% an  $\text{As}_2\text{S}_3$  anreichern.

## 6.2.2. Dispersionsverfahren

### Kolloides Kupfer mit Schutzkolloid

2 ml 1%ige  $\text{CuSO}_4$ -Lösung + 2 ml 5%ige  $\text{NH}_3$ -Lösung + 1 bis 4 ml 0,4%ige wäßrige Gummiarabikumlösung + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden mit 2 ml 1%iger Hydrazinhydratlösung versetzt.

Die Flüssigkeit wird im ERLENMEYER-Kolben auf dem Drahtnetz vorsichtig bis nahe zum Sieden erwärmt. Umschütteln ist zu vermeiden. Nach ein bis zehn Minuten zeigt sich schwache Rotfärbung, die sich dann schnell vertieft. Bei richtigem Verlauf des Versuchs erhält man ein leuchtend rotes klares Kupfersol. Entsteht etwa ein Kolloid von grüner oder trüber Mischfarbe, so ist das Hydrazinhydrat nicht mehr genügend wirksam.

### $\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol

Man verreibt 1 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in der Reibschale mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt unter weiterem Umrühren mit dem Pistill 10 ml verdünnte  $\text{HCl}$  (2 N) zu. Es entsteht ein roter Niederschlag von  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; man spült diesen mit der überstehenden Flüssigkeit auf ein Filter, läßt ablaufen und wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Das anfänglich klar-gelbe Filtrat beginnt nach einiger Zeit rötlichtrüb abzulaufen; man unterbricht die Filtration, spritzt den Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{O}$  in einen ERLENMEYER-Kolben und verdünnt auf etwa 100 ml. Ein zunächst noch vorhandener Niederschlag verteilt sich allmählich in der Flüssigkeit; nach einigen Stunden erhält man ein orangefarbenes klares Sol von  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

$\text{V}_2\text{O}_5$ -Sol ist optisch anisotrop; es bilden sich beim längeren Stehen submikroskopische, stäbchenförmige Kriställchen aus, die eine Stäbchendoppelbrechung

hervorrufen. Äußerlich ist die Erscheinung daran kenntlich, daß das Sol beim Umschütteln Schlieren zeigt. Bei obigem Sol tritt die Schlierenbildung einige Wochen nach der Herstellung auf.

### Kolloide Kieselsäure

Man löst 20 g kristallisiertes Natriumsilicat in 70 ml heißem  $H_2O$  und läßt nach eventueller Filtration erkalten. Von dieser Lösung tropft man unter Umrühren so viel in eine Mischung von 20 ml konz.  $HCl$  und 40 ml  $H_2O$  ein, bis die durch zugefügtes Phenolphthalein an der Eintropfstelle auftretende Rosafärbung gerade nicht mehr verschwindet. Um die Ionen von den Kolloiden zu trennen, füllt man die klare kolloide Lösung in einen Dialysierapparat, der im einfachsten Fall aus einer Dialysierhülle, hängend in einem mit destilliertem  $H_2O$  gefüllten Becherglas, besteht. Das im äußeren Teil befindliche  $H_2O$  wird mehrmals am Tage erneuert, und zwar so lange, bis es fast keine Reaktion auf  $Cl^-$  mehr zeigt.

### 6.3. Alkoholate und Ester

$Al(OC_2H_5)_3$       Aluminiumäthylat

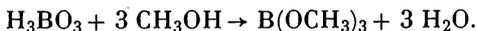


In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 27 Teile Aluminiumspäne oder Aluminiumfeile mit 276 Teilen 100%igem Äthylalkohol übergossen und mit 0,1 bis 0,25 Teilen  $HgCl_2$  und einer Spur  $J_2$  versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnt eine sich allmählich steigernde  $H_2$ -Entwicklung.

Tritt die Reaktion nicht sofort ein, so erwärmt man vorsichtig unter Schütteln auf dem Wasserbad; sollte das Aluminium auch dann nicht reagieren, so muß es mit verd.  $NaOH$  kurz angeätzt werden. Das  $NaOH$  entfernt man durch wiederholtes Dekantieren mit absol. Alkohol.

Wenn die Reaktion nachläßt, erhitzt man noch mehrere Stunden auf dem Wasserbad, bis der graue Brei von Al-Äthylat sich aufgebläht hat und blättrig und trocken erscheint. Dann destilliert man aus einem Ölbad von 210 bis 220 °C den überschüssigen Alkohol ab. Den dunklen flüssigen Rückstand gießt man rasch in einen CLAISEN-Kolben und destilliert ihn mit der leuchtenden Flamme unter Verwendung eines kurzen, weiten Luftkühlers im Vakuum. Das klare flüssige Destillat wird in eine gut schließende Glasstöpselflasche umgefüllt, in der es zu einer schneeweißen Masse erstarrt.  $F$ : 130 °C;  $Kp$ : 210 bis 220 °C bei 10 Torr.

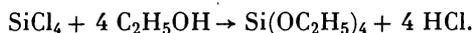
$B(OCH_3)_3$       Borsäuremethylester



Borsäuremethylester wird dargestellt durch Erhitzen von  $H_3BO_3$  mit  $CH_3OH$  in Gegenwart von konz.  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  als wasserentziehendem Mittel. Zur Trennung des gebildeten Esters vom Alkoholüberschuß wird das Reaktionsgemisch über  $CaCl_2$  stehengelassen. Es bilden sich zwei Schichten; aus der unteren wird der Alkohol regeneriert, aus der oberen das reine  $B(OCH_3)_3$  durch fraktionierte Destillation gewonnen.

Wasserhelle Flüssigkeit, brennt mit grüner Flamme;  $Kp$ : 68,7 °C.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$             Kieselsäureorthoäthylester



Man läßt zu 40 g  $\text{SiCl}_4$ , das sich in einem Kolben mit langem Rückflußkühler befindet, die 1,1fache stöchiometrische Menge frisch destillierten absoluten Alkohol zutropfen, dabei entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Es ist nicht nötig zu kühlen. Man kocht zum Schluß einige Zeit unter Rückfluß und fraktioniert das Rohprodukt aus einem Kolonnenaufsatz. Das Tetraäthylsilicat destilliert scharf bei 168 bis 169 °C. Höher siedende Ester der Meta- und Polykieselsäuren bleiben im Rückstand.

Farblose Flüssigkeit, mit  $\text{H}_2\text{O}$  unmischbar, wird langsam hydrolysiert; *Kp.* 165 °C.

## **F. QUALITATIVE ANALYSE**

### **F.1. Allgemeiner Teil**

#### **1.1. Die Aufgaben der qualitativen Analyse in der Chemie**

Die qualitative Analyse beschäftigt sich ausschließlich mit der Frage, welche Elemente, Molekeln oder Ionen in einem Stoff enthalten sind. Dagegen wird in der quantitativen Analyse die Frage nach dem „Wieviel“ gestellt, nachdem mit Hilfe der qualitativen Analyse die Zahl der einzelnen Bestandteile ermittelt worden ist.

Diese so einfach erscheinenden Definitionen sind jedoch problematisch. Bei der in der heutigen Zeit entwickelten Analysenmethodik ist es möglich, in jedem beliebigen Stoff eine Vielzahl von Elementen nachzuweisen, auch Elemente, die man in diesem Stoff nicht erwartet. Der Gehalt dieser Elemente kann allerdings um Größenordnungen unter dem Gehalt der Hauptbestandteile liegen. Wenn der Analytiker heute sagt: Im Stoff A ist das Element B vorhanden, so hat diese Aussage nur dann Sinn, wenn die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion angegeben wird. Daraus folgt, daß man auch in der qualitativen Analyse quantitative Betrachtungen anstellen muß.

Der Student muß sagen können, ob der gefundene Bestandteil als Hauptbestandteil, Nebenbestandteil oder nur in Spuren vorliegt. Zumindest muß bekannt sein, mit welchem Reagens der Stoff nachgewiesen wurde.

Ein weiterer Schritt auf dem Weg zum halbquantitativen Arbeiten sind die sog. „präparativen Trennungen“. Bei dieser Analysenmethode werden die nachzuweisenden Bestandteile der Analysenprobe als Niederschläge abgetrennt. Diese im Zentrifugen- oder Reagenzglas gesammelten Niederschläge müssen bei der Abgabe des Analysenergebnisses vorgewiesen werden.

Um die Genauigkeit einer analytischen Reaktion auch praktisch abschätzen zu können, ist es bei der Durchführung von Einzelreaktionen erforderlich, daß von Probelösungen mit bekanntem Gehalt an dem zu suchenden Element ausgegangen wird. Dabei hat sich eine Konzentration von 0,1 N als zweckmäßig erwiesen.

Wie jeder andere Zweig der Chemie, so hat sich auch die Methodik der qualitativen Analyse weiterentwickelt. Als im 18. Jahrhundert die Zahl der bekannten Elemente und Verbindungen immer mehr zunahm, mußte man die qualitativen Untersuchungen systematischer gestalten. Der Schwede BERGMAN trennte die

Elemente auf Grund ihres unterschiedlichen Verhaltens zu Schwefelwasserstoff in Gruppen. Die einzelnen Ionen wies er durch individuelle Einzelreaktionen nach. Dieses Verfahren wurde im Laufe des 19. Jahrhunderts weiterentwickelt. Ein wesentliches Verdienst kommt hierbei FRESSENIUS<sup>1)</sup> und TREADWELL<sup>2)</sup> zu. Es entstand ein zuverlässiges System, der „klassische Trennungsgang“. Die Substanzmengen betragen 0,5 bis 5,0 g. Man bezeichnet diese Methode als „Makroanalyse“.

Um wenig Substanz zu untersuchen, wurde Ende des 19. Jahrhunderts die Mikroanalyse entwickelt. An die Stelle des Reagenzglases trat der Objektträger; der Mikroskopisch wurde zum Arbeitsplatz. Zur Aufgabe des Analytikers gehörte es, kristalline Verbindungen herzustellen und sie auf Grund der Kristallform zu identifizieren. Hauptbegründer dieser Methode war BEHRENS<sup>3)</sup>. Die zu untersuchenden Proben können bis zu 1 mg betragen. Neben der vollkommen anderen Größenordnung gegenüber der Makroanalyse wird hier auch das Prinzip der systematischen Analyse verlassen; unter dem Mikroskop kann man schlecht einen Trennungsgang durchführen. Es gelang, viele Identitätsreaktionen zu finden, die es gestatten, direkt aus dem Substanzgemisch ohne Abtrennung nacheinander die Bestandteile zu identifizieren. Die Kristallfällungen blieben nicht die einzigen Identitätsreaktionen. Durch die Entwicklung der organischen Chemie bekam der Analytiker Reagenzien in die Hand, die sehr kräftige Farbeffekte mit anorganischen Ionen zeigen. Zur Untersuchung reichte dann ein Tropfen Lösung; die „Tüpfelreaktionen“ entstanden.

Seit 1920 wurde diese Methode bis zur Vollkommenheit ausgearbeitet. Besonders verdient machten sich dabei F. FEIGL [6] und N. A. TANANAJEW [17]. In bezug auf die Größenordnungen der Substanzen wird der Chemiker im allgemeinen sicht- und wägbare Mengen zur Verfügung haben. Um die Nachteile des Makroverfahrens und die diffizile Arbeitsweise der Mikrotechnik zu umgehen, entwickelte sich die Halbmikroanalyse oder Semimikroanalyse, bei der mit Substanzmengen von 20 bis 200 mg gearbeitet wird und die in ihren Arbeitsmethoden sehr flexibel ist. Hervorragenden Anteil hatte daran der schwedische Chemiker SCHOLANDER [13]. Für den Unterricht stellt sie eine ideale Methode dar.

Die beiden anderen Möglichkeiten, Identitätsreaktionen oder systematischer Trennungsgang, sollten auch im Unterricht ausgeschöpft werden, wobei der Schwerpunkt auf den Trennungen liegt. Die Eigenschaften der Stoffe kann man durch Abtrennen von anderen auf Grund von verschiedener Basizität, Löslichkeit usw. am besten praktisch kennenlernen.

Die breite Anwendung der Identitätsreaktionen erfolgt in den Industrie- und Forschungslaboratorien. Hier kommt es auf Schnelligkeit an. Die Hauptbestandteile der Probe sind meist bekannt. Dadurch kann man beurteilen, ob die Nachweise der anderen Bestandteile gestört werden. Der gelernte Analytiker und praktische Chemiker kann sich mit Hilfe dieser Methode auf schnellem Wege über die Zusammensetzung einer Probe orientieren. Wesentlichen Anteil an der Entwicklung dieses Gebietes hatte G. CHARLOT, Allg. [4].

---

1) FRESSENIUS, C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1841.

2) TREADWELL, W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 1. Bd. Qualitative Analyse, F. Deuticke, Leipzig u. Wien 1899.

3) BEHRENS, H., Z. analyt. Chem. 30, 125 (1891).

## 1.2. Allgemeine Reaktionen in der qualitativen Analyse

Je nach Art der Analyse und der Ausführung können verschiedene Reaktionstypen angewendet werden, deren Kenntnis zur Bewertung des Ergebnisses wichtig ist.

### 1.2.1. Gruppenreaktionen

Gruppenreagenzien reagieren mit einer Gruppe von Ionen auf gleiche Weise. Die Anwendung und vor allem die gedankliche Auswertung des Ergebnisses der Gruppenreaktionen üben einen großen Einfluß auf den Gang der Analyse aus. Es werden nur relativ wenig Reagenzien verwendet, die aussagen, ob eine Gruppe von Ionen anwesend ist oder nicht. Der Wert der Gruppenreaktionen liegt in der negativen Aussage. Eine positive Aussage läßt noch keinen Schluß auf die Art und Anzahl von einzelnen Ionen zu. Bekannte Gruppenreagenzien sind:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{KJ}_3$ -Lösung,  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

### 1.2.2. Selektive Reaktionen

Eine Reaktion ist selektiv, wenn nur wenige Substanzen eine ähnliche Reaktion zeigen. Wenn es solche Ionen sind, die verschiedenen analytischen Gruppen angehören, kann man unter der Voraussetzung einer sauberen Trennung eine selektive Reaktion als beweisend betrachten. Ein selektives Reagens sollte nur unter den angegebenen Reaktionsbedingungen verwendet werden, da sonst Fehlentscheidungen zustande kommen. Die Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration können die Selektivität einer Reaktion ändern.

### 1.2.3. Spezifische Reaktionen

Wenn nur ein einziges Element oder Ion unter vorgeschriebenen Bedingungen von einem Reagens angezeigt wird, ist die Reaktion spezifisch.

Die spezifischen Reaktionen sollen einfach und überschaubar sein. Es ist von geringem Wert, wenn die Reaktion unzuverlässig ist, das heißt, daß sie aus ungeklärten Gründen manchmal nicht abläuft. Es gibt noch nicht viele „ideale Reaktionen“.

Durch die Anwendung von organischen Reagenzien vermehrt sich ihre Anzahl ständig. Ein typisches spezifisches Reagens ist das seit langem zum Nickel-nachweis verwandte Diacetyldioxim, welches nur mit Nickel(II)-Ionen einen himbeerfarbenen, charakteristischen Niederschlag gibt.

Falls die Ionen abgetrennt sind, die mit einem Gruppenreagens oder einem selektiven Reagens reagieren, können diese Reagenzien spezifisch sein. Cadmium kann mit Schwefelwasserstoff spezifisch als Cadmiumsulfid nachgewiesen werden.

### 1.2.4. Empfindlichkeit analytischer Reaktionen

Eine analytische Reaktion muß empfindlich sein. Das bedeutet, daß geringe Mengen eines Bestandteiles noch deutlich und sicher nachgewiesen werden

können. Andererseits hat die Empfindlichkeit ihre Grenzen. Man kann mit sehr empfindlichen Reaktionen und sorgfältiger Anreicherung in natürlichen Mineralien und Erzen fast jedes Element nachweisen. Für die qualitative Analyse wären spezifische Reaktionen mit ungefähr gleicher Empfindlichkeit die beste Lösung. Das trifft leider nicht zu und ist in absehbarer Zeit nicht zu verwirklichen. Daher wird von jeder analytisch wichtigen Reaktion die Empfindlichkeit angegeben.

Theoretisch tritt die erste Spur eines Niederschlags in Lösung auf, wenn die Konzentration der Reaktionspartner das Löslichkeitsprodukt erreicht hat. Diese Spuren sind noch nicht wahrnehmbar, da die Fällung erst das Stadium der Keimbildung und des kolloidalen Zustandes durchläuft. Erst dann treten sichtbare Veränderungen in der Lösung auf und können zur Bestimmung der Empfindlichkeit herangezogen werden.

Bei Farbreaktionen muß die Konzentration der Reaktionspartner solche Werte erreichen, daß das Auge die Farbänderung wahrnimmt. Je nach der Wellenlänge des nicht absorbierten Lichtes ist die Farbintensität verschieden. Die Empfindlichkeit einer Farbreaktion hängt demnach auch von der Farbe des Reaktionsproduktes ab. Wie bei den Fällungsreaktionen ist die chemische Reaktion bereits eingetreten, bevor sie vom Auge wahrgenommen wird. Deshalb ist es nicht möglich, die Empfindlichkeit einer Reaktion zu berechnen, sie muß experimentell bestimmt werden. Die theoretische Empfindlichkeit ist größer als die tatsächliche. Sie hängt ab:

1. von der Empfindlichkeit unserer Sinnesorgane,
2. von den verwendeten Geräten und Instrumenten  
(Reagenzglas, Objektträger, Lupe, Mikroskop),
3. von den Reaktionsbedingungen ( $pH$ -Wert, Temperatur, Konzentration),
4. von den anwesenden Fremdelementen.

Da die Empfindlichkeit visuell bestimmt wird, hängt ihr Wert von den subjektiven Eigenschaften des betreffenden Beobachters ab. Es ist verständlich, daß die Angaben der Empfindlichkeit bei verschiedenen Autoren variieren. Die Empfindlichkeit wird verschieden definiert:

a. Die absolute Empfindlichkeit oder *Erfassungsgrenze* (EG) (FEIGL<sup>1</sup>) ist die kleinste Menge eines Elements in  $\mu g$  (früher  $\gamma$ ), die noch mit Hilfe der betreffenden Reaktion in einem angegebenen Volumen nachgewiesen werden kann.

Um die Schreibweise zu vereinheitlichen, gibt FEIGL<sup>2</sup>) die EG wie folgt an:  
5[A]<sup>0,03</sup>.

Die Zahl vor der Klammer ist die Substanzmenge in  $\mu g$ , die in dem als Exponenten angegebenen Volumen (ml) noch sicher nachgewiesen werden kann.

Der Buchstabe in der Klammer bedeutet die Art der Ausführung der Reaktion:

- [A] = Tüpfeln auf der Tüpfelplatte;
- [B] = Tüpfeln auf Filtrierpapier;
- [C] = Reaktion im Halbmikroreagenzglas;
- [D] = Reaktion im Makroreagenzglas;
- [H] = Kristallfällung unter dem Mikroskop;
- [V] = beliebige andere Methoden.

<sup>1</sup>) FEIGL, F., *Mikrochemie* 1, 4 (1923).

<sup>2</sup>) FEIGL, F., *Chemikerkalender* 1929, II, 375.

Diese Empfindlichkeitsangabe hat heute keine große Bedeutung mehr; die Angabe erfolgt jetzt durch die Grenzkonzentration.

b. Die *Grenzkonzentration* (GK) (HAHN<sup>1</sup>) ist die äußerste Verdünnung einer Lösung, in der das betreffende Ion oder Element noch nachgewiesen werden kann.

Die GK wird als Verhältnis der Gewichtsmenge des nachzuweisenden Ions zum Gesamtgewicht des Lösungsmittels angegeben. Dabei wird die Menge des nachzuweisenden Ions gleich 1 g gesetzt, so daß die GK als Quotient, z. B. 1:100000 geschrieben wird. Die Angabe einer GK 1:50000 bedeutet also, daß man 1 g des betreffenden Ions in 50 kg Lösungsmittel nachweisen kann. Wie bei der EG spielt auch hier das zur Analyse verwendete Volumen eine Rolle. Mit 1 ml Lösung kann der Nachweis fehlschlagen, während in 1 l der Lösung gleicher Konzentration eine Färbung oder Trübung sichtbar wird. Die analytischen Nachweise werden je nach der Methode in verschiedenen Volumina durchgeführt. Innerhalb einer Methode (Makro-, Halbmikro-, Tüpfelanalyse) können die Volumina gleich gehalten werden. Die internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien der Union Internationale de Chimie<sup>2</sup>) hat folgende Standardvolumina  $V$  für analytische Reaktionen festgelegt:

Reaktionen im Makroreagenzglas (15 mal 1,5 cm)	$V = 5$ ml,
Reaktionen im Halbmikroreagenzglas (8 mal 1 cm)	$V = 1$ ml,
Reaktionen auf der Tüpfelplatte	$V = 0,03$ ml,
Reaktionen auf dem Filtrierpapier	$V = 0,03$ ml,
Reaktionen unter dem Mikroskop	$V = 0,01$ ml.

Wenn man das angegebene Probenvolumen einhält, ist die Empfindlichkeit eindeutig durch die Grenzkonzentration bestimmt, da sich aus der Analysenvorschrift das Volumen  $V$  ergibt. Es ist zweckmäßig, die GK als Potenz anzugeben, da meist große Zahlenwerte auftreten. Es wird dann

$$1:50000 = 1:5 \cdot 10^4 = 10^{-4,7},$$

$$1:100000 = 1:10^5 = 10^{-5}.$$

Dieser Wert kann wie der pH-Wert oder  $pK$ -Wert als negativer dekadischer Logarithmus geschrieben werden. Er wird als  $p_D$ -Wert bezeichnet. Einer GK von  $10^{-4,7}$  entspricht demnach ein  $p_D$ -Wert von 4,7.

Die Empfindlichkeit der meisten analytischen Reaktionen liegt bei  $p_D = 5$  bis 6. Die obere, analytisch noch brauchbare Empfindlichkeit liegt bei  $p_D = 8$ , die untere bei  $p_D = 3$ . Unter  $p_D = 3$  wird die Reaktion zu unempfindlich. Die obere Grenze der Empfindlichkeit wird nicht durch die Leistungsfähigkeit der analytischen Nachweise bestimmt, sondern durch die in geringsten Spuren überall anwesenden Elemente. Dieser Wert ist für jedes Element verschieden, er wird als „Allgegenwartskonzentration“ bezeichnet. Deshalb haben hochempfindliche Reaktionen, von der Spurenanalyse abgesehen, keinen analytischen Wert. Der spektralanalytische Natriumnachweis kann z. B. nur bedingt für die normale Analytik herangezogen werden, da schon  $0,001 \mu\text{g Na}^+$  die Flamme gelb färben.

<sup>1</sup>) HAHN, F. E., Mikrochemie 8, 75 (1930).

<sup>2</sup>) Deuxième Rapport de la „Commission internationale des Reactions et Reactifs analytiques nouveaux“ de l'Union internationale de Chimie, par WENGER, GILLIS et VAN NIEUWENBURG, Wepf et Cie., Bâle 1945.

Im Spektroskop tritt die gelbe *D*-Linie bei noch geringeren Konzentrationen auf.

Verwendet man hochempfindliche Reaktionen zur Spurenanalyse, muß prinzipiell vorher mit allen Gefäßen und Reagenzien eine Blindreaktion durchgeführt werden.

Durch die Anwesenheit von Fremdionen in größeren Konzentrationen wird die allgemeine Empfindlichkeit herabgesetzt. Diese „Störungen“ werden bei der Beschreibung der Nachweisreaktion mit angegeben. Zu dem veränderten  $p_D$ -Wert sollte das Verhältnis der Konzentration des störenden Iones zum nachgewiesenen Ion angegeben werden. Es wird als *Grenzverhältnis* bezeichnet.<sup>1)</sup>

GILLIS<sup>2)</sup> stellt die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Verhältnis der Komponenten in einem Raumiagramm dar. Die Diagramme zeigen, wie relativ ungenau die Empfindlichkeitsangaben sind.

Trotzdem sind sie notwendig und für die analytische Praxis unentbehrlich.

### 1.3. Organische Reagenzien in der Analyse

Der russische Gelehrte Tschugajew veröffentlichte 1905 eine Arbeit<sup>3)</sup>, in der die Reaktion von  $\alpha$ -Dioximen mit Nickel-Ionen beschrieben wurde. Er fand, daß mit Diacetyldioxim in einer ammoniakalischen oder essigsäuren Nickelsalzlösung leuchtend rote Nadeln ausfallen. Das war eine der ersten Reaktionen mit organischen Reagenzien, die analytisch verwertet wurden. Sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analytik sind seitdem ständig neue organische Reagenzien bekannt geworden, die sich bald mit Erfolg durchsetzten.

Die Vorteile von organischen Reagenzien gegenüber den anorganischen sind:

- a. Viele Reagenzien sind selektiver, z. T. auch spezifischer. Durch geschicktes Arbeiten ist oft eine Trennung innerhalb einer Gruppe nicht notwendig.
- b. Die Reaktionen sind empfindlicher. Die Spurenanalyse in technischen Produkten ist vorwiegend mit organischen Reagenzien unter Anwendung der Tüpfeltechnik erfolgversprechend. Deshalb ist bei der Verwendung in der normalen Analyse eine Blindprobe erforderlich.
- c. Es treten kräftige, charakteristische Färbungen auf, daher die große Empfindlichkeit. Neben farbigen Niederschlägen spielen auch gefärbte Lösungen eine große Rolle. Die Intensität der Färbung erlaubt Schlüsse auf den Gehalt der Probe an der Komponente. Durch die Anwendung der Kolorimetrie und Spektralphotometrie (s. G.III.2.) erfolgt die quantitative Auswertung.
- d. Die als Niederschläge ausfallenden Reaktionsprodukte sind schwer löslich, ihr Löslichkeitsprodukt ist sehr klein. Darauf beruht die große Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen. Zur Abtrennung des Ions von anderen können organische Reagenzien meist nicht verwendet werden, da der Reagenzüberschuß die weiteren Operationen stört und nur durch zeitraubendes und umständliches Arbeiten entfernt werden kann.

1) SCHOORL, N., Z. analyt. Chem. 46, 658 (1907).

2) GILLIS, I., Mikrochemie 36/37, 151 (1931).

3) Tschugajew, L. A., Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2520 (1905).

- e. Die organischen Komplexe und Farbstoffe sind meist in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Man kann deshalb durch Extraktion die Empfindlichkeit und Spezifität einer Reaktion steigern. Auf diesem Wege können Spuren angereichert werden (s. Kap. G.4.5.2.).

So vorteilhaft organische Reagenzien auch sind, bei ihrer Verwendung in einem analytischen Praktikum ist einiges zu beachten:

1. Da in diesem Stadium der Ausbildung bei dem Studenten kaum umfassende Kenntnisse der organischen Chemie vorhanden sind, ist er nicht in der Lage, die Reaktionen erschöpfend theoretisch zu verstehen. Es ist nicht sinnvoll, die Strukturformeln wie eine Vokabel auswendig zu lernen. Wichtig ist, daß das Verständnis für das Reaktionsprinzip vorhanden ist.
2. Die hohe Spezifität und die leichte Anwendbarkeit, verbunden mit der großen Empfindlichkeit, verleiten oft zu einer Anwendung von organischen Reagenzien an einer ungeeigneten Stelle des Analysenganges. Die Folge ist, daß nicht mehr getrennt und unsauber gearbeitet wird. Die mannigfaltige Reaktionsfähigkeit der Elemente bleibt verborgen, abgesehen davon, daß das Analyseergebnis falsch wird.

Die Anwendung organischer Reagenzien setzt eine gewisse analytische Erfahrung voraus, da nicht alle Reaktionen so spezifisch sind wie der Nickelnachweis mit Diacetyldioxim.

Die etwa 25 organischen Reagenzien, die im speziellen analytischen Teil neben den anorganischen aufgeführt sind, stellen nur eine kleine Auswahl der verfügbaren Reagenzien dar. Es sind im Unterricht brauchbare Reaktionen, die mit den anorganischen Nachweisen zusammen benutzt werden sollen.

Die Beschreibung der Reaktionen erfolgt im speziellen Teil bei dem nachzuweisenden Ion. An dieser Stelle sollen systematische Betrachtungen angestellt werden, wobei die analytischen Erscheinungen im Vordergrund stehen.

### 1.3.1. Analytische Wirkungsweise von organischen Reagenzien

Da in vielen Fällen die organischen Reagenzien als Komplexbildner wirken, werden sie bevorzugt zum Kationennachweis verwendet. Für den Anionennachweis sind nur wenig empfehlenswerte organische Reagenzien bekannt. Bei den wichtigsten Anionen ist der klassische anorganische Nachweis vorzuziehen.

Über die Theorie der Komplexbildung sowie über den Aufbau und die Arten von Komplexen informiere man sich in Kap. D.I.4.6.

Nach ihrem analytischen Verhalten kann man organische Reagenzien in folgende Gruppen unterteilen:

#### 1.3.1.1. Bildung von gefärbten inneren Komplexsalzen

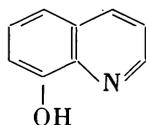
Dieser Verbindungstyp kommt am häufigsten bei der Verwendung von organischen Reagenzien vor. Das Metallion ersetzt den Wasserstoff einer sauren organischen Gruppe ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{NOH}$ ) und bildet außerdem noch koordinative Bindungen mit einem Zentralatom aus. Am Zentralatom muß mindestens ein freies Elektronenpaar vorhanden sein, z. B.



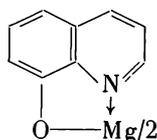
Es entsteht ein Ring, der fünf oder sechs Atome enthält und deshalb sehr stabil ist (s. Kap. Bindungstheorie). In der Regel überlappen die Orbitale der organischen Molekeln mit den Orbitalen des Metallions. Es besteht dann zwischen der sauren organischen Gruppe und dem Metallion keine echte Ionenbeziehung mehr. Die übliche Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebervalenzen ist deshalb nicht mehr zulässig. Die noch verwendete unterschiedliche Schreibweise in den Strukturformeln (Pfeil und Strich) versucht die Oxydationszahl des Metalls darzustellen, gibt aber nicht die Bindungsverhältnisse wieder.

Die Bindungsverhältnisse sind die Ursache für die intensive Färbung und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Da das Metall koordinativ gesättigt ist und keine ionogenen Eigenschaften mehr besitzt, ist keine Hydratation möglich. Daraus folgt, daß Verbindungen dieser Gruppe extrem schwer in Wasser löslich sind. Als Beispiele von organischen Reagenzien, die mit Metallionen innere Komplexe bilden, seien angeführt:

a. 8-Oxychinolin (Oxin). Es bildet mit vielen Metallen Innerkomplexe mit einem Fünfring:



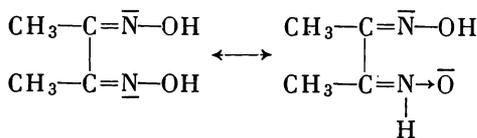
8-Oxychinolin



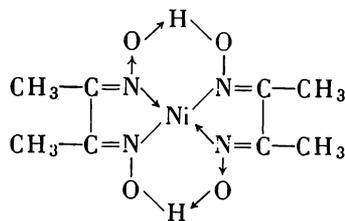
Mg-Komplex des 8-Oxychinolins

Analytisch wichtig ist u. a. das Magnesiumoxinat, ein grüngelber Niederschlag. Die Reaktion ist nicht spezifisch, viele Schwermetallionen geben ebenfalls ähnliche Niederschläge.

b. Diacetyldioxim



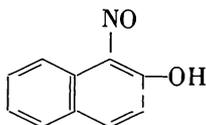
tautomere Formen des Diacetyldioxims



Nickel-Diacetyldioxim

Das Reagens ist spezifisch für Nickel. In salzsaurer Lösung bildet es mit Palladium(II)-Ionen einen gelben Niederschlag. Mit Eisen(II)-Ionen entsteht in ammoniakalischer Lösung eine tiefrote Färbung.

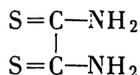
c.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol



Empfindliches Reagens auf Kobalt.

## d. Rubeanwasserstoff

Als Diamid der Thiooxalsäure wird er zum empfindlichen Kupfernachweis verwendet.



## e. Diphenylthiocarbazon (Dithizon)

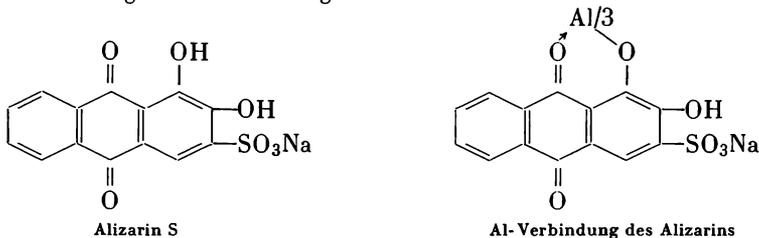
Näheres siehe Kap. F.3.3. u. G.I.4.5.2.

## 1.3.1.2. Farblacke

Bei der Bildung von Farblacken liegen komplizierte chemische Verhältnisse vor. Auf jeden Fall werden ausgefällte Hydroxide durch Adsorption angefärbt. Es ist nicht immer zu entscheiden, ob der Farbstoff selbst oder die Komplexverbindung adsorbiert wird.

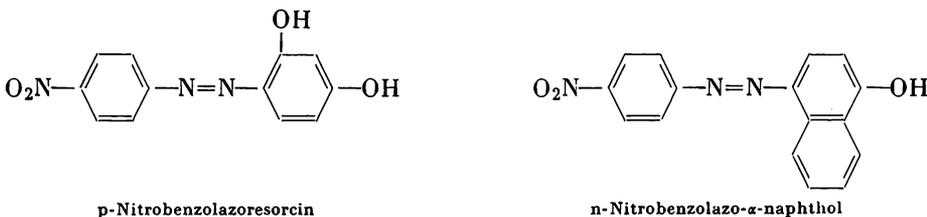
Als wichtigste Vertreter dieser Gruppe sind zu nennen:

*Alizarin*, 1,2-Dioxyanthrachinon. Es ist ein selektives Reagens auf  $\text{Al}^{3+}$ . In essigsaurer Lösung entsteht ein ziegelroter Farblack.



Die Reaktion auf Zirkonium ist spezifisch, da sich der Farblack noch in 11 M HCl bildet. In diesem pH-Gebiet bilden die anderen Kationen keine Farblacke mehr.

Das unter dem Trivialnamen bekannte *Magneson*, p-Nitrobenzolzoresorcin oder p-Nitrobenzol- $\alpha$ -naphthol, ist ein Azofarbstoff, der Farblacke bildet:

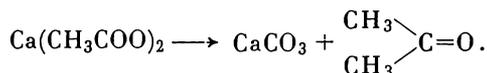


Weitere organische Farbstoffe, die Farblacke bilden, sind *Chinalizarin*, 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, als Reagens auf Beryllium, *Morin*, 3,5,7,2',4'-Pentahydroxyflavon als Reagens auf Aluminium und das Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure (Aluminon) für den Aluminiumnachweis.

## 1.3.1.3. Synthese von Farbstoffen durch Reaktion mit dem nachzuweisenden Ion

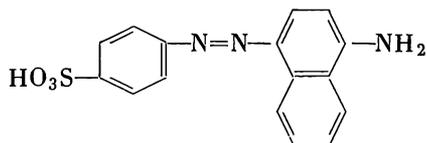
Die Zahl der Reaktionen ist hier naturgemäß nicht so groß wie bei den vorigen Gruppen.

Unter anderem gehört dazu die Indigosynthese als Acetatnachweis, in der aus Calciumacetat durch trockene Destillation Aceton entsteht:

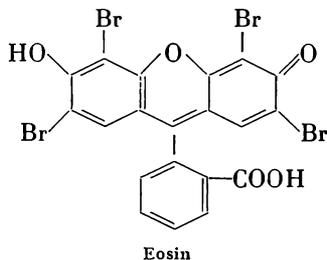


Das Aceton wird mit *o*-Nitrobenzaldehyd zu Indigo kondensiert.

Durch Diazotierung von Sulfanilsäure (LUNGE I) und Kupplung mit aromatischen Aminen kann Nitrit nachgewiesen werden. Die am häufigsten verwendete Kupplungskomponente ist  $\alpha$ -Naphthylamin (LUNGE II; vgl. F.2.1.6.2.). Der rote Azofarbstoff hat die Formel:



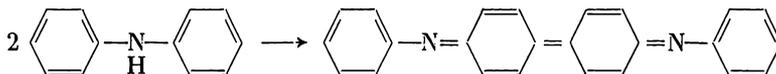
Brom reagiert mit Fluorescein zu dem roten Farbstoff Eosin. Es handelt sich in diesem Fall um die Bromierung aromatischer Kerne:



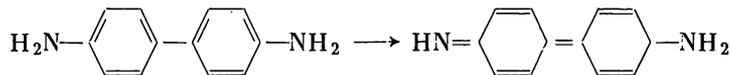
#### 1.3.1.4. Bildung und Zerstörung von Farbstoffen durch Reduktion und Oxydation

Diese Reaktionen sind nicht sehr spezifisch, da sie allgemein auf Reduktions- und Oxydationsmittel ansprechen.

Als Reagens auf Oxydationsmittel wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{HNO}_2$  verwendet man Diphenylamin. Es entsteht ein blauer Farbstoff mit Iminstruktur:

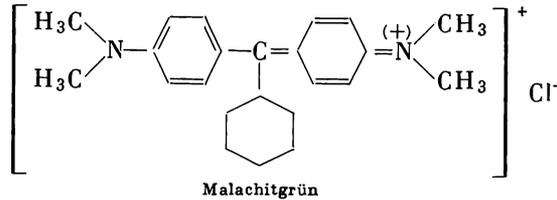


Eine ähnliche Reaktion gibt Benzidin:



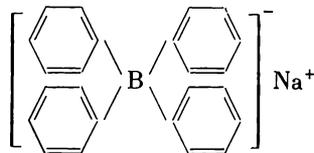
Die reduktive Entfärbung von Farbstoffen wird beim Sulfidnachweis mit Malachitgrün oder Fuchsin ausgenutzt. Hier wird umgekehrt das chinoide System

in ein benzoides verwandelt. Als Farbstoffe verwendet man Triphenylmethanfarbstoffe.



#### 1.3.1.5. Bildung von schwerlöslichen Salzen

In den letzten Jahren wird der Kaliumnachweis mehr und mehr mit Natrium-tetraphenylborat (Kalignost) durchgeführt. Dieses Reagens bildet auch mit Ammonium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen schwerlösliche Salze. Der Nachweis ist sehr empfindlich.



Als schwerlösliche Verbindung des Nitrat-Ions ist das Nitronnitrat bekannt. Es findet hauptsächlich in der Gravimetrie Anwendung.

Über organische Verbindungen als Gruppenreagenzien siehe Kapitel „Andere Trennungsgänge“, wo die Anwendung von Thioacetamid und ähnlichen Substanzen beschrieben wird.

## 1.4. Halbmikroarbeitstechnik

Die mit der klassischen Makrotechnik durchgeführten qualitativen Analysen waren sehr zeit- und materialaufwendig. Daneben wurden erhebliche Mengen teurer Chemikalien verbraucht. Die Geräteausrüstung war teuer und benötigte viel Platz. Die großen Niederschlagsmengen waren oft ein Grund, unsauber zu arbeiten.

Durch die Einführung der Halbmikrotechnik werden die Nachteile der Makro- und auch der Mikrotechnik vermieden. Die Halbmikrotechnik kommt mit relativ einfachen Geräten aus; ihre Handhabung ist leicht zu erlernen.

Flüssigkeiten werden ausschließlich nach Tropfen dosiert. Da die Tropfengröße von der Oberflächenspannung abhängt und diese bei Wasser und verdünnten Lösungen etwa gleich ist, kann man mit einem Tropfen immer das gleiche Volumen dosieren. Man ist dadurch in der Lage, halbquantitativ zu arbeiten, und ist stets genau über die Konzentration der Lösung an zugegebenen Ionen orientiert. Um das halbquantitative Arbeiten zu erleichtern, sind grundsätzlich alle Lösungen als molare Lösungen vorhanden.

Es gibt wohl kaum noch ein Unterrichtslaboratorium, das heute noch nach der Makromethode arbeitet. Von Fall zu Fall können einzelne Arbeitsoperationen

variiert werden. Im Laufe der Arbeit sammelt jeder Erfahrungen, und er kann danach selbst seine Arbeitstechnik variieren. Entscheidend ist, daß schnell, sauber und elegant gearbeitet wird.

#### 1.4.1. Geräte zum Aufbewahren und Transportieren von Flüssigkeiten und Festsubstanzen

Die häufig gebrauchten Reagenzlösungen werden in viereckigen Pipettenflaschen von 30 ml Inhalt aufbewahrt. Für die meisten Lösungen besitzen die Flaschen Schraubverschlüsse und Gummikappen für den Tropfer. Für konzentrierte Säuren und aggressive Lösungen wie Bromwasser werden Flaschen

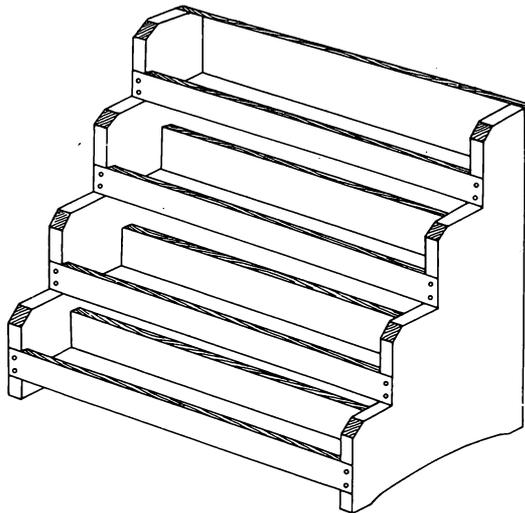


Bild F.1. Flaschengestell für 40 quadratische Reagenzienflaschen

mit eingeschliffenem Tropfer verwendet. Beim Reinigen dürfen die Schriffe nicht vertauscht werden, es sei denn, Flasche und Tropfer sind mit Normalschliffen versehen. Für lichtempfindliche Lösungen sind braune Flaschen vorhanden. Die Etiketten sind möglichst mit Ausziehtusche zu beschriften und durch transparente Kunststoffolie zu schützen.

Die einzelnen Flaschen werden in einem Flaschengestell aus Holz treppenförmig aufgestellt (Bild F.1.). Man kann so den Tropfer mit einer Hand entnehmen und benutzen. Außerdem sind die Lösungen gut sichtbar und zweckmäßig angeordnet. Die Flaschen mit Säuren sollten auf der unteren Treppe stehen, da sonst ein herabfallender Tropfen die Etiketten und Tropfer der anderen Flaschen zerstören würde.

In Tabelle F.1. ist ein Vorschlag für die sog. Grundreagenzlösungen gegeben. Sie enthält die Etikettenbeschriftung, die Art der Flaschen und die Ansatzvorschriften.

Tabelle F.1.  
Grundreagenzienlösungen für das Flaschengestell

Nr.	Etikettenbeschriftung	Flaschenart	Ansatz: auf 1 l aufzufüllende Menge (g, ml)
1	Alizarin S, 10/0		Spezialvorschrift (1)
2	Ammoniak, 13 M		NH <sub>3</sub> aus Stahlflasche bis Dichte 0,91/20 °C in Wasser einleiten
3	Ammoniak, 5 M		384 g 13 M NH <sub>3</sub>
4	Ammoniumacetat, 5 M		385 g
5	Ammoniumchlorid, 5 M		267 g
6	Ammoniumhydrogensulfid, 1 M	braun	Spezialvorschrift (2)
7	Ammoniummolybdat, 0,5 M		100 g [NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + 200 g NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 70 ml 13 M NH <sub>3</sub>
8	Diammoniumhydrogenphosphat 2,5 M		330 g
9	Bariumchlorid, 0,5 M		103 g BaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
10	Bariumhydroxid, gesättigt		39 g Ba(OH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
11	Bleiacetat, 1 M		380 g Pb(Ac) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O
12	Bromwasser, gesättigt	braun, Schliff	15 ml Br <sub>2</sub>
13	Cadmiumacetat, 0,5 M		116 g
14	Calciumacetat, 2 M		Spezialvorschrift (3)
15	Essigsäure, 5 M	Schliff	296 ml Eisessig
16	Jodwasserstoffsäure, 1 M	braun, Schliff	48 g 670/ige HJ
17	Kaliumcyanid, 1 M		65,1 g
18	Kaliumbromid, 0,2 M		24 g
19	Kaliumchromat, 0,5 M		97 g
20	Kaliumjodid, 0,1 M		16,6 g
21	Kaliumjodid, 1 M		166 g
22	Kaliumtrijodid, 0,05 M	Schliff	8,8 g KJ in wenig Wasser + 12,7 g J <sub>2</sub> lösen
23	Kaliumcarbonat, 2,5 M		436 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
24	Kaliumnitrit, 5 M		426 g
25	Kaliumpermanganat, 0,02 M	braun	12,3 g
26	Natriumchlorat, 5 M		532 g
27	Natriumcarbonat, 2 M		572 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10 H <sub>2</sub> O
28	Natriumhydrogensulfid, 1 M	braun	Spezialvorschrift (4)
29	Natronlauge, 5 M		200 g
30	Salpetersäure, 14,5 M	Schliff	HNO <sub>3</sub> konz. (D = 1,40/15 °C)
31	Salpetersäure, 2,5 M	Schliff	172 g 14,5 M HNO <sub>3</sub>
32	Salzsäure, 12 M	Schliff	HCl konz. (D = 1,19/15 °C)
33	Salzsäure, 5 M	Schliff	416 g 12 M HCl
34	Schwefelsäure, 18 M	Schliff	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz. (D = 1,84/15 °C)
35	Schwefelsäure, 2,5 M	Schliff	138 g 18 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu 862 ml H <sub>2</sub> O geben
36	Strontiumnitrat, gesättigt		720 g Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
37	Silbernitrat, 50/0	braun	50 g
38	Silbernitrat, 0,5 M	braun	85 g
39	Tetrachlorkohlenstoff	Schliff	
40	Wasserstoffperoxid, 2,5 M	braun	283 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 300/ig

Da das Fassungsvermögen eines Gestells 40 Flaschen nicht übersteigen sollte, muß eine Auswahl der Lösungen getroffen werden. Seltener gebrauchte Lösungen werden in einem gesonderten Gestell, dem sog. Spezialreagenziensatz, zur allgemeinen Verwendung an einer zentralen Stelle des Labors untergebracht. Diese Spezialreagenzien sind in Tabelle F.2. enthalten.

Man halte stets einen Vorrat an Saugern und Schraubverschlüssen mit Gummi am Arbeitsplatz bereit, um beschädigte und zerstörte Sauger gleich auswechseln zu können.

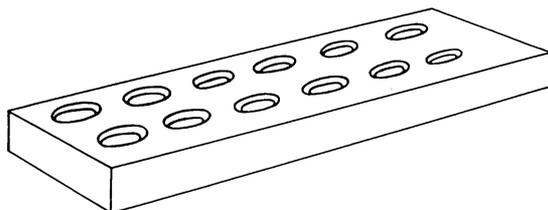


Bild F.2. Lochbrett für Pulverflaschen

Feste Reagenzien werden in 10-ml-Weithalspulverflaschen aufbewahrt. Zur besseren Handhabung stehen diese in einem Lochbrett (Bild F.2.). In bezug auf Etiketten und Spezialreagenzien gilt das gleiche wie bei den Flüssigkeiten. Die wichtigsten Festsubstanzen, die am Arbeitsplatz vorhanden sein müssen, und die Substanzen des Spezialsatzes sind in Tabelle F.3. zusammengestellt.

Die analytischen Reaktionen werden wie in der Makrotechnik hauptsächlich in Reagenzgläsern durchgeführt. Zu empfehlen ist die Größe  $9,5 \times 75$  mm. Etwas größere Gläser können ebenfalls verwendet werden, kleinere sind unzweckmäßig. Die Reagenzgläser sollen auf jeden Fall aus Jenaer Glas bestehen.

---

zu Tabelle F.1.

Falls in der Spalte Flaschenart nichts vermerkt ist, handelt es sich um normale, farblose Pipettenflaschen mit Schraubverschluß.

**Spezialvorschrift 1**

für *Alizarin S*: 200 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und 10 g Alizarin S getrennt in wenig Wasser lösen, die Lösungen vereinigen und auf 700 ml auffüllen. Dann 100 ml Eisessig und langsam 100 ml 2 M  $\text{NH}_3$  zusetzen. Auf 1 l auffüllen und nach 24 Stunden filtrieren.

**Spezialvorschrift 2**

für *Ammoniumhydrogensulfid*: 225 ml 1 M  $\text{NH}_3$  auf 0 °C abkühlen,  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung einleiten und 25 ml 1 M  $\text{NH}_3$  nachgeben. Die Lösung ist nicht lange haltbar.

**Spezialvorschrift 3**

für *Calciumacetat*: 113 g CaO mit 180 ml Eisessig vorsichtig mischen und mehrmals mit Aktivkohle verrühren. Absaugen und mit Wasser auf 1 l auffüllen.

**Spezialvorschrift 4**

für *Natriumhydrogensulfid*: 900 ml 1 M NaOH auf 0 °C abkühlen,  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung einleiten und 100 ml 1 M NaOH zugeben. Die Lösung ist nicht lange haltbar.

Tabelle F.2.  
 Lösungen des Spezialreagenziensatzes

Nr.	Etikettenbeschriftung	Flaschenart	Ansatzvorschrift: g oder ml auf 250 ml auffüllen
1	Aluminon, 0,2%		0,5 g in 25 ml Wasser, auffüllen.
2	n-Amylalkohol		
3	Benzidinacetat, 0,1%	braun	0,25 g Benzidin in 25 ml Eisessig lösen, auffüllen.
4	Benzidinacetat, 1%	braun	2,5 g Benzidin in 25 ml Eisessig lösen, auffüllen.
5	Benzol		
6	Diammoniumtetrarhodanato- mercurat-(II)		75 g HgCl <sub>2</sub> + 83 g NH <sub>4</sub> SCN.
7	Diacetyldioxim, 1%		2,5 g in 25 ml absol. Äthanol lösen, mit Äthanol auffüllen.
8	Diphenylcarbacid, 1%	braun	2,5 g in 25 ml absol. Äthanol lösen, mit Äthanol auffüllen.
9	Formalin, 35%	braun	
10	Indigolösung, 0,02 M		1,6 g langsam in 10,4 g rauch. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eintragen, nach 2 Tagen in 20fache Menge H <sub>2</sub> O eingießen, filtrieren.
11	Jodsäure, 0,5 M		22 g
12	Kaliumhexacyanoferrat-(II), 1 M		105 g K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O
13	Kaliumjodat, gesättigt		20 g
14	Magnesiummischung		14 g MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O + 35 g NH <sub>4</sub> Cl in H <sub>2</sub> O lösen, 31 ml 13 M NH <sub>3</sub> zugeben, auffüllen.
15	Magnesiumuranylacetat		Spezialvorschrift (1).
16	Magneson, 0,2%		0,5 g in 2 N NaOH lösen und mit 2 N NaOH auffüllen.
17	Malachitgrün, 0,005%	braun	0,01 g in Eisessig lösen, mit H <sub>2</sub> O auffüllen.
18	Mangansulfat, gesättigt		165 g MnSO <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
19	Methanol		
20	Methylorange, 0,1%	braun	0,25 g
21	Mischindikator	braun	0,31 g Methylrot + 0,21 g Methylenblau mischen, mit Methanol auffüllen.
22	Morin, 2%	braun	5 g in Methanol lösen, auffüllen.
23	α-Naphthylamin, 0,3%		0,75 g in 83 ml Eisessig lösen, mit H <sub>2</sub> O auffüllen.
24	NESSLERS Reagenz	braun	Spezialvorschrift (2).
25	Neutralrot, 0,1%		0,25 g in 250 ml 60%igem Äthanol lösen.
26	Perchlorsäure, 70%	Schliff	
27	Perchlorsäure, 3 M		65 g HClO <sub>4</sub> 70%ig.
28	Phenolphthalein, 1%	braun	2,5 g in 70%igem Äthanol lösen.
29	Phosphorsäure, 85%	Schliff	
30	Sulfanilsäure, 1%		2,5 g in 75 ml Eisessig lösen, mit H <sub>2</sub> O auffüllen.

Tabelle F.2. (Fortsetzung)

Nr.	Etikettenbeschriftung	Flaschenart	Ansatzvorschrift: g oder ml auf 250 ml auffüllen
31	Titanoxid-sulfat, 0,05 M		2 g $\text{TiO}_2$ mit 15facher Menge $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufschließen, Schmelze in 2,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ zu 250 ml lösen, filtrieren.
32	Wismutnitrat, 0,2 M		24 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 8 ml 14,5 M $\text{HNO}_3$ lösen, mit $\text{H}_2\text{O}$ auffüllen.
33	Zirkonium-oxo-chlorid, 0,5 M		40 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

Falls in der Spalte Flaschenart nichts vermerkt ist, handelt es sich um farblose Pipettenflaschen mit Schraubverschluß.

**Spezialvorschrift 1**

für *Magnesiumuranylacetat*: 13 g  $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 8 g Eisessig und 125 ml  $\text{H}_2\text{O}$  lösen. 41 g  $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 13 g Eisessig und 125 ml  $\text{H}_2\text{O}$  lösen. Lösungen mischen. Einen Kristall  $\text{NaCl}$  zugeben. Nach 24 Stunden filtrieren.

**Spezialvorschrift 2**

für *NESSLERS Reagenz*: 13 g Kaliumjodid in 13 ml  $\text{H}_2\text{O}$  lösen, gesättigte  $\text{HgCl}_2$ -Lösung (6 g/100 ml) zufügen bis zum Auftreten eines beständigen Niederschlags von  $\text{HgJ}_2 \cdot 50 \text{ ml}$  6 M  $\text{NaOH}$  zufügen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 250 ml auffüllen. Absitzen lassen und die klare Lösung in eine dunkle Flasche gießen.

Tabelle F.3.  
Festsubstanzen**1. Grundreagenzien (Lochbrett)**

1. Ammoniumacetat
2. Ammoniumcarbonat
3. Ammoniumchlorid
4. Borax
5. DEVARDA-Legierung
6. Natriumchlorid
7. MOHR'Sches Salz
8. Kaliumdisulfat
9. Kaliumnitrat
10. Natriumcarbonat, wasserfrei
11. Natriumhexanitrocobaltat
12. Natriumhydrogencarbonat
13. Natriumhydroxid
14. Nitroprussidnatrium
15. Zinkstaub

**2. Spezialreagenzien**

1. Amidosulfonsäure
2. Diphenylcarbacid
3. Kaliumäthylxanthogenat
4. Kaliumhexacyanoferrat(III)
5. o-Nitrobenzaldehyd
6. Oxychinolin
7. Siliciumdioxid
8. Thioharnstoff

Zum trockenen Erhitzen der Substanzen dienen Glühröhrchen, starkwandige Jenaer Gläser mit den Abmessungen  $5 \times 30$ —50 mm, die nach Gebrauch verworfen werden, da die Reinigungskosten den Neupreis übersteigen und die Gläser durch das Glühen meist deformiert sind. Bild F.3. stellt ein Reagenzglas und ein Glühröhrchen im Maßstab 1:2 dar.

Reaktionen, bei denen anschließend die Phasen getrennt werden, führt man in Zentrifugengläsern durch. Es sind verschiedene Arten im Handel. Eine Sorte ähnelt den Halbmikroreagenzgläsern; sie haben nur eine größere Wandstärke und laufen nach unten spitz aus.

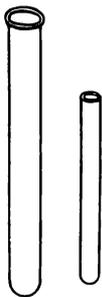


Bild F.3.  
Halbmikroreagenzglas  
und Glühröhrchen

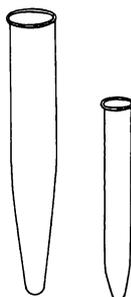


Bild F.4.  
Zentrifugengläser



Bild F.5.  
Kochbecher

Für etwas größere Flüssigkeitsmengen, z. B. bei Durchführung einer Sulfid-fällung, verwendet man Gläser mit einem Inhalt von 15 ml, die auch aus dickem Jenaer Glas angefertigt sind und ebenfalls nach unten konisch verlaufen. Der Boden soll abgerundet sein, damit man Niederschläge wieder gut entfernen und auswaschen kann. Bild F.4. zeigt diese beiden Gläser im Maßstab 1:3. Die starkwandigen Gläser dürfen nicht in der freien Flamme erhitzt werden (*warum?*).

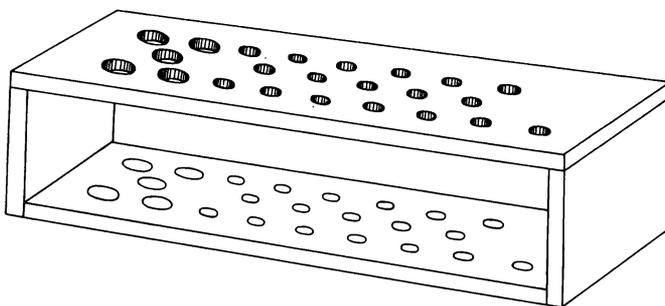


Bild F.6. Reagenzglasgestell

Die größten Flüssigkeitsmengen, mit denen in der Halbmikroanalyse gearbeitet wird, betragen 10 bis 15 ml. Zum Erhitzen, Eindampfen und Abrauchen dieser Volumina verwendet man Kochbecher (Bild F.5.). Ebenfalls aus dünnwandigem Jenaer Glas haben sie 60 mm Höhe, 25 mm Durchmesser und etwa 25 ml Inhalt. Der runde Boden erlaubt das Erhitzen mit freier Flamme.

Zu einem übersichtlichen und sauberen Arbeitsplatz gehört, daß die Gläser einen sicheren und zweckmäßigen Standort erhalten. Reagenz- und Zentrifugengläser stellt man in ein Reagenzglasgestell aus Holz (Bild F.6.). Die Bohrungen

der vorderen Reihe sind angeschnitten, damit der gesamte Inhalt der Gläser sichtbar ist.

Für die in geringerer Zahl gebrauchten Kochbecher steht ein einfacher Holzblock mit drei Bohrungen zur Verfügung (Bild F.7.).

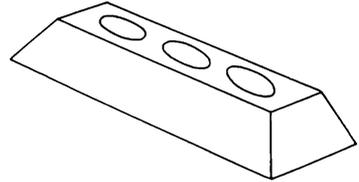


Bild F.7. Holzblock für Kochbecher

### 1.4.2. Transport von Flüssigkeiten

In der Halbmikroanalyse wird mit kleinen Flüssigkeitsmengen gearbeitet. Deshalb ist das Umgießen nicht zweckmäßig, da auf diese Weise kein sauberes Arbeiten möglich ist und die Mengen nicht dosiert werden können. Man verwendet deshalb Tropfer. In Bild F.8. werden zwei Arten von Tropfern gezeigt. Die lange Form (a) verwendet man zum Absaugen von Flüssigkeiten über Niederschlägen und zur Zugabe von Analysenlösungen. Die kurzen Tropfer (b) verwendet man zum Transport von Flüssigkeitsmengen in die größeren Gefäße wie Kochbecher oder große Zentrifugengläser. Beim Arbeiten mit Halbmikroreagenzgläsern gebraucht man die schlanken langen Tropfer. Der Sauger wird mit Daumen und Zeigefinger bedient, während der Tropfer in der Handfläche einen sicheren Halt findet. Bei der Zugabe von Reagenzien müssen die Tropfen frei fallen (Dosierung). Um ein zügiges analytisches Arbeiten zu gewährleisten, wird empfohlen, einen genügend großen Vorrat an sauberen und trockenen Tropfern bereitzuhalten. Die gebrauchten Tropfer stellt man in einen mit destilliertem Wasser gefüllten 1-l-Stutzen und läßt sie vollsaugen. Am Ende des Arbeitstages werden die Tropfer gesäubert, mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet.

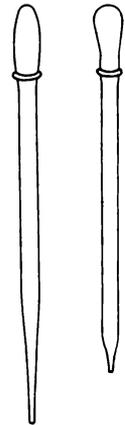


Bild F.8.  
Kurze und  
lange Tropfer

Da die Sauger aus Weichgummi bestehen, sind sie beim Säubern vorsichtig zu behandeln. Keinesfalls Chromschwefelsäure oder konzentrierte Säuren als Reinigungsmittel verwenden! Zum Auswaschen genügt warmes Wasser. Stark verschmutzte und alte, rissige Sauger sind zu verwerfen.

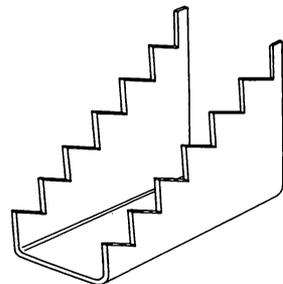


Bild F.9. Ablage für Tropfer

Am Arbeitsplatz werden die Tropfer auf einer meist aus PVC gefertigten Ablage bereitgehalten, nicht auf der Tischplatte (Bild F.9.).

### 1.4.3. Transport fester Stoffe

Feste Reagenzien oder die Analysenmischung werden mit einem Halbmikrospatel entnommen. Als Spatel eignen sich die bekannten Zahnarztspatel oder auch kleine Nickelspatel (Bild F.10.). Der Spatel darf nur so breit sein, daß er bequem in ein Halbmikroreagenzglas hineinpaßt. Als Material ist rostfreier Stahl, verchromter Stahl oder Nickel geeignet.

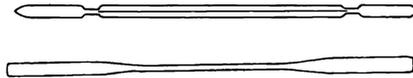


Bild F.10. Spatel

Zuviel entnommene Substanz wird weggeschüttet; der Spatel wird nach Gebrauch mit einem sauberen Lappen oder Filtrierpapier gut abgewischt. Der Spatel kann auch auf der Tropferablage Platz finden.

### 1.4.4. Erwärmen

In der qualitativen Analyse muß oft erwärmt werden: zur besseren Ausfällung eines Niederschlages, zum Einengen, zum Glühen und Schmelzen. Das wichtigste Gerät zum Erwärmen ist der altbewährte Bunsenbrenner. Er soll mit einer Düse zur Erzeugung einer Sparflamme versehen sein.

In der Bunsenbrennerflamme darf man die engen Halbmikroreagenzgläser nicht erwärmen, da der Inhalt heraus siedet (oft auch Siedeverzug!). Diese Gläser werden im Wasserbad erwärmt.

Das Halbmikrowasserbad besteht aus einem 400-ml-Becherglas (Jenaer Glas, breite Form) mit einem passenden Einsatz (Bild F.11.). Dieser Einsatz ist mit Bohrungen für Halbmikroreagenzgläser, Zentrifugengläser und Kochbecher versehen. Das Becherglas wird so weit mit destilliertem Wasser gefüllt, daß es etwa 1 bis 2 cm unterhalb des durchlocherten Einsatzes steht. Das Wasser wird nach Zugabe von Siedesteinen während der Dauer der analytischen Arbeit am gelinden Sieden gehalten. Das verbrauchte Wasser ist gelegentlich zu ergänzen. Im Einsatz sind Öffnungen für große Zentrifugengläser und Kochbecher angebracht, so daß auch der Inhalt dieser Gefäße erwärmt werden kann. Im Kochbecher können Flüssigkeiten schonend eingedampft werden.

Da der Kochbecher einen runden Boden hat, kann in ihm direkt mit der fächernden Bunsenbrennerflamme eingedampft werden. Der Kochbecher wird dabei von einer durchlocherten Asbestplatte auf einem Dreifuß gehalten (Bild F.12.). Mit dieser Methode kann man 5 ml Flüssigkeit in wenigen Minuten verdampfen.

Besondere Vorsicht erfordert das Einengen von Flüssigkeiten auf dem Objektträger. Man kann die Sparflamme des Bunsenbrenners verwenden, indem man den Objektträger mit einer Klammer oder Pinzette 20 bis 30 cm über der Sparflamme hin und her bewegt. Besser eignet sich ein Infrarotstrahler, der von oben auf den Objektträger strahlt. Auf keinen Fall darf zur Trockne eingedampft werden. Es soll nur schwach erwärmt werden. Der Objektträger wird dann zum Auskristallisieren an einen ruhigen, staubfreien Ort gestellt. Siehe Kapitel „Mikroskop“.

Es gibt zwei Typen Infrarotstrahler, die Hellstrahler (BGW), Maximum bei 1 und 1,3  $\mu\text{m}$ , und die Dunkelstrahler (VEB Werk für Bauelemente der Nachrichtentechnik Teltow) mit einem Maximum von 3  $\mu\text{m}$ . Die Dunkelstrahler sind wirksamer, da ihre Strahlung vom Wasser gut absorbiert wird. Nachteilig ist ihre Anheizzeit. Sie sind robuster als die Hellstrahler, die gegen Spritzer empfindlich sind. Dafür sind diese nach dem Einschalten sofort einsatzbereit. Mit dem Infrarotstrahler können Flüssigkeiten in flachen Porzellantiegeln und auf Uhrgläsern schonend, ohne daß der Rückstand über den Rand kriecht, eingedampft werden.

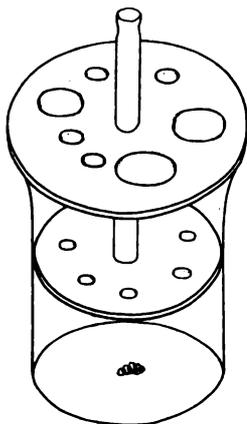


Bild F.11. Halbmikrowasserbad

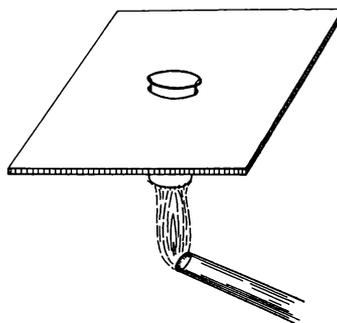


Bild F.12. Eindampfen im Kochbecher auf offener Flamme

Das Erhitzen im Glühröhrchen, das Erhitzen mit 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie die Schmelzaufschlüsse werden mit der entleuchteten Bunsenbrennerflamme durchgeführt.

#### 1.4.5. Das Arbeiten mit Gasen

In der Halbmikroanalyse wird häufig mit Gasen gearbeitet:

- Beim Anionennachweis sind oft gasförmige Reaktionsprodukte nachzuweisen.
- Das wichtigste Gruppenreagens für Schwermetalle ist Schwefelwasserstoff. Bis jetzt haben sich  $\text{H}_2\text{S}$ -freie Trennungsgänge nicht durchsetzen können.
- Als Hilfsmittel für das analytische Arbeiten spielt ein durch ein Handgebläse erzeugter Luftstrom eine große Rolle.
- Zum Freisetzen und zum Nachweis von Gasen dient der Gasprüfapparat nach SCHOLANDER (Bild F.13.).

Der Gasprüfapparat wird wie folgt gehandhabt:

Etwa 50 mg der zu prüfenden Substanz füllt man mit dem Halbmikrospatel in das trockene Generatorrohr. Das Einleitungsrohr wurde vorher entfernt. Es werden verschiedene Einleitungsrohre verwendet (Bild F.14.). Im einfachsten

Falle besteht es nur aus einem zur Spitze ausgezogenen Rohr mit Sauger. Die Typen *b* und *c* sind zum Durchleiten eines Spülgases eingerichtet. Die Substanzmenge kann kleiner sein als bei Typ *a*, allerdings muß das Spülgas frei von dem nachzuweisenden Gas sein. Bei der Verwendung des Typs *a* ergibt sich folgende Arbeitsmethodik: Mit dem Sauger saugt man die nötige Reagenzmenge ins Einleitungsrohr. Die Vorlage wird mit etwa 1 bis 2 ml der betreffenden Reagenzlösung gefüllt und an dem eingekerbten Stopfen des Ableitungsrohres befestigt.

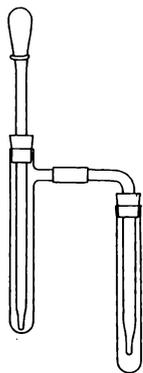


Bild F.13. Gasprüfapparat  
nach SCHOLANDER

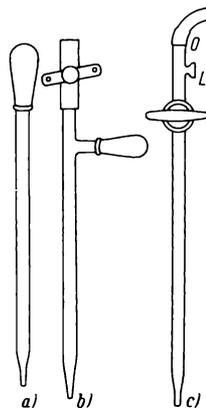


Bild F.14. Verschiedene  
Einleitungsrohre zum  
Gasprüfapparat

Das Ableitungsrohr muß wenige mm über dem Boden der Vorlage enden. Das gefüllte Einleitungsrohr wird vorsichtig auf das Generatorrohr gedrückt. Mit dem Sauger bringt man die Flüssigkeit auf die Substanz. Der Sauger wird zusammengedrückt gehalten, bis die Gasentwicklung beendet ist. Durch Erwärmen im Wasserbad kann das Übertreiben des Gases beschleunigt werden. — Mit dem Einleitungsrohr *b* wird wie folgt verfahren: Die Reagenzlösung wird eingesaugt und der Quetschhahn verschlossen. So vorbereitet, bringt man das Rohr in das Generatorrohr mit der Vorlage. Durch Druck auf den Sauger bringt man die Reagenzlösung auf die Substanz. Über dem Quetschhahn kann jetzt ein Gummigebläse bzw. das Spülgas angeschlossen werden. Mit einem langsamen Gasstrom wird das entstandene Gas in die Vorlage getrieben. — Das Rohr *c* ist noch bequemer in der Handhabung. Nach Einsaugen der Lösung wird der Hahn geschlossen und das Einleitungsrohr in das Generatorrohr eingesetzt. Bei *O* wird das Spülgas angeschlossen, danach der Hahn geöffnet. Durch Verschließen der Öffnung *L* mit dem Daumen wird der Gasstrom so eingeregelt, daß er das entstandene Gas in die Vorlage spült. — Die einzelnen Einleitungsrohre können leicht selbst hergestellt werden.

Einige Gasnachweise führt man mit der Mikrogaskammer durch (Bild F.15.). Sie wird angewendet, wenn Gase kristallographisch nachzuweisen sind. Auch für den Ammoniaknachweis wird sie benutzt. Die Mikrogaskammer kann selbst her-

gestellt werden. Aus einem dicken Glasrohr von 10 bis 15 mm Durchmesser wird ein Ring von 8 bis 10 mm Höhe abgeschnitten und beiderseits plangeschliffen. Zwei Objektträger oder ein Objektträger und ein großes Deckglas dienen als Boden und Deckel der Mikrogaskammer. Den Probetropfen und einen Tropfen des Reagens bringt man auf den unteren Objektträger, stellt den Glasring darum

Bild F.15. Mikrogaskammer



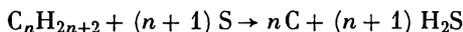
und bedeckt die Gaskammer mit dem Deckglas, an dem der Tropfen des Nachweisreagens hängt. Man läßt Zeit zum Reagieren und beobachtet das Ergebnis.

#### 1.4.5.1. Arbeiten mit H<sub>2</sub>S

Der für die Fällung benötigte Schwefelwasserstoff wird im allgemeinen aus FeS + HCl hergestellt. Sehr vorteilhaft ist eine zentrale H<sub>2</sub>S-Anlage in einem gut belüfteten Raum (Stinkraum). In kleineren Laboratorien muß H<sub>2</sub>S am Arbeitsplatz entwickelt werden. Für die geringen Mengen, die zur qualitativen Halbmikroanalyse benötigt werden, ist ein KIPPScher Apparat ungeeignet. Man verwendet einen Halbmikrogasentwickler (Bild F.16.).

Der Aufbau und die Wirkungsweise sind aus der Zeichnung ersichtlich. Dieser Gasentwickler kann selbst hergestellt werden. Die Säure befindet sich in dem Unterteil einer Waschflasche; das Rohr mit den Raschigringen und dem Eisensulfid wird aus einem Makroreagenzglas hergestellt. Das Reagenzglas wird am Boden mit mehreren Löchern von 1 mm Durchmesser versehen.

SEEL<sup>1)</sup> hat zur H<sub>2</sub>S-Entwicklung ein einfaches und sauberes Verfahren angegeben. Durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und Paraffin entsteht nach der Gleichung



etwa 98%iger Schwefelwasserstoff.

Die Gasentwicklermasse stellt man durch Zusammenschmelzen von 25 g Paraffin mit 15 g Schwefelblume und 7 g Kieselgur her.

Durch Rühren homogenisiert man diese Masse.

Bei 30 bis 40 °C kann man daraus Stäbchen formen, die man erkalten läßt. Als Apparatur benötigt man lediglich ein Reagenzglas mit durchbohrtem Stopfen und Gasableitungsrohr. Über dem Paraffinstäbchen befindet sich ein Wattebausch, der mitgerissene feste Partikelchen zurückhält (Bild F.17.).

ACKERMANN [1] gibt die genaue Beschreibung des

Entwicklers nach SEEL. Beim Erhitzen auf 170 °C und höher entwickelt sich H<sub>2</sub>S. Bei Unterbrechung des Erhitzens kommt die H<sub>2</sub>S-Entwicklung sofort zum Stillstand. Der Gasstrom läßt sich also durch die Änderung der Temperatur gut regeln.

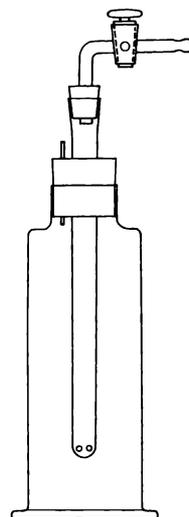
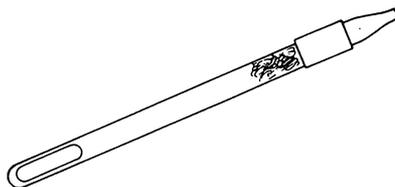


Bild F.16. Halbmikrogasentwickler

Bild F.17. H<sub>2</sub>S-Entwickler nach SEEL

<sup>1)</sup> SEEL, F., Angew. Chem. 68, 789 (1958).

### 1.4.5.2. Arbeiten mit einem Luftstrom

Zum Erzeugen eines Luftstromes dient ein handelsübliches Gummigebläse, wie es zum Füllen von automatischen Büretten Verwendung findet. Um eine gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten, wird ein 750-ml-Rundkolben als Windkessel benutzt. Den davon abgehenden Schlauch klemmt man mit einer Schraubklemme ab, so daß der Luftstrom geregelt werden kann (Bild F.18.).

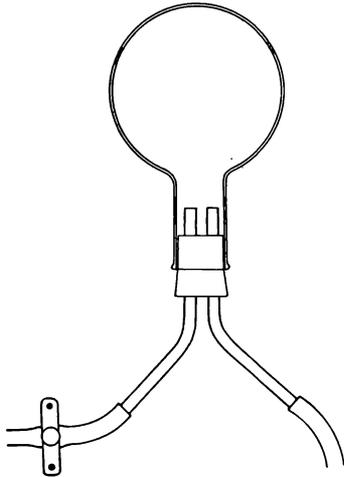


Bild F.18. Windkessel

Für den Nachweis von  $\text{CO}_2$  im Gasprüfapparat benötigt man einen  $\text{CO}_2$ -freien Luftstrom. Die Entfernung des  $\text{CO}_2$  geschieht entweder durch ein Natronkalkrohr (Bild F.19.) oder durch eine Waschflasche mit 30%iger  $\text{KOH}$  zwischen Windkessel und Gasprüfapparat.

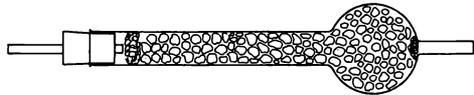


Bild F.19. Natronkalkrohr

Das Eindampfen im Kochrohr und die Entfernung von gelöstem  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{J}_2$  kann ein mit einem Gaseinleitungsrohr durch die Lösung geleiteter Luftstrom wesentlich beschleunigen. So muß z. B. nach dem Zusatz von Euchlorin vor dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleiten  $\text{Cl}_2$  verblasen werden.

Druckluft wird zur Druckfiltration nach BARBER benötigt (s. F.1.4.6.).

### 1.4.6. Phasentrennung

Niederschläge werden vorwiegend durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt. Für den Praktikumsbetrieb sind elektrische Laborzentrifugen angebracht, die sechs Gläser aufnehmen können und etwa 4000 U/min leisten. Bei der Winkelzentrifuge sind die Gläser in einem festen Winkel starr zur Rotorachse angeordnet. Die Radialzentrifuge hat beweglich angeordnete Gläser, die sich während des Zentrifugierens senkrecht zur Rotorachse stellen. Durch die fest angeordneten Gläser ist die Winkelzentrifuge bequemer und sicherer im Gebrauch. Der Niederschlag sammelt sich nicht genau in der Spitze, was bei wenig Niederschlag nachteilig wäre.

Völlig abzulehnen sind Handzentrifugen. Sie sind den starken Belastungen des Praktikumsbetriebes nicht gewachsen und außerdem wegen der ungeschützten rotierenden Teile gefährlich.

Die elektrische Zentrifuge ist sehr sorgfältig zu behandeln. Die Gläser müssen auf einer Waage genau austariert werden. Als Gegengewicht dient ein gleiches Zentrifugenglas mit Wasser. Mit einem Tropfer wird auf der Waage Gleichgewicht hergestellt. Es reicht keinesfalls aus, wenn die beiden Gläser bis zum gleichen Volumen mit Flüssigkeit gefüllt sind, da die Gläser selbst unterschiedlich schwer sind.



Bild F.20.  
15-ml-Zentrifugenglas  
mit Wattepolster für  
Halbmikroreagenzglas

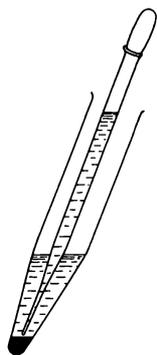


Bild F.21. Absaugen  
von Flüssigkeit über  
einem Niederschlag  
mit einem Tropfer



Bild F.22.  
Rührstäbchen

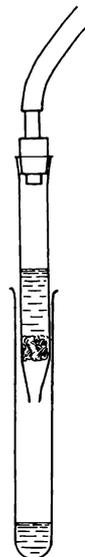


Bild F.23.  
Druckfiltration  
nach BARBER

Falls die kleinen Zentrifugengläser verwendet werden, sind die Becher mit Reduzierstücken zu versehen. Bei der Verwendung der großen Typen legt man in den Becher einen Wattebausch (Becher austarieren).

Bei gut zentrifugierbaren Niederschlägen, die sich schon bei geringen Touren absetzen, kann im Halbmikroreagenzglas zentrifugiert werden. Als Einsatz verwendet man ein großes Zentrifugenglas mit Wattepolster (Bild F.20.). Mit einer Pinzette kann das Reagenzglas wieder aus dem Zentrifugenglas herausgenommen werden.

Die Zentrifuge wird langsam angefahren; nach dem Abstellen läßt man sie auslaufen. Schnelles Anfahren zerstört die Gläser und schadet der Zentrifuge; durch schnelles Abbremsen wird der Niederschlag wieder aufgewirbelt. Man zentrifugiert nur etwa ein bis zwei Minuten. Niederschläge, die sich dann noch nicht abgesetzt haben, sind anderweitig abzutrennen. Hat sich der Niederschlag gut abgesetzt, wird die Flüssigkeit vorsichtig mit einem langen Tropfer abgesaugt (Bild F.21.). Die Waschflüssigkeit wird mit einem kurzen Tropfer zugegeben und der Niederschlag mit einem Rührstäbchen aufgewirbelt. Das Rührstäbchen ist aus einem dünnen Glasstab durch Rundschmelzen und Abplatten herstellbar (Bild F.22.). Dann wird wieder zentrifugiert usw.

Falls der Niederschlag nicht zentrifugierbar ist, kann man die Druckfiltration nach BARBER anwenden. Die Filtration erfolgt über Watte, die sich in einem Filterröhrchen befindet. Mit Druckluft (s. 1.2.5.3.) wird die zu filtrierende Flüssigkeit durch das Filter in ein Reagenzglas gedrückt. Anordnung und Wirkungsweise gehen aus Bild F.23. hervor, eine genaue Beschreibung gibt ACKERMANN an [1].

### 1.4.7. Arbeiten mit dem Mikroskop

Die Identifizierung von kristallinen Niederschlägen unter dem Mikroskop ist in der qualitativen Analyse unentbehrlich. Für analytische Zwecke reicht ein einfaches Mikroskop. Es sind drei Vergrößerungen erforderlich:  $40\times$ ,  $80\times$  und  $200\times$ . Um den Objektivabstand groß zu halten, sind schwache Objektive und starke Okulare sinnvoll. Kondensor, Drehtisch und Feintrieb sind nicht unbedingt erforderlich. Das Mikroskop steht auf einem gesonderten Tisch und soll bei Nichtgebrauch mit einem Kasten oder einer Hülle aus Plast (PVC, Polyäthylenfolie) bedeckt werden, um es nicht den aggressiven Dämpfen eines Labors auszusetzen.

Zuerst wird die kleinste Vergrößerung angewendet, da bei der größten Vergrößerung die Übersicht fehlt. Das Objektiv wird stets von unten nach oben gedreht, da anderenfalls das empfindliche Objektiv in die oft aggressive Flüssigkeit tauchen kann.

Die Kristallfällungen werden auf dem Objektträger ausgeführt. Ein Tropfen der Probelösung wird neben einen Tropfen des Reagens gesetzt, dann vereinigt man mit einem Platindraht oder einem Glasstab beide Tropfen. Die Kristalle sollen aus verdünnten Lösungen langsam wachsen. Am meisten geeignet ist ein Stehenlassen bei Zimmertemperatur; die Flüssigkeit dunstet dann ganz langsam ein. Es ist zu beachten, daß Kristalle ein und derselben Substanz je nach den Entstehungsbedingungen, nach der Konzentration, schneller oder langsamer Abscheidung, der Anwesenheit von Fremdsalzen und dem pH-Wert, völlig verschieden aussehen können. Kochsalz z. B. kristallisiert aus Wasser als Würfel. In Gegenwart von Harnstoff entstehen Oktaeder; die Würfelflächen werden nicht ausgebildet. Die äußere Kristallform, der Habitus, hängt vor allem von der Konzentration ab:

Idealkristalle → Somatoide → Dendriten  
 steigende Konzentration →

Somatoide sind Kristalle mit abgerundeten Kanten und Flächen. Dendriten sind baumförmige, uncharakteristische Kristallverzweigungen. Am sichersten ist, wenn man die gesuchte Kristallform mit einer unter gleichen Bedingungen selbst hergestellten reinen Probe vergleicht.

### 1.4.8. Tüpfelreaktion

Tüpfelreaktionen sind durchzuführen, wenn das Reaktionsprodukt nicht weiter verarbeitet wird. Man halte je eine Platte aus weißem Porzellan und aus oberflächlich schwarz gefärbtem Porzellan bereit, bzw. eine Platte, die halb schwarz, halb weiß ist. Tüpfelplatten aus Jenaer Glas sind durchsichtig. Durch Unterlegen von entsprechendem Papier kann man die Farbe des Untergrundes so wählen, daß der Niederschlag gut sichtbar ist.

Die Zugabe der Reagenzien und der Probelösung erfolgt mit dem Tropfer. Der Tropfen muß frei fallen, damit er nicht verunreinigt wird. Falls Dämpfe oder Gase entstehen, wird das Reagens erst auf einen Glasstab getropft und damit dann in die Vertiefung der Tüpfelplatte gebracht.

Zu den Tüpfelreaktionen gehört auch das Arbeiten mit Tüpfelpapier. Einzelheiten siehe Kapitel F.3.2.1.

### 1.4.9. Ionenaustausch

Einige Anionen, u. a. Phosphat, Borat und Oxalat, stören in der qualitativen Analyse den Kationentrennungsgang. Zur Entfernung dieser Ionen gibt es viele Methoden. In der Halbmikroanalyse hat sich der Ionenaustausch bewährt. Theorie und Wirkungsweise sind in Kapitel G.I.4.7.1. beschrieben. Die in der Halbmikroanalyse angewandten Ionenaustauscherrohre zeigt Bild F.24.

Die einfachere Ausführung ohne Überlauf wird bei Nichtgebrauch mit einem Ventilgummi und einer Büroklammer verschlossen. Bei längerem Nichtgebrauch

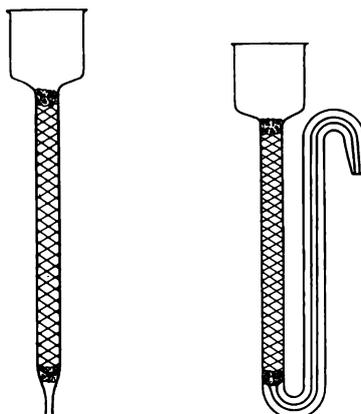


Bild F.24. Ionenaustauscherrohre

sollte auch die obere Öffnung mit einem Gummistopfen verschlossen werden. Die Rohre können an einem kleinen Stativ befestigt werden, falls nicht ein passendes Holzgestell zur Verfügung steht.

Für den Kationenaustausch wird das Sulfonsäureharz des Typs KPS 200 eingesetzt, für den Anionenaustausch der Typ SBW (beide VEB Farbenfabrik Wolfen). Die Vorbereitung des Harzes und die Füllung des Ionenaustauscherrohrs ist im Kapitel G.I.4.7.1. beschrieben.

Bei Nichtgebrauch wird die Säule mit 5 m HCl gefüllt, sie ist nach dem Neutralwaschen zu neuer Verwendung bereit.

Die maximale Belegungskapazität bei 7 mm Schichtdurchmesser und einer Säulenlänge von 200 mm beträgt 4 mVal Kationen in neutraler und 3 mVal Kationen in 0,5 m HCl-Lösung. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 1 bis 2 ml/min, das sind 1 bis 2 Tropfen/s. Da das Harz in saurem Medium schrumpft, schwankt die Durchlaufgeschwindigkeit. Bei längerem Gebrauch verdichtet sich die Harzsäule. Die Füllung ist dann zu erneuern, spätestens aber nach sechsmaligem Gebrauch. Wenn auch Harz mit der Reinheit p.a. verwendet wird, so ist doch eine Prüfung auf Verunreinigungen zu empfehlen. Vor allem ist auf  $\text{Ca}^{2+}$  zu achten. Falls  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nachweisbar sind, muß das Harz mit verdünnter ammoniakalischer Komplexlösung gewaschen werden.

## F.2. Spezieller Teil

### 2.1. Der Gang der qualitativen chemischen Analyse

Das Stoffgemisch, das zur qualitativen Analyse vorliegt, kann aus verschiedenen Bereichen stammen. Entweder es handelt sich um die Untersuchung von besonders angefertigten Analysenmischungen oder um natürliche oder technische Produkte.

Die zusammengemischten Proben enthalten meist etwa gleiche Mengen der einzelnen Bestandteile, dafür kann deren Anzahl oft recht hoch sein. Die technischen und Naturprodukte enthalten eine relativ geringe Anzahl von Hauptbestandteilen. Dagegen kann oft die Zahl der in Spuren anwesenden Elemente groß sein. Es können aber in der Regel bestimmte Ionen von vornherein als nicht anwesend ausgeschlossen werden. Zum Beispiel sind in einem Stahl bestimmt keine Nitrat-, Sulfid- oder Thiosulfat-Ionen vorhanden. Bei technischen Produkten und Mineralen besteht die Schwierigkeit, daß die Hauptbestandteile das Erkennen von Nebenbestandteilen in Spuren sehr erschweren. Hier muß eine andere Arbeitstechnik angewandt werden als bei zusammengemischten Analysen.

Im Laufe der Entwicklung der analytischen Chemie hat sich eine bestimmte Arbeitstechnik der qualitativen Analyse herausgebildet. Jeder exakt arbeitende Analytiker wendet diese Technik an, denn sie garantiert auf schnellstem Wege die sichersten Ergebnisse. Das bedeutet jedoch nicht, daß schematisch alle Vorschriften und Trennungsgänge „nachgekocht“ werden. Jede Operation muß gut durchdacht werden, die Versuchsergebnisse sind scharf zu beobachten und daraus die nötigen Schlüsse zu ziehen. Der Arbeitsgang einer qualitativen Analyse wird folgendermaßen eingeteilt:

1. Probenahme,
2. äußere Beschreibung der Probe,
3. Vorproben:
  - a) trocken,
  - b) naß,
4. Löseversuche,
5. Analyse der Anionen,
6. Analyse der Kationen,
7. Analyse des unlöslichen Rückstandes.

Das Schwergewicht dieses Teiles wird auf der Trennung von zusammengemischten Analysen liegen.

#### 2.1.1. Probenahme

Falls von einem technischen Produkt oder einem Naturprodukt eine qualitative Analyse gefordert wird, ist die Entnahme der Probe der erste Arbeitsgang, der sorgfältig durchzuführen ist. Im Prinzip ist das bei der quantitativen Analyse beschriebene Verfahren anzuwenden. Oft vereinfacht sich die Probenahme, da es auf die genaue mengenmäßige Zusammensetzung nicht ankommt.

Größter Wert ist auf eine gute Zerkleinerung zu legen, da die Probe dabei gut durchmischt wird und sich der Lösevorgang vereinfacht. Es ist zeitsparender, eine Probe 15 Minuten zu zerkleinern, als das grobe Material evtl. stundenlang zu lösen. Beim Zerkleinern ist zu beachten, daß kein Abrieb das Material verunreinigt. Für kleinere Proben ist der Achatmörser zu empfehlen.

Die zusammengemischten Übungsanalysen sollten ebenfalls gut im Mörser zerrieben und vermischt werden, da sonst die Gefahr besteht, daß in einer inhomogenen Probe ein Bestandteil nicht gefunden wird. Alle Analysematerialien werden nach der Probenahme beziehungsweise dem Erhalt sofort luftdicht verschlossen. Es besteht sonst die Gefahr, daß die Substanz verunreinigt wird. So absorbieren stark basische Substanzen  $\text{CO}_2$  und andere saure Bestandteile aus der Luft. Wenn eine Analysenprobe tagelang offen an der nicht sehr reinen Laborluft steht, kann mancher Bestandteil absorbiert werden oder auch entweichen, so daß es bei richtiger analytischer Arbeit trotzdem zu falschen Ergebnissen kommt.

Über die Herkunft, die Menge und die äußere Beschaffenheit der Analysesubstanz sowie die Zeit der Probenahme ist ein genaues Protokoll anzufertigen (s. auch Abschnitt Protokollführung, A.3.6.).

## 2.1.2. Vorproben

Kein anderer Teil der chemischen Analyse erfordert so sichtbar die Fähigkeit des Chemikers, scharf zu beobachten und die richtigen Schlüsse aus den Erscheinungen zu ziehen, wie die Vorproben mit einfachen Hilfsmitteln und geringem Zeitaufwand. Die Vorproben geben wertvolle Hinweise auf die ungefähre Zusammensetzung der Analyse, können aber die eigentliche Trennung nicht ersetzen. Mit Hilfe der Vorproben kann der Analysengang modifiziert und vereinfacht werden. Im Vorversuch erkannte Ionen müssen stets sicher chemisch nachgewiesen werden.

Es ist wichtig festzustellen, welche Ionen sicher *nicht* vorhanden sind. Vorproben führt man im allgemeinen mit der festen Urschubstanz durch. Lösungen werden eingedampft. Es ist zweckmäßig, sich davon zu überzeugen, ob der Dampf flüchtige anorganische Stoffe ( $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  usw.) oder Zersetzungsprodukte (z. B.  $\text{HCl}$ ) enthält.

### 2.1.2.1. Lötrohrprobe

Die Lötrohrprobe beruht auf der Reduktion von Salzschnmelzen durch Kohle und die reduzierenden Flammengase (z. B.  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und Radikale) der Lötrohrflamme. Durch Zugabe von Soda wird die Reduktion unterstützt. Die Soda wirkt dabei als basisches Flußmittel.

An Materialien benötigt man ein Lötrohr, ein Stück Linden- oder Pappelholzkohle, wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  p.a. und einen Brenner. Für die normalen Reaktionen genügt ein Bunsenbrenner, dessen Luftzufuhr geschlossen ist.

Bei Reaktionen auf Schwefelverbindungen ist die Leuchtgasflamme nicht brauchbar, da Leuchtgas Schwefelverbindungen enthält. In diesen Fällen wird ein einfacher Brenner mit Alkohol verwendet, wie er bei Zahnärzten in Gebrauch ist. Notfalls ist auch eine Kerzenflamme geeignet.

Zur Ausführung der Lötrohrreaktion bohrt man mit einem Spatel oder einem kleinem Geldstück eine runde Vertiefung von etwa 0,5 cm Durchmesser in die Holzkohle. Etwa eine Spatelspitze fein gepulverter, entwässerter Substanz wird auf dem Uhrglas sorgfältig mit der doppelten Menge fein gepulverter wasserfreier Soda vermischt. Man füllt die Mischung in die Vertiefung der Holzkohle, befeuchtet sie mit einem Tropfen destillierten Wassers und drückt sie fest. Die Kohleoberfläche muß sauber sein. Mit der reduzierenden Lötrohrflamme wird dann die Mischung geschmolzen. Dabei tritt die Reaktion ein; die meisten Metallsalze und -oxide werden unter diesen Bedingungen zum Metall reduziert. Der Überschuß der geschmolzenen Soda und die entstandenen Natriumsalze werden von der Kohle aufgesaugt. Je nach ihrem Schmelzpunkt können die Metalle zu Kügelchen zusammenschmelzen (Pb, Sn) oder als ungeschmolzene Metallflitter vorliegen (Fe). Leicht schmelz- oder oxydierbare Metalle verdampfen teilweise (Zn, Cd). Außerhalb der Erhitzungszone oxydiert sich der Metall Dampf wieder und schlägt sich als Oxidbeschlag am Rand der Vertiefung nieder.

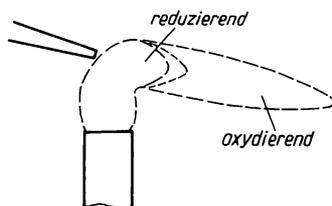


Bild F.25. Lötrohrflamme

Um eine Reduktionsflamme zu erzeugen, wird die leuchtende Flamme des Brenners vom seitlichen Rand so angeblasen, daß sie nur umknickt. Entscheidend für das Gelingen der Probe ist, daß ununterbrochen geblasen wird, da sonst die geringe Substanzmenge sofort erkaltet und nicht reagiert. Diese Technik muß geübt werden. Man atmet durch die Nase, während man mit dem Mund bläst.

Wie bei der Bunsenbrennerflamme gibt es auch in der Lötrohrflamme eine reduzierende und eine oxydierende Atmosphäre. Beide Flammen haben etwa die gleiche Anordnung der Oxydations- und Reduktionszone. In Bild F.25. ist eine Lötrohrflamme mit den für die Analyse wichtigen Gebieten dargestellt.

Beim Blasen auf die Holzkohle ist darauf zu achten, daß die Spitze des inneren Kegels der Flamme die Substanz berührt. Ist nach etwa zwei bis drei Minuten die Schmelze durchreagiert und von der Kohle aufgesogen, läßt man erkalten und behandelt den Rückstand auf einem Uhrglas mit warmem Wasser. Das zurückbleibende Metall kann dann in ein bis drei Tropfen 14,5 M HNO<sub>3</sub> gelöst und chemisch untersucht werden. Es ist nicht empfehlenswert, mit dieser geringen Menge Lösung einen vollständigen Trennungsgang durchzuführen. Es sollten nur wenige, hinweisende Reaktionen ausgeführt werden, z. B.:

Zinn gibt sich durch weißes unlösliches SnO<sub>2</sub>·aq zu erkennen. Ist Zinn abwesend, dampft man fast zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Ist die Lösung blau, kann Kupfer anwesend sein. Man setzt HCl zu, um auf Silber zu prüfen. Durch Zugabe von Natriumacetat und Kaliumchromat wird Blei nachgewiesen.

In Tabelle F.4. sind einige typische Merkmale von Metallkörnern und Oxidbeschlägen aufgeführt.

Tabelle F.4.  
Lötrohrprobe, Metallkörner und Oxidbeschläge

keine Reduktion	Metallkorn bzw. Flitter		Oxidbeschlag ohne Metallkorn
	ohne Oxidbeschlag	mit Oxidbeschlag	
Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Cr, V	Sn: weiß, duktil Ag: weiß, duktil	Pb: gelber Beschl. Bi: gelber Beschl.	As: weiß Zn: weiß, Hitze gelb
	Cu: gelb, Flitter	Mo: gelber Beschl., Hitze weißer Beschl., Kälte	Cd: braun
	Au: gelb, duktil Fe: grau, Flitter Co: grau, Flitter Ni: grau, Flitter	Sb: weiß in der Kälte	

Um den Reduktions- und Schmelzvorgang zu fördern, kann man statt Soda Kaliumoxalat oder Kaliumcyanid verwenden. Die Metalle schmelzen dann besser zusammen.

Auf Grund der Besonderheit der Lötrohrreaktion ist die Zahl der Metallsalze, die als Metalle im Schmelzkuchen auftreten, begrenzt. Metallkörner und Flitter sind nur von jenen Metallverbindungen zu erwarten, die von Kohlenstoff, CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> reduziert werden. Das sind meist die edleren Metalle. V, Mn, Cr, Al, Mg, Ca, Sr, und Ba werden nicht reduziert. Außerdem haben viele Metalle einen niedrigen Schmelzpunkt, so daß sie einen Oxidbeschlag bilden. Beschläge erhält man von As, Cd, Zn, Sn, Bi, Pb, Sb, wobei man Sn, Pb, Bi und Sb auch noch als Metallkörner findet.

Ein Spezialfall der Lötrohrprobe ist die *Heparreaktion*. Durch das Erhitzen auf der Kohle mit Soda werden alle Schwefelverbindungen zu Sulfidschwefel reduziert. Die Schmelze wird auf ein blankes Silberblech gebracht, mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet und zerdrückt. Nach etwa fünf Minuten erscheint nach dem Abspülen ein schwarzer Fleck von Silbersulfid auf dem Blech. Diese Reaktion ist für S, Se und Te spezifisch. Die Heparreaktion darf nicht mit Stadtgas durchgeführt werden. Eine Blindprobe ist auf jeden Fall erforderlich, da auch die Holzkohle mit Schwefelverbindungen verunreinigt sein kann.

Eine der Halbmikrotechnik besser angepaßte, einfachere Form der Lötrohrprobe ist die Reduktion mit Hilfe des Kohle-Soda-Stäbchens nach BUNSEN. Nachteilig ist hier jedoch, daß keine Oxidbeschläge auftreten. Benötigt werden Soda und sog. Wurstspeile, etwa 20 bis 30 cm lange und 3,5 mm dicke Holzstäbchen, sowie ein Bunsenbrenner. Das vordere Ende eines Stäbchens wird durch Tauchen in einen Soda-Wasser-Brei und Erhitzen in der Flamme mit Soda getränkt (mehrere Male wiederholen). Die Spitze des Sodastäbchens taucht man in die trockene Substanz und reduziert in der Flamme, wobei die Soda das Wegbrennen des Stabes verhindert. Das verkohlte Ende bringt man in Wasser, schlämmt den Kohlenstoff ab und untersucht die Metalle, wie bei der Lötrohrprobe beschrieben.

### 2.1.2.2. Flammenfärbung und Handspektroskop

Im Kapitel G.III.1.2. wurde theoretisch erläutert, daß bei hohen Temperaturen die Elektronen eines Atoms angeregt werden und ein höheres Energieniveau besetzen. Unter Aussendung von Licht bestimmter Wellenlänge erreichen sie dann wieder ein niedrigeres Energieniveau. Für jedes Element sind bestimmte Wellenlängen charakteristisch. Die relativ geringe Temperatur der Gasflamme vermag nur wenige Elemente zum Leuchten anzuregen. Dazu zählen die Alkalien und Erdalkalien sowie einige Schwermetalle. Die Anregungstemperatur hängt auch von den Anionen ab. Erdalkalisulfate werden in der Flamme schwer oder gar nicht zum Leuchten gebracht. Am besten eignen sich die Chloride zur Flammenprobe. Da Natriumpuren in einer Analyse kaum auszuschließen sind, werden die Färbungen von anderen Elementen oft verdeckt. Das gleiche geschieht auch bei Anwesenheit mehrerer Elemente, die angeregt werden können. Deshalb ist die Anwendung eines einfachen Spektroskops vorteilhaft. Vor der Verwendung eines Spektroskops ist die Flammenfärbung mit bloßem Auge zu betrachten. Die Färbungen sollte man sich an reinen Substanzen anschauen und einprägen. Einen groben Überblick gibt Tabelle F.5., in der neben den Farben die Wellenlängen der analytisch wichtigen Elemente zu finden sind. In der vorletzten Spalte ist zur Orientierung die Anordnung der Linien im Handspektroskop dargestellt. Es wurde bewußt auf eine farbige Darstellung der Spektren verzichtet, da diese in den einschlägigen Lehrbüchern enthalten sind. Die dort abgebildeten Linien erscheinen im relativ lichtschwachen und gering auflösenden Handspektroskop nicht alle; es sind nur die intensivsten Linien sichtbar.

Zur praktischen Durchführung der Flammenprobe benötigt man als wichtigstes Gerät einen guten sauberen Brenner. Am besten eignet sich ein Teclu- oder Mekerbrenner. Eine kleine Menge der Substanz wird auf ein kleines Uhrglas oder auf die Tüpfelplatte gebracht. In einem weiteren Uhrglas oder einer benachbarten Vertiefung der Tüpfelplatte befindet sich 12 m HCl. In der entleuchteten Flamme wird ein Magnesiastäbchen oder ein in einen Glasstab eingeschmolzener Platindraht ausgeglüht. Falls die Natriumflamme dabei nicht verschwindet, wird das Ausglühen mit 12 m HCl wiederholt. Zeigen sich in der Flamme keine Natriumpuren mehr, wird der Stab erneut in Salzsäure getaucht, mit Substanz versehen und in die Flamme gehalten. Die Färbung wird bis zum Verschwinden beobachtet.

Um die Farbintensität der Reaktion zu erhöhen, kann man die salzsaure Suspension versprühen. Die Substanz wird auf einem Uhrglas mit einem Überschuß von HCl versetzt. Das Uhrglas wird an die Luftansaugöffnung des Brenners gehalten und der hellrot glühende Magnesiastab in die Salzsäure getaucht. Man kann auch eine Zinkgranalie zugeben, der entstehende Wasserstoff versprüht dann genügend Salzsäure, um die Flamme anzufärben. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß der Brenner verunreinigt wird.

Zur genauen Identifizierung ist auf jeden Fall der Gebrauch des Handspektroskops zu empfehlen. Gut geeignet ist das vom VEB Carl Zeiss Jena hergestellte Handspektroskop Modell D mit Wellenlängenteilung und Vergleichsprisma. Im Bild F.26. wird schematisch der Strahlengang im Handspektroskop gezeigt. Das vom Brenner einfallende Licht trifft auf den Eintrittsspalt  $S_p$  und wird dann

Tabelle F.5.  
Flammenfärbungen und charakteristische Wellenlängen

Element	Farbe der Flamme	Wellenlänge der charakteristischen Linien [nm]	Bild des Spektrums					Bemerkungen
			800	700	600	500	400	
Li	karminrot	671						Farbe erscheint sofort
Na	gelb	589						sehr intensiv
K	hell violett	768 405						Linie bei 404 nm meist nicht sichtbar
Rb	rot violett	780 421						Färbung ist von K-Flamme nicht zu unterscheiden
Cs	rot violett	456 459						Färbung ist von K-Flamme nicht zu unterscheiden
Ca	ziegelrot	632 553						
Sr	karminrot	606 663 675						
Ba	fahlgrün	524 514						Auftreten von grünen Banden
Tl	grün	535						sehr charakteristisch
In	blau violett	451						

über eine Sammellinse  $L$  auf das dreiteilige Geradsichtprisma geworfen. Das Spektrum wird im Okular  $Ok$  betrachtet. In dem kurzen Rohr ist eine Wellenlängenskala  $W$  untergebracht, die durch ein Linsensystem und einen Spiegel in das Spektrum einprojiziert wird. Die Stellung der Wellenlängenskala kann mit Hilfe einer Justierschraube und dem beiliegenden Schraubenzieher verändert werden. Vor dem Gebrauch ist die Skala mit einer Natriumflamme (589,3 nm) zu eichen. Damit die Skala auch beim Betrachten der Flamme im Spektrum erscheint, wird am kurzen Rohr eine kleine Beleuchtungseinrichtung angebracht. Dazu genügen ein Klingeltrafo und eine 6-Volt-Modelleisenbahnbirne. Einzelheiten sind aus Bild F.27. zu entnehmen. Zur besseren Handhabung ist es vorteilhaft, das Handspektroskop in ein Stativ einzuspannen. Der Benutzer hat dann beide Hände frei, und er kann nicht durch unvorsichtige Bewegungen zu nahe an die

Flamme kommen. Der Abstand von der Flamme sollte etwa 8 cm betragen. Die Spaltöffnung kann mit einer Rändelschraube verstellt werden. Hier kann nur durch Probieren die günstigste Öffnung ermittelt werden. Ein zu breiter Spalt gibt breite, unscharfe Linien, die zum Teil andere, schwache überstrahlen. Ein zu enger Spalt gibt zwar scharfe Linien, läßt aber zu wenig Licht durch, so daß wichtige Linien nicht erscheinen.

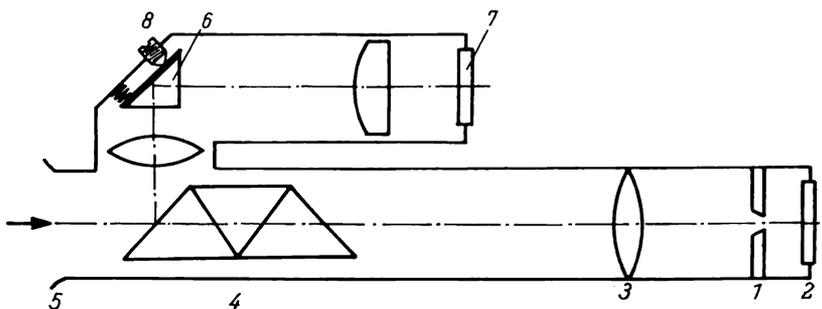


Bild F.26. Handspektroskop

1 Spalt, 2 Schutzfenster, 3 achromatische Lupe, 4 Geradsichtprisma, 5 Einblicköffnung, 6 Reflexionsprisma, 7 Wellenlängenteilung, 8 Justierschraube

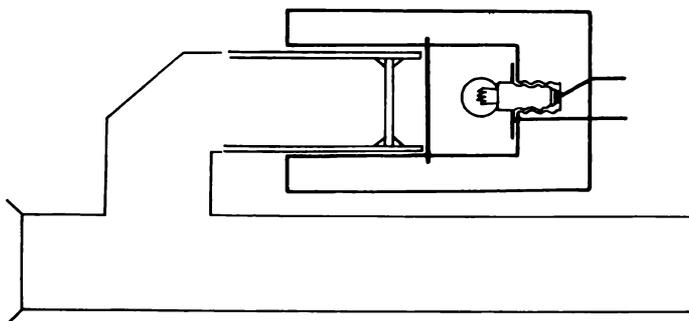


Bild F.27. Beleuchtungseinrichtung zum Handspektroskop

Der ideale Platz für die Spektralanalyse und die Flammenprobe ist ein völlig dunkler Raum. Da das im analytischen Laboratorium kaum zu verwirklichen ist, sollte man möglichst das direkte Sonnenlicht abschirmen. Eine zweckmäßige Halterung, die Spektroskop mit Beleuchtungseinrichtung, Brenner und Schirm fest verbindet, zeigen Bilder F.28. a,b.

Spektroskopisch nur aus der Ursubstanz nachgewiesene Elemente sind stets auch chemisch zu identifizieren. Andererseits können abgetrennte und chemisch identifizierte Niederschläge zusätzlich spektroskopisch geprüft werden. Liegen Erdalkalisulfate, -phosphate oder -silicate vor, wird die Probe vorher im inneren Kegel der Flamme reduziert und dann erst mit HCl befeuchtet. Bei der Flammenprobe auf Bor verwandelt man die Borate in Borsäuremethylester oder in  $\text{BF}_3$ . Diese Proben werden im analytischen Teil unter F.2.1.6.1. und F.2.1.2.6.7. beschrieben.

Als Sonderfall der Spektralanalyse ist die Prüfung auf die Seltenerdmetalle anzusehen. Beim Betrachten der Seltenerdmetalle im Sonnenlicht erscheinen scharfe Absorptionsbanden im Handspektroskop (s. D.III.9.).

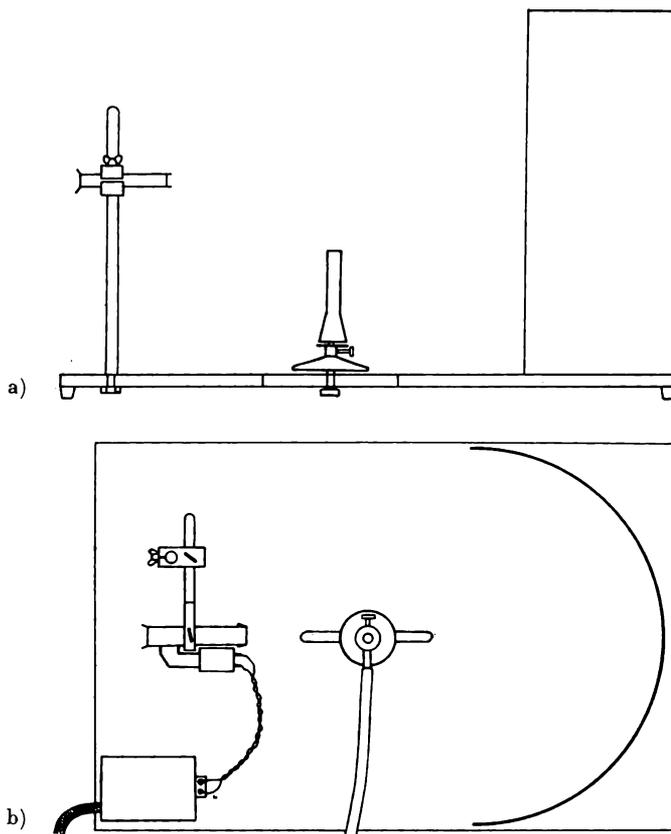
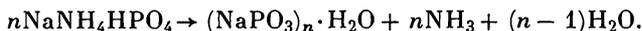


Bild F.28. Handspektroskop mit Halterung

### 2.1.2.3. Borax- bzw. Phosphorsalzperle

Eine Schmelze von  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ , sog. Phosphorsalz, geht unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in polymeres, glasartiges Natriumpolyphosphat über:



Ähnlich verhält sich Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen gibt es unter Aufblähen bei 350 bis 400 °C sein Kristallwasser ab. Bei 870 °C schmilzt Natriumtetraborat zu einer glasartigen Masse (s. auch D.I.4.4.3.2. und D.II.11.5.1.).

Sowohl das Natriumpolyphosphat als auch das Natriumtetraborat vermögen Metalloxide aufzulösen. Dabei entstehen mit Schwermetalloxiden zum Teil charakteristische Färbungen. Nach neueren Auffassungen soll es sich dabei um kolloide Lösungen der Metalloxide in der Schmelze handeln. Analytisch wird diese

Reaktion als Perle zur Vorprobe auf Schwermetalle benutzt. Die analytische Verwertbarkeit ist begrenzt, da bei einem Gemisch von Metallen Mischfärbungen erhalten werden, die uncharakteristisch sind. Da die Empfindlichkeit der Perlenreaktion unterschiedlich ist, kann man auch unter Umständen aus Mischungen etwas erkennen. So sind Mangan, Kobalt und Vanadin gut zu erkennen, die Reaktionen auf Chrom, Titan, Molybdän und Wolfram sind unempfindlich.

Zur praktischen Durchführung wird ein Magnesiastäbchen erhitzt und in das Salz getaucht. Das anhaftende Salz wird langsam zu einer Perle zusammengesmolzen. Nachdem die Perle etwas abgekühlt ist, wird wenig feste Substanz aufgenommen und das Ganze in der Oxydationsflamme einige Minuten durchgeschmolzen. Die Farben der heißen und kalten Perle werden beobachtet und notiert. Dann wird das gleiche im Reduktionsraum wiederholt. Die Perle muß hierbei im inneren Flammenkegel erkalten. Danach wird sie schnell durch die Oxydationszone gebracht. Falls die Farbe zu schwach ist, wiederholt man die Schmelze mit mehr Substanz. Keinesfalls nehme man am Anfang zuviel, da überschüssiges Oxid Schwarzfärbungen hervorruft.

Die Farben der Borax- und Phosphorsalzperle sind gleich. Ausnahme bildet die Kieselsäure, die bei der Phosphorsalzperle ein sog. Kieselskelett bildet, bei der Boraxperle nicht. Da sich jedoch viele Oxide, wie z. B.  $\text{SnO}_2$ , nicht lösen und ähnliche Trübungen wie  $\text{SiO}_2$  bilden, ist es belanglos, welchem Salz man den Vorzug gibt.

In Tabelle F.6. sind die Farben der einzelnen Perlen aufgeführt.

Tabelle F.6.  
Borax- bzw. Phosphorsalzperle

Element	Oxydationsperle		Reduktionsperle	
	Hitze	Kälte	Hitze	Kälte
Ni	gelb	braun	grau	grau
Fe	gelb	gelbrot	grün	grün
V	gelb	braun	grün	grün
U	gelb	gelbgrün	grün	grün
Sb	schwach gelb	farblos	grau	grau
Bi	schwach gelb	farblos	grau	grau
Cu	grün	blau	farblos	rot
Cu + Sn	rot	rot		
Cr	gelbgrün	gelbgrün	grün	grün
Co	blau	blau	blau	blau
Mn	violett	violett	farblos	farblos

Die Reduktionsperle kann grau bis schwarz gefärbt sein durch: Ag, Pb, Bi, Sb, Sn, Ni, Cd, Zn (Reduktion zu den Metallen).

#### 2.1.2.4. Erhitzen im Glühröhrchen

Glühröhrchen bestehen aus Jenaer Glas. Es sind 5 bis 6 cm lange, starkwandige Röhrchen mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 6 mm. Sie werden mit einer Wäscheklammer gehalten.

Die feingepulverte Probe wird in das trockene Röhrchen so eingefüllt, daß nichts an der Wand hängen bleibt. Man beginnt mit dem vorsichtigen Erhitzen

auf der Sparflamme im Abstand von 1 bis 3 cm und steigert dann die Hitze und die Flammengröße, bis das Röhrchen unten rot glüht. Lösungen werden vorher eingedampft, feuchte Substanzen vorsichtig getrocknet und das Wasser aus dem Röhrchen vertrieben. Bei langsamer Temperatursteigerung vom schwachen Erhitzen bis zum starken Glühen können vielfältige Erscheinungen auftreten:

- Der Stoff ist auch nach dem Glühen unverändert: viele Schwermetalloxide, Erdalkalioxide und -sulfate, Silicate.
- Der Stoff bläht sich auf: Borate, Phosphate, wasserhaltige Alkalicarbonate, Alaune.
- Sublimatbildung: Tabelle F.7.
- Gasentwicklung: Tabelle F.8.

Tabelle F.7.  
Sublimatbildung beim Erhitzen im Glühröhrchen

Farbe	Sublimat
weiß	NH <sub>4</sub> -Salze, Hg-Salze, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> ; Hg, HgS, J <sub>2</sub> (Dämpfe violett), As, Se; As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , S, HgJ <sub>2</sub> (beim Reiben mit Glasstab rot), PbJ <sub>2</sub> , FeCl <sub>3</sub> ;
grau	
gelb	
rot	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub> .

Tabelle F.8.  
Gasentwicklung beim Erhitzen im Glühröhrchen

Farbe	Geruch	andere Eigenschaften	Gas	Ursprung
farblos	geruchlos	glimmender Span entzündet sich <sup>1)</sup>	O <sub>2</sub>	Peroxide, Chlorate, Nitrate, HgO, MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub>
farblos	geruchlos	Ba(OH) <sub>2</sub> getrübt	CO <sub>2</sub>	Carbonate
farblos	stechend	Ba(OH) <sub>2</sub> getrübt, Jodstärkepapier entfärbt	SO <sub>2</sub>	Sulfide, Sulfite, Thio-sulfate, einige Schwermetallsulfate
farblos	stechend	Lackmuspapier gebläut, Nebel mit HCl	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> -Salze
farblos	stechend	AgNO <sub>3</sub> -Lösung getrübt, Nebel mit NH <sub>3</sub>	HCl	Chloride
grünlichgelb	stechend	KJ-Stärkepapier gebläut	Cl <sub>2</sub>	Chloride + Oxydationsmittel, Hypochlorite
braun	erstickend	KJ-Stärkepapier gebläut	Br <sub>2</sub>	Bromide + Oxydationsmittel
violett	erstickend	KJ-Stärkepapier gebläut	J <sub>2</sub>	Jodide + Oxydationsmittel
braun	erstickend	KJ-Stärkepapier gebläut	NO <sub>2</sub>	Nitrite, Schwermetallnitrate
farblos	nach faulen Eiern	Pb(Ac) <sub>2</sub> -Papier geschwärzt	H <sub>2</sub> S	feuchte Sulfide, Thio-sulfate (gleichzeitig SO <sub>2</sub> -Entwicklung)

<sup>1)</sup> Der Sauerstoff ist meist mit anderen Gasen verdünnt, deshalb verläuft die ohnehin nicht sehr empfindliche Probe oft negativ.

Falls die Heparprobe (s. F.2.1.2.1.) auf Schwefel hinweist, wird die Analysesubstanz im Glühröhrchen mit Soda geschmolzen. Findet sich hier Schwefel, so stammt er nicht aus Sulfaten. Ist bei positiver HEPARprobe die Prüfung negativ ausgefallen, so ist nur Sulfatschwefel vorhanden.

### 2.1.2.5. Erhitzen mit Schwefelsäure

Die Probe wird in einem Reagenzglas durchgeführt. Zur Probe gibt man etwa 1 ml 2,5 M  $H_2SO_4$  und beobachtet die auftretende Gasentwicklung. Erst dann, wenn diese nachgelassen hat, wird langsam im Wasserbad erwärmt. Man mache sich hier gleich Notizen über die Löslichkeit der Substanz, da man auch hieraus Schlüsse über an- und abwesende Ionen ziehen kann. Auch sollte man das Reagenzglas mit der Probe nicht verwerfen, sondern noch zu anderen Nachweisen verwenden. In Tabelle F.9. ist eine Übersicht über die Gasentwicklung bei der Behandlung der Substanz mit 2,5 M  $H_2SO_4$  dargestellt.

Tabelle F.9.  
Gasentwicklung beim Erhitzen mit 2,5 M  $H_2SO_4$

Farbe	Ursprung	Eigenschaften
farblos	$CO_2$ : Carbonate	} siehe Tabelle F.8.
farblos	$SO_2$ : Sulfite Thiosulfate	
braun	$NO_2$ : Nitrite	
farblos	$O_2$ : Peroxide	
grünlichgelb	$Cl_2$ : Hypochlorite	
farblos	$H_2S$ : Sulfide	Pb(Ac) <sub>2</sub> -Papier geschwärzt, Geruch nach faulen Eiern
farblos	HCN: Cyanide	Geruch nach bitteren Mandeln ( <b>Vorsicht!</b> )
farblos	$H_2$ : Metalle	positive Knallgasprobe im Reagenzglas

Beim Erwärmen der Substanz mit 18 M  $H_2SO_4$  muß man auf jeden Fall mit Halbmikromengen arbeiten, da sehr heftige Reaktionen, z. T. Explosionen auftreten können ( $ClO_2$  aus Chloraten,  $Mn_2O_7$  aus Permanganaten). Schutzbrille und Abzug sind hier Pflicht! Die Zugabe der Säure erfolgt nicht mit dem Tropfer aus der Flasche, sondern mit einem besonderen Tropfer, da sonst die Gefahr der Verunreinigung des Flascheninhaltes besteht. Die sich entwickelnden Gase sind z. T. die gleichen wie die mit verdünnter  $H_2SO_4$  entstandenen. Auf Grund der wasserentziehenden und oxydierenden Eigenschaft der konzentrierten Schwefelsäure treten zusätzliche Erscheinungen auf.

Falls eine klare Lösung entstanden ist, gebe man vorsichtig einen Tropfen in ein Reagenzglas mit Wasser. Falls ein Niederschlag ausfällt, sind Erdalkalimetalle oder Blei anwesend, da die Sulfate dieser Elemente in konzentrierter  $H_2SO_4$  löslich sind, in verdünnter Säure aber wieder ausfallen. Man achte auf Farbänderungen der Schwefelsäure: Molybdän Blaufärbung, metallisches Selen Grünfärbung und metallisches Tellur Rotfärbung.

In Tabelle F.10. ist die Gasentwicklung bei Behandlung der Substanz mit 18 M  $H_2SO_4$  dargestellt.

Tabelle F.10.  
Gasentwicklung beim Erhitzen mit 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Farbe	Ursprung	Eigenschaften
farblos	SO <sub>2</sub> : aus der zugesetzten H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , wenn Reduktionsmittel wie Metalle, Sulfide, Rhodanide usw. anwesend	siehe Tabelle F.8.
farblos	HF: SiF <sub>4</sub> : Fluoride, Hexafluorosilicate	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> benetzt nicht das Glas HF-Gasblasen kriechen ölarig an der Glaswand empor (Kriechprobe); stets neue Reagenzgläser verwenden
farblos grünlichgelb	HCl: Chloride Cl <sub>2</sub> : Chloride und Oxidationsmittel	} siehe Tabelle F.8.
gelb	ClO <sub>2</sub> : Chlorate	
braun violett	Br <sub>2</sub> : Bromide J <sub>2</sub> : Jodide	} siehe Tabelle F.8.
braun rotbraun violett	NO <sub>2</sub> : Nitrate CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : Chloride und Chromate Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Permanganate	

### 2.1.2.6. Spezielle Vorproben

Neben den erwähnten Vorproben gibt es viele Reaktionen, die man als Vorprobe auf verschiedene Ionen ausführen kann. Die in der Halbmikroanalyse wichtigsten Reaktionen werden nachstehend beschrieben. Vermerkt sei noch, daß die Grenze zwischen Vorproben und Nachweisreaktionen nicht immer scharf zu ziehen ist.

#### 2.1.2.6.1. Schmelzen mit Natrium

Die Natriumschmelze ist eine Vorprobe auf Schwefel und schwefelhaltige Anionen.

Eine Spatelspitze der Analysenmischung wird in einem Reagenzglas mit einem Stückchen Natrium (von Benzol- und Petroleumresten befreien) vorsichtig zum Schmelzen erhitzt (Schutzbrille!). Die Reaktion führt bei Anwesenheit von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Anionen zur Bildung von Na<sub>2</sub>S. Nach dem Abschrecken wird das Gemisch mit Wasser ausgelaugt. Das Zentrifugat prüft man mit Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].

Die Natriumschmelze führt auch zur Bildung von PH<sub>3</sub> aus Phosphorverbindungen und von AsH<sub>3</sub> aus Arsenverbindungen. Man versuche, auf den Geruch von PH<sub>3</sub> zu achten (nicht sehr charakteristische Vorprobe auf Phosphorverbindungen).

Die Natriumschmelze kann auch als Vorprobe auf Ti, V, Mo und W dienen.

Nach dem Ansäuern des Zentrifugats kann man Ti<sup>3+</sup> (violett), V<sup>3+</sup> (grün), Molybdänblau und Wolframblau erkennen.

#### 2.1.2.6.2. Oxydationsschmelze (Vorprobe auf Mn und Cr)

Auf einer Magnesiumrinne wird wenig Analysenmischung mit einem Gemisch von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  (1:4) geschmolzen. Eine grüne (Manganat(VI)) oder blaugrüne (Manganat(V)) Schmelze deutet auf Mangan, eine gelbe auf Chrom hin.

Wenn man die Schmelze in Wasser löst und mit  $\text{HCl}$  ansäuert, so wird die Lösung violett, und es fällt ein brauner Niederschlag von  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  aus (Disproportionierung von  $\text{Mn(VI)}$  zu  $\text{Mn(VII)}$  und  $\text{Mn(V)}$ ) (s. auch D.III.14.1.1.).

#### 2.1.2.6.3. Vorprobe auf As und Sb

Wenige Milligramm der Analysenprobe werden mit Zinkgranalien und 1 ml 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Das Reagenzglas wird mit einem einfach durchbohrten Stopfen versehen, durch den ein kleiner Trichter führt. In den Trichter bringt man einen mit  $\text{Pb(Ac)}_2$ -Lösung getränkten und gut ausgedrückten Wattebausch. Der Trichter wird mit einem Uhrglas bedeckt, an dessen Unterseite ein mit 0,5 M  $\text{AgNO}_3$  getränktes Stück Filtrierpapier haftet. Man erwärmt das Reagenzglas im Wasserbad etwa fünf Minuten und beobachtet das Filtrierpapier. Ein grauer oder schwarzer oder auch gelblicher Fleck ( $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3 \text{AgNO}_3$ ) weist auf As oder Sb hin. Etwa entstehendes  $\text{H}_2\text{S}$  wird von  $\text{Pb(Ac)}_2$  zurückgehalten (GUTZEITSche Probe, s. auch D.III.5.).

#### 2.1.2.6.4. Leuchtprobe auf Sn

Etwa 5 mg der Analysenmischung werden in einem Porzellanschälchen mit 12 M  $\text{HCl}$  und einer kleinen Zinkgranalie versetzt. Nach einigen Minuten taucht man ein mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung oder Wasser gefülltes Reagenzglas in das Schälchen und hält es anschließend in die entleuchtete Bunsenbrennerflamme. Hellblaue Luminiszenzerscheinung an der äußeren, benetzten Reagenzglaswand deutet auf Zinn hin.

Das Leuchten wird durch  $\text{SnCl}_2$  hervorgerufen. Etwa vorhandenes  $\text{Sn(IV)}$  wird durch Zink reduziert. Die Leuchtprobe ist äußerst empfindlich.

#### 2.1.2.6.5. Vorproben auf Mo und W

Sie sind zur richtigen Durchführung der Kationentrennung erforderlich (bei Molybdängegenwart Modifizierung der zweiten  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung, bei Wolframgegenwart kein wäßriger Auszug) und werden jeweils im Sodauszug vorgenommen, in dem  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  vorliegen. Unlösliche Wolframverbindungen in Mineralien und geglühtes  $\text{WO}_3$  sind durch Alkalischmelze in Wolframate zu überführen.

##### *SnCl<sub>2</sub>-Probe auf Wolfram:*

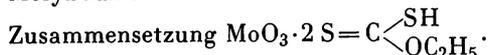
2 Tropfen Sodauszug mit 5 Tropfen 1 M  $\text{SnCl}_2$  + 12 M  $\text{HCl}$  versetzen. Bei Wolfram-Anwesenheit entsteht eine Blaufärbung durch Fällung von Wolframblau (s. auch D.III.12.3.).

Probe mit  $\text{KSCN}$  und  $\text{SnCl}_2$  auf Wolfram und Molybdän (s. auch D.III.12.3., Versuch 17):

1 Tropfen 5 M  $\text{HCl}$  auf Filterpapier, darauf 1 Tropfen angesäuerten Sodauszuges: Gelbfärbung durch  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  stört). Mit 1 M  $\text{KSCN}$  und 0,5 M  $\text{SnCl}_2$  in 3 M  $\text{HCl}$  versetzen. Wolfram ergibt Blaufärbung (Wolframblau), Molybdän Rotfärbung  $\text{K}_3[\text{Mo(SCN)}_6]$  die durch 12 M  $\text{HCl}$  entfernt werden kann.

Probe mit Kaliumäthylxanthogenat auf Molybdän:

Auf der Tüpfelplatte Versetzen des fast neutralisierten Sodaauszuges mit einem Körnchen K-Äthylxanthogenat und wenigen Tropfen 5 M HCl. Es entsteht bei Molybdän-Anwesenheit ein rosa- bis violettgefärbter Komplex der analytischen



2.1.2.6.6. Vorproben auf V und U (s. auch D.III.11., Versuch 5).

Ein schwefelsaurer Auszug der Ursubstanz wird mit 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Bei Vanadin-Gegenwart tritt rotbraune Färbung auf, hervorgerufen durch das Peroxovanadin(V)-Ion  $[\text{VO}_2]^{3+}$ . Überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt zur Bildung des gelben Diperoxovanadat-Ions  $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$  und dadurch zur partiellen Entfärbung. Macht man anschließend die schwefelsaure Lösung mit 5 M NaOH stark alkalisch, so entsteht farbloses Vanadat und bei Gegenwart von U(VI) das orangegefärbte Diperoxouranat-Ion,  $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$ . Es ist vorteilhaft, bei der Herstellung von Peroxouranat die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge zu erhöhen und zu erwärmen. Wenn nach fünf Minuten beim Erwärmen im Wasserbad keine Gelb- bis Orangefärbung aufgetreten ist, so ist Uran abwesend. Anwesendes  $\text{CrO}_4^{2-}$  stört durch seine Gelbfärbung.

2.1.2.6.7. Vorprobe auf Borat (s. auch D.II.11.4., Versuch I)

Wenige Milligramm der Analysenprobe werden mit  $\text{CaF}_2$  und  $\text{KHSO}_4$  gemischt, mit einem Magnesiastäbchen aufgenommen und an den äußersten Rand der Bunsenbrennerflamme gebracht. Entstehendes  $\text{BF}_3$  bewirkt eine Grünfärbung der Flamme.

2.1.2.6.8. Verreiben mit  $\text{KHSO}_4$

Durch Verreiben mit  $\text{KHSO}_4$  im Mörser (Analysenprobe + vierfache Menge  $\text{KHSO}_4$  + 1 Tropfen Wasser) können entstehen: HAc aus Acetaten,  $\text{H}_2\text{S}$  aus löslichen Sulfiden,  $\text{SO}_2$  aus Sulfiten und Thiosulfaten, HCN aus Cyaniden und HSCN aus Rhodaniden. Alle diese Reaktionsprodukte haben einen charakteristischen Geruch. Daraus ergibt sich schon, daß die Geruchsprobe nicht immer eindeutig sein wird, was den Wert dieser Vorprobe beeinträchtigt. Die Prüfung auf  $\text{Ac}^-$  durch Verreiben mit  $\text{KHSO}_4$  allerdings ist schon keine Vorprobe mehr, sondern ein Nachweis. Natürlich muß für die Entfernung der störenden Ionen gesorgt werden, was durch Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  (Bindung und Oxydation) geschehen kann.

### 2.1.3. Löseversuche

Zur Durchführung einer qualitativen Analyse, nach welcher Methode es auch sei, muß auf jeden Fall eine Probelösung vorliegen. Diese Lösung muß zur rationellen Durchführung der Analyse bestimmte Eigenschaften besitzen. Es soll eine verdünnte salzsaure Lösung vorliegen, die von störenden Anionen frei ist. Es sei vorausgesetzt, daß die Probe anorganischer Natur ist und keine organischen Stoffe enthält. Liegt eine solche Probe nicht vor, so wird die organische Komponente entweder durch Extraktion, Veraschen oder Oxydation mit stark oxydierenden Mineralsäuren entfernt.

Um die Substanz zu lösen, kann man grundsätzlich zwei Wege einschlagen:

1. Man sucht durch Vorversuche das Lösungsmittel, mit dem man die Probe vollständig auflösen kann. Dieses wird benutzt; man erhält damit eine Lösung, mit der man den Trennungsgang durchführt.
2. Durch Verwendung von selektiv wirkenden Lösungsmitteln erhält man mehrere Auszüge, die für sich untersucht werden. Die einzelnen Auszüge müssen natürlich so angefertigt werden, daß die betreffenden Ionen quantitativ herausgelöst werden. Damit wird eine gewisse Vortrennung erreicht. Unter Umständen kann dadurch das Entstehen eines schwerlöslichen Rückstandes verhindert werden. Wenn z. B. eine Mischung von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{BaCO}_3$  vorliegt, wird die Substanz nicht durch 5 M HCl aufgelöst, weil  $\text{BaSO}_4$  entsteht. Löst man dagegen mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{MgSO}_4$  erschöpfend heraus, kann man anschließend in 5 M HCl  $\text{BaCO}_3$  auflösen.

Als selektiv wirkende Lösungsmittel kommen in Frage:

$\text{H}_2\text{O}$ , 5 M HCl, 12 M HCl + 5 M  $\text{NaClO}_3$  (Euchlorin-Auszug),  
 5 M NaOH + 1 M KCN,  
 5 M NaOH,  
 2,5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Alle Lösungsmittel werden in der Wärme angewendet.

#### 2.1.3.1. Lösen in $\text{H}_2\text{O}$

Die Behandlung der Analysenmischung mit  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt unter Rühren im Wasserbad. Hat man sich nach dem Zentrifugieren durch Eindampfen eines Tropfens des Zentrifugats auf einem Objektträger davon überzeugt, daß sich etwas gelöst hat, wird der wäßrige Auszug so oft wie nötig wiederholt.

In jedem Fall ist auch der pH-Wert des wäßrigen Auszuges zu prüfen. Bei alkalischer Reaktion wird mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  angesäuert. Man hat zu beachten, daß sich der wäßrige Auszug infolge protolytischer Reaktionen trüben kann (z. B.  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  oder  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). Auch in diesem Fall wird mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  angesäuert, man erhält dann eine klare Lösung.

Beim Vorliegen von Wolfram (s. F.2.1.2.6.5.) ist es zweckmäßiger, auf den wäßrigen Auszug zu verzichten und die Analysenprobe gleich mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  zu behandeln (Wolfram verbleibt dann als  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zum großen Teil im Rückstand).

#### 2.1.3.2. Lösen in 5 M HCl

Der Rückstand des wäßrigen Auszuges wird in der Wärme mehrmals mit 5 M HCl behandelt. Man verdünnt mit Wasser und zentrifugiert heiß ( $\text{PbCl}_2$  ist nur in der Wärme gut löslich!).

Beim Behandeln der Analysenmischung mit 5 M HCl können sich Gase entwickeln:  $\text{CO}_2$  (Carbonate),  $\text{H}_2\text{S}$  (säurezersetzliche Sulfide),  $\text{SO}_2$  (Sulfite, Thio-sulfate), HCN (Cyanide). Auch  $\text{Cl}_2$  ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  und andere starke Oxydationsmittel) und  $\text{H}_2$  (Metalle) können entstehen.

#### 2.1.3.3. Lösen in 12 M HCl + 5 M $\text{NaClO}_3$ (Euchlorinauszug, vgl. D.II.3.6.4.2., Versuch 4)

In der Halbmikroanalyse wird anstelle eines  $\text{HNO}_3$ - bzw. eines Königswasser-auszuges der Euchlorinauszug angewendet, um die zeitraubende  $\text{NO}_3^-$ -Entfernung

zu vermeiden (Nitrat-Ionen stören den Kationentrennungsgang, *warum?*). Das oxydierende Agens des Euchlorinauszuges ist das naszierende Chlor. Für den späteren Alkalinachweis ist natürlich zu beachten, daß durch  $\text{NaClO}_3$   $\text{Na}^+$ -Ionen in die Analyse gelangen.

Durch 12 M HCl und 5 M  $\text{NaClO}_3$  gehen vor allem säureunlösliche Sulfide in Lösung (Oxydation zu Sulfaten). Auch Hg(I)-Salze werden oxydativ gelöst.

Man behandelt den Rückstand des 5 M HCl-Auszuges zuerst in der Kälte, dann in der Wärme mit Euchlorin. Wenn die Reaktion beendet ist, wird  $\text{Cl}_2$  verblasen und heiß zentrifugiert. Im mit Wasser ausgewaschenen Rückstand können verbleiben:

Erdalkalisulfate, Bleisulfat

Silberhalogenide,

Spinelle,

Silicate,

geglühte Oxide, z. B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  (wenig).

#### 2.1.3.4. Lösen in 5 M NaOH + 1 M KCN

Während die Auszüge 1 bis 3 (meist 2 und 3) wieder vereinigt werden können und dann weiter verarbeitet werden, wird der NaOH—KCN-Auszug auf jeden Fall gesondert aufgearbeitet (*warum?*). Durch die in der Wärme erfolgende Behandlung des Euchlorinauszug-Rückstandes mit 5 M NaOH + 1 M KCN gehen in Lösung:

Silberhalogenide als  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,

$\text{PbSO}_4$  als  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,

$\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  als  $\text{WO}_4^{2-}$ , bzw. als  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Nach der Abtrennung von Silber und Blei mit 1 M NaHS können Wolfram und Molybdän nachgewiesen werden.

Sollte nun die Analysenmischung immer noch nicht vollständig gelöst sein, so muß man den verbleibenden Rückstand Schmelzaufschlüssen unterwerfen.

Beim Lösen der Analysenprobe ist man natürlich nicht an den hier angeführten Weg, der ja nur einer von mehreren möglichen ist, gebunden. Die Ergebnisse der Vorproben eröffnen häufig andere Varianten, machen Vereinfachungen möglich. So kann bei Abwesenheit von Silber der Löseversuch 4 mit 5 M NaOH allein durchgeführt werden. Die Erdalkalisulfate können durch Kochen des Rückstandes des NaOH—KCN-Auszuges mit 2,5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Carbonate übergeführt werden. Es ist aber bei Silicatanwesenheit zweckmäßig, die Prüfung des Rückstandes auf Erdalkalien erst nach dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelzaufschluß vorzunehmen, da in diesem Fall mit Erdalkalisilicaten zu rechnen ist. Ein negativer Ausfall der Prüfung auf Calcium, Strontium und Barium nach dem Aufschluß mit 2,5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  läßt also noch nicht auf die Abwesenheit der Erdalkalimetalle im Rückstand schließen.

#### 2.1.4. Aufschlüsse (s. auch D.I.4.4.3.2. und D.I.4.5.2.3.)

Es gibt Stoffe, die sich in den gebräuchlichen sauren und alkalischen wäßrigen Lösungsmitteln schwer lösen. Die Untersuchung dieses schwerlöslichen Rückstandes ist der schwierigste Teil der qualitativen Analyse.

Grundsätzlich muß der schwer lösliche Rückstand gut getrocknet und fein gepulvert sein. Er wird vorher mit der entsprechenden Menge des Aufschlußmittels innig gemischt. Das Gefäßmaterial ist so zu wählen, daß es nicht von der Schmelze angegriffen wird, oder, wenn das der Fall sein sollte, daß die gelösten Fremdbestandteile die Nachweise nicht stören.

Für reine Carbonatschmelzen ist Platin das beste Gefäßmaterial. Vor der Verwendung muß man unbedingt die Hinweise über die Behandlung von Platingeräten beachten!

Für die Halbmikroanalyse ist das PLATTNER-Schälchen zweckmäßig, siehe Bild F.29. Es kann auch ein kleiner Platintiegeldeckel verwendet werden.



Bild F.29. PLATTNER-Schälchen

Für KOH-Aufschlüsse ist Platin ungeeignet. Es wird Silber oder Nickel verwendet. Auch hier benötigt man kleine Tiegel oder Tiegeldeckel. Falls es sich als notwendig erweist, alkalische Schmelzaufschlüsse in Porzellantiegeln durchführen zu müssen, ist eine Blindprobe notwendig, da ein Angriff der Glasur nicht zu vermeiden ist.

Der saure Kaliumhydrogensulfataufschluß kann auch in einem Halbmikroreagenzglas aus Jenaer Glas ausgeführt werden, da man nur etwa 300 °C benötigt. Als unlösliche Rückstände können auftreten:

- a.  $\text{SiO}_2$  und einige Silicate,
- b.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als hochgeglühte Oxide, Spinelle wie  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ,
- c.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,
- d.  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  und z. T.  $\text{CaSO}_4$ .

Die Wahl der Aufschlußmittel wird sich natürlich nach der Art des vorliegenden Analysenmaterials und nach dem Ergebnis der Vorproben richten. In der Halbmikroanalyse hat sich folgender Weg bewährt:

#### 2.1.4.1. Aufschluß mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Durch den  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Aufschluß werden geglühte Oxide aufgeschlossen. Praktisch vollständig geschieht dies allerdings nur bei  $\text{TiO}_2$  (vgl. D.III.10., Versuch I) und  $\text{CeO}_2$ . Verbindungen wie etwa Spinelle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (natürlicher Korund),  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , hochgeglühtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  werden häufig nur zu einem Teil angegriffen.  $\text{SnO}_2$  wird nicht aufgeschlossen. In Form ihrer Sulfate liegen nach dem Aufschluß vor: Ti, Ce, Al, Fe, Cr und Mg.

Vor der Prüfung auf diese Elemente muß etwa vorhandenes Sn und Sb durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die schwefelsaure Lösung entfernt werden.

Zur Durchführung des  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Aufschlusses vermennt man den zuvor getrockneten Rückstand des Löseversuches innig mit etwa 150 mg äußerst fein gepulvertem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  auf einem PLATTNER-Schälchen. Die Mischung wird mit der Sparflamme erhitzt (die Schmelze soll klar bleiben, es sollen möglichst wenig Blasen entstehen). Dann schreckt man sie durch kurzes Eintauchen des PLATTNER-Schälchens in kaltes Wasser ab. Der Schmelzkuchen wird zerkleinert und mit möglichst wenig

18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser aufgenommen. Vor dem Zentrifugieren verdünnt man mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf etwa 1 ml.

#### 2.1.4.2. Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bzw. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$

Im Rückstand des Pyrosulfataufschlusses können — unvollständig abgeschlossen — einige der erwähnten schwer angreifbaren Oxide (s. auch D.III.8., Versuch 5) und  $\text{SnO}_2$  sowie Erdalkalisulfate und Silicate enthalten sein.

Bei der Durchführung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Aufschlusses mischt man den trockenen, vorher  $\text{SO}_4^{2-}$ -frei gewaschenen Rückstand mit der acht- bis zehnfachen Menge an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und schmilzt im PLATTNER-Schälchen. Der Schmelzkuchen wird dann mit Wasser behandelt und zentrifugiert.

Man kommt hier ohne den häufig vorgeschlagenen Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Herabsetzung der Schmelztemperatur) aus. Bei den in der Halbmikroanalyse vorhandenen kleinen Mengen erreicht man die Schmelztemperatur mühelos mit der Bunsenbrennerflamme.

Um sich von der Anwesenheit der Erdalkalien im Rückstand des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Aufschlusses zu überzeugen, prüft man einen Teil des Zentrifugats auf  $\text{SO}_4^{2-}$ . Bei positivem Ausfall dieser Probe lagen ursprünglich Erdalkalisulfate vor (ein negativer Ausfall der Prüfung auf  $\text{SO}_4^{2-}$  braucht allerdings nicht unbedingt auf die Abwesenheit von Erdalkalicarbonaten im Rückstand schließen zu lassen. In der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze kann Erdalkalicarbonat auch von  $\text{Ca}^{2+}$ , das aus Silicaten stammt, gebildet werden).

Neben  $\text{SnO}_2$  und weiteren Resten anderer schwer aufschließbarer Oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) befinden sich die Erdalkalien nun als Carbonate im Rückstand des Sodaaufschlusses und können nach dem Herauslösen mit 5 M HCl einer weiteren Trennung unterworfen werden. Natürlich darf man erst nach der Trennung des Zentrifugats vom Rückstand ansäuern. Es würden sonst die Erdalkalisulfate wieder ausfallen, und der Aufschluß wäre rückgängig gemacht worden.

Im Zentrifugat ist hauptsächlich zu prüfen auf: Silicat, Al, Fe und Mg.

Vor der Identifizierung der Kationen muß Silicat als unlösliches  $\text{SiO}_2$  abgetrennt werden: Versetzen mit 12 M HCl, Eindampfen zur Trockne und Wiederholung dieser Operation. Nach dem Aufnehmen mit 12 M HCl und Erwärmen im Wasserbad wird zentrifugiert. In der Lösung befinden sich die Kationen, im Rückstand  $\text{SiO}_2$ .

Für den Fall, daß durch eine Grünfärbung des Rückstandes nach dem Pyrosulfataufschluß die Anwesenheit von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu erkennen ist, führt man statt des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Aufschlusses besser einen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{KNO}_3$ -Aufschluß ( $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KNO}_3 = 5:1$ ) durch. Hierbei entsteht Chromat. Auch  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  kann so gelöst werden. Statt  $\text{KNO}_3$  kann ebenso  $\text{Na}_2\text{O}_2$  verwendet werden (Vorsicht!). Diese Oxydationschmelze führt man in einem Nickeltiegel durch.

Es ist natürlich auch möglich, die Soda-Salpeter-Schmelze nach dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Aufschluß mit dessen Rückstand vorzunehmen.

#### 2.1.4.3. Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ (Freiberger Aufschluß, s. auch D.III.4., Versuch 3)

Um  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , die von den bisher genannten Schmelzaufschlüssen nicht angegriffen werden, zu lösen, führt man einen Freiberger Aufschluß durch. Man verwendet dazu den Rückstand des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - bzw. des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{KNO}_3$ -Aufschlusses.

Man mischt den unlöslichen Rückstand im Porzellantiegel (*warum kein Platin?*) mit der sechs- bis siebenfachen Menge eines innigen Gemisches von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Schwefel ( $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{S} = 1:1$ ). Darüber gibt man noch eine Deckschicht dieses Gemisches. Erwärmen bei langsamem Steigern der Temperatur, nach 15 Minuten volle Innenhitze. Nach dem Erkalten Aufnehmen des Tiegelinhaltes mit kaltem Wasser.

In der Lösung befinden sich Thiostannat und Thioantimonat; beim Ansäuern fallen die Sulfide aus.

#### 2.1.4.4. Aufschluß mit HF (s. auch D.II.9.3., Versuch 3)

Dieser Aufschluß dient zum Nachweis der Alkalimetalle in den Silicaten, der ja nach der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze nicht mehr möglich ist. (Kalium- und Lithiumnachweise sind bei großem Natriumüberschuß sehr schwierig oder überhaupt gestört.)

Man verwendet für den Aufschluß mit HF eine kleine Menge der Ursubstanz. Es ist dabei unter größter Vorsicht nur mit Schutzbrille und Gummihandschuhen zu arbeiten!

Man versetzt die Probe mit 1 Tropfen 40%iger HF und 1 Tropfen 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Platin- oder Nickeltiegel, kein Glas!). Dann erwärmt man im PLATTNER-Schälchen (Sparflamme). Nach dem Abkühlen und erneuter Zugabe von 1 Tropfen HF wiederholt man diese Operation. Man erhitzt dann bis zum Rauchen (alles Fluorid muß als  $\text{SiF}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  entfernt werden) und verdünnt.

Nun können in der Lösung die Alkalimetalle nachgewiesen werden.

#### 2.1.5. Gruppenreaktionen der Anionen

Mit Hilfe von Gruppenreaktionen erhält man einen recht genauen Überblick über Gegenwart oder Abwesenheit vieler Ionen. Es handelt sich dabei meist um Fällungs- oder Redoxreaktionen, die für eine bestimmte Ionengruppe charakteristisch sind. Besonders in der Anionenanalyse spielen Gruppenreaktionen eine große Rolle, weil es keinen eigentlichen Anionentrennungsgang gibt.

Die hier beschriebenen Gruppenreaktionen werden mit drei bis fünf Tropfen des zuvor stets angesäuerten Sodauszuges im Reagenzglas durchgeführt. Man kann freilich auch — mit den notwendigen Abänderungen — die verschiedenen anderen Auszüge benutzen. Überhaupt soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß alle Analysengänge, Trennungs- und Identifizierungsmöglichkeiten usw. kein starres Schema darstellen, sondern daß es stets viele andere Wege gibt. Fällt eine Gruppenreaktion negativ aus, so sind die betreffenden Anionen mit Sicherheit abwesend, während ein positiver Ausfall noch kein Anwesenheitsbeweis ist, sondern nur ein Hinweis. Ein endgültiger Nachweis geschieht immer durch eine Identifizierungsreaktion.

##### 2.1.5.1. Der Sodauszug (vgl. auch D.I.4.3.2.)

Da sehr viele Kationen die Anionennachweise und die Durchführung der Gruppenreaktionen stören, müssen sie abgetrennt werden. Das geschieht durch das Anfertigen eines Sodauszuges.

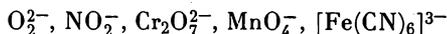
Etwa 50 bis 100 mg des durch erschöpfende Extraktion mit  $\text{CS}_2$  von elementarem Schwefel befreiten Analysengemisches werden mit etwa 5 ml 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt.

Die Sodalösung stelle man sich zuvor durch Auflösen von p.a.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  her, dessen Reinheit man geprüft hat. Es wird eine Viertelstunde im Wasserbad erhitzt und heiß zentrifugiert. Den Rückstand wäscht man mit wenig heißem Wasser oder heißer Sodalösung, das Waschwasser wird mit dem Zentrifugat vereinigt. Während aus dem Sodauszug die Anionennachweise vorgenommen werden können, befinden sich nun die meisten der störenden Kationen als Carbonate oder Hydroxide im Rückstand des Sodauszuges. Dieser Rückstand wird sehr häufig noch auf die Erdalkalitionen sowie auf einige Anionen (s. F.2.1.6.2.2.) untersucht.

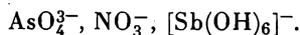
Unter den im Sodauszug vorliegenden Anionen befinden sich auch solche, die als Kationen nachgewiesen werden. Dazu gehören u. a.  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

### 2.1.5.2. Reduzierbare Anionen

Die Prüfung wird mit 0,1 M KJ wie folgt vorgenommen. Neutralisation von 3 bis 5 Tropfen Sodauszug mit 5 M HCl, 3 Tropfen 5 M HCl Überschuß, tropfenweise Zugabe von 0,1 M KJ. Oxydation des Jodids zu  $\text{J}_2$  (Braunfärbung) kann verursacht werden durch:



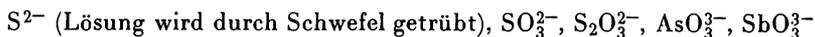
und in stark saurer Lösung auch durch:



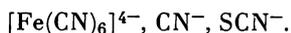
### 2.1.5.3. Oxydierbare Anionen

*Prüfung mit 0,05 M  $\text{KJ}_3$ .*

Nach dem Ansäuern mit 5 M HCl tropfenweise Zugabe von 0,05 M.  $\text{KJ}_3$  Reduktion von  $\text{J}_2$  zu Jodid (Entfärbung) kann hervorgerufen werden durch:

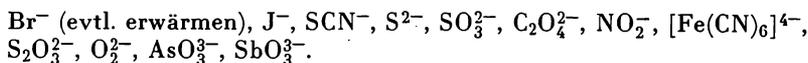


Von  $\text{KJ}_3$  nur schwer oxydiert werden:



*Prüfung mit 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ :*

Neutralisation der Sodauszugprobe mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ansäuern mit 3 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tropfenweise mit 0,02 M  $\text{KMnO}_4$  versetzen. Entfärbung kann eintreten bei Gegenwart von:



Fällt bei der  $\text{KMnO}_4$ -Zugabe braunes  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  aus, so versetzt man noch mit einem Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 2.1.5.4. Mit $\text{Ba}^{2+}$ fällbare Anionen

Drei bis fünf Tropfen Sodauszug mit 5 M HCl neutralisieren und mit drei Tropfen 5 M HCl im Überschuß versetzen. Auf tropfenweisen Zusatz von 0,5 M  $\text{BaCl}_2$  können fallen (weiße Niederschläge):



Anwesenheit von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  stört wegen Schwefelausscheidung.

#### 2.1.5.5. Mit $\text{Ag}^+$ fällbare Anionen

Der mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  angesäuerte Sodauszug wird tropfenweise mit 0,5 M  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Eine weiße bis gelbe Fällung kann aus den Silberhalogeniden und -pseudohalogeniden bestehen:

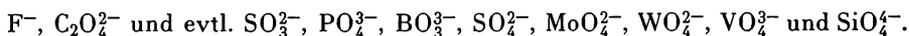


Behält der Niederschlag auch in der Hitze seine Farbe bei, so können  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ausgeschlossen werden. Die Gegenwart von  $\text{S}^{2-}$  gibt sich durch eine schwarze, in 14,5 M  $\text{HNO}_3$  unlösliche Fällung zu erkennen, während für  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  die sog. Chamäleon-Reaktion typisch ist (das weiße  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zersetzt sich zu  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; die Verfärbung verläuft über gelb, orange und braun).

Unlösliche Silbersalze bilden auch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (weiß) und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (orange-rot). Zu beachten ist schließlich, daß bei Gegenwart löslicher Silicate im Sodauszug die Lösung sich nach einiger Zeit trüben kann ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ ).

#### 2.1.5.6. Mit $\text{Ca}^{2+}$ fällbare Anionen

Sodauszugprobe mit 5 M HAc neutralisiert, 1 Tropfen HAc-Überschuß, versetzen mit etwa 3 Tropfen 2 M  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ , im Wasserbad erwärmen. Es können fallen:



Die letztgenannten Ionen können fallen, wenn sie in größeren Konzentrationen vorliegen und die Lösung nur schwach angesäuert wurde.

Auch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  fällt mit  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### 2.1.5.7. Probe auf $\text{S}^{2-}$ mit Nitroprussidnatrium

Obwohl keine Gruppenreaktion, sondern eine Vorprobe, sei die Prüfung auf  $\text{S}^{2-}$  mit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  nur angeführt, weil sie auch aus dem Sodauszug vorgenommen wird. Mit  $\text{S}^{2-}$  in alkalischer Lösung entsteht eine blauviolette Färbung. Dazu wird auf der Tüpfelplatte ein Tropfen Sodauszug mit einem Kristall Nitroprussidnatrium versetzt. Die Färbung ist nicht lange haltbar;  $\text{SO}_3^{2-}$  stört (Rotfärbung).

## 2.1.6. Nachweise der Anionen

Anders als für Kationen gibt es für Anionen keinen allgemein anwendbaren Trennungsgang. Wiederholte Versuche, einen Anionentrennungsgang aufzustellen, sind bisher wenig erfolgreich gewesen. Für die Halbmikroanalyse hat sich folgende Art der Anionenbestimmung als am besten erwiesen.

### 2.1.6.1. Nachweise aus der Ursubstanz

Zu den Anionen, die direkt aus der Ursubstanz nachgewiesen werden können, gehören:

$F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Ac^-$  und  $CN^-$ .

#### Fluorid

Man sollte  $F^-$  in jedem Fall auch aus dem Sodauszug nachweisen. Mit der Ursubstanz kann man die sog. Ätz- oder Kriechprobe durchführen.

Etwa 10 mg der Analysenprobe werden im Reagenzglas mit wenig 18 m  $H_2SO_4$  versetzt und vorsichtig erwärmt (Schutzbrille). Bei  $F^-$ -Gegenwart kriechen die auftretenden HF-Gasblasen öltartig an der Glaswand empor, bei Umschütteln fließt die  $H_2SO_4$  wie Wasser an einer fettigen Unterlage ab. Stets neue, nicht angeätzte oder angekratzte Reagenzgläser verwenden.

#### Nitrat

Bei Nitritabwesenheit kann man aus der Ursubstanz auf Nitrat wie folgt prüfen.

10 mg der Analysenmischung werden mit 1 Tropfen Benzol und 2 Tropfen 18 m  $H_2SO_4$  versetzt und nach Verrühren mit einem Glasstab schwach erwärmt. Nach zwei Minuten vorsichtige Zugabe von 5 m NaOH bis zur alkalischen Reaktion. Bei Nitratgegenwart tritt ein intensiver Bittermandelgeruch auf (Nitrobenzol).

Auf andere Nitratnachweise aus dem Sodauszug kann nicht verzichtet werden.

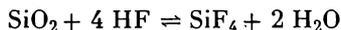
#### Carbonat

Carbonat wird im Gasprüfapparat nachgewiesen. Im Generatorrohr befindet sich eine Spatelspitze der Ursubstanz, die aus der Pipette mit 5 m HCl versetzt wird. Das bei  $CO_3^{2-}$ -Gegenwart durch eine protolytische Reaktion zwischen  $CO_3^{2-}$  und  $H_3O^+$  entstandene  $CO_2$  wird durch einen Luftstrom (Gummigebläse mit Windkessel, Natronkalkrohr zwischen Gebläse und Gasprüfapparat) in die Vorlage geleitet, in der sich eine gesättigte klare (!)  $Ba(OH)_2$ -Lösung befindet. Ein weißer Niederschlag beweist  $CO_3^{2-}$ .

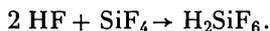
*Störungen:* Neben  $CN^-$  stören auch  $F^-$ ,  $SO_3^{2-}$  und  $S_2O_3^{2-}$ . Bei  $CN^-$ -Gegenwart ist ein schwacher  $CO_2$ -Nachweis nur schwierig auszuschließen (Oxydation der durch Hydrolyse entstehenden HCOOH zu  $CO_2$ ). Man führt  $CN^-$  in das sehr schwach dissoziierte  $Hg(CN)_2$  über (Zugabe von  $HgCl_2$ ).  $F^-$ ,  $SO_3^{2-}$  und  $S_2O_3^{2-}$  stören, weil HF und  $SO_2$ , die im Generatorrohr entstehen können, mit  $Ba(OH)_2$  auch weiße Niederschläge liefern. Man maskiert  $F^-$  durch Zugabe weniger Tropfen  $ZrOCl_2$ -Lösung (s. auch D.II.4.2.3.) und oxydiert  $SO_3^{2-}$  und  $S_2O_3^{2-}$  mit 2,5 m  $H_2O_2$ .

**Silicat** (*Wassertropfenprobe*, s. auch D.II.9.3., Versuch 3)

SiO<sub>2</sub> und Silicate werden durch HF im Sinne der Gleichung



zersetzt. Fängt man das gebildete SiF<sub>4</sub> in Wasser auf, so werden SiO<sub>2</sub> und HF zurückgebildet. Überschüssige HF reagiert nach:



Man vermischt einen geglühten Anteil der Analysenprobe mit höchstens der gleichen Menge CaF<sub>2</sub>. Vorheriges gründliches Glühen der Probe ist natürlich deshalb sehr wichtig, um alles Wasser, das die obige Reaktion rückläufig beeinflussen würde, zu entfernen. In einem Bleitiegel wird diese Mischung mit wenig 18 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und erwärmt. Das bei Silicatanwesenheit entstehende SiF<sub>4</sub> hydrolysiert auf dem feuchten Papier, das zuvor über die Öffnung des Tiegeldeckels gelegt wurde. Ein weißer Fleck von SiO<sub>2</sub> auf dem nach einigen Minuten entfernten Papier beweist also Silicat.

Um eine Störung durch Borate auszuschließen, prüfe man die Löslichkeit des weißen Beschlages in heißem Wasser. Bei Boratanwesenheit entsteht durch Hydrolyse von BF<sub>3</sub> Borsäure, die aber in heißem Wasser löslich ist. In jedem Fall, besonders aber dann, wenn die Probe schon Fluorid enthält, muß darauf geachtet werden, daß kein Überschuß von CaF<sub>2</sub> angewandt wird, weil die nach



entstehende Hexafluorokieselsäure beständig ist, also mit Wasser nicht mehr SiO<sub>2</sub> ergibt.

Bei negativem Ausfall dieses Silicatnachweises muß nach der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Schmelze des Kationentrennungsganges auf Silicat geprüft werden, weil bei der Wassertropfenprobe einige sich mit HF nur sehr langsam umsetzende Silicate dem Nachweis entgehen können.

### Borat

In einem langen Reagenzglas wird eine Spatelspitze der Analysenprobe mit Methanol und wenigen Tropfen 18 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach dem Erhitzen der Mischung über der Bunsenbrennerflamme werden die aus dem Reagenzglas entweichenden Gase entzündet. Eine grüne Flammenfärbung, hervorgerufen durch Borsäuremethylester, beweist Borat.

Auch im Gasprüfapparat, der statt der Vorlage ein zur Spitze ausgezogenes Gasrohr enthält, ist diese Probe gut durchführbar.

Man muß darauf achten, daß keine Lösung verspritzt wird, denn dann können Ba, Cu und Tl stören. Etwa vorhandenes Borosilicat entgeht diesem Nachweis. In diesem Fall muß der Boratnachweis nach der Durchführung der Sodaschmelze des Kationentrennungsganges vorgenommen werden.

### Acetat

#### 1. Geruchsprobe

Beim Verreiben der Probe im Mörser mit KHSO<sub>4</sub> zeigt ein charakteristischer Geruch nach HAc Acetat an.

*Störungen:* siehe Vorproben unter F.2.1.2.6.8.,

### 2. Nachweis mit *o*-Nitrobenzaldehyd (vgl. F.1.3.1.3.)

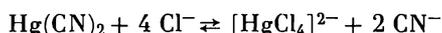
Eine Mischung der Probe mit etwas  $\text{CaCO}_3$  wird im Glühröhrchen erhitzt. Es entsteht (durch trockene Destillation von  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ ) Aceton, welches in alkalischer Lösung mit *o*-Nitrobenzaldehyd Indigo ergibt (BAYERSCHE Indigosynthese). Das Glühröhrchen wird dazu mit einem kleinen Filter bedeckt, das mit einer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in 2 M NaOH getränkt wurde. Durch einen Tropfen 2 M HCl geht eine u. U. zunächst auftretende grünliche Färbung in reines Blau über.

### Cyanid

Wenige mg der Analysenmischung werden im Generatorrohr des Gasprüfapparates mit etwa 1 ml einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt. Nach dem Neutralisieren mit 5 M HAc gegen Neutralrot wird etwa 10 Minuten lang  $\text{CO}_2$  durch die Lösung geleitet. Anschließend erwärmt man im Wasserbad. Nach der Gleichung  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCN} \uparrow + \text{HCO}_3^-$  entsteht im Generatorrohr flüchtiger Cyanwasserstoff. In der Vorlage, in der sich etwa 1 ml einer mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  schwach angesäuerten 0,5 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung befindet, fällt daher bei  $\text{CN}^-$ -Gegenwart in der Probe weißes  $\text{AgCN}$  aus.

Beim Erwärmen mit 14,5 M  $\text{HNO}_3$  löst sich der abzentrifugierte  $\text{AgCN}$ -Niederschlag zu einem großen Teil auf. Nach dem Abkühlen eines Tropfens dieser Lösung auf einem Objektträger kann man unter dem Mikroskop die typischen  $\text{AgCN}$ -Nadeln beobachten. Die von HCN vollständig befreite Lösung im Generatorrohr wird anschließend für den Nachweis der Halogenide und des  $\text{SCN}^-$ -Ions verwendet.

Bei  $\text{Hg}^{2+}$ -Gegenwart wird sehr schwach dissoziiertes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gebildet, und der Cyanidnachweis ist daher gestört. Im Sinne der Gleichung



kann man aber durch einen großen  $\text{Cl}^-$ -Überschuß (Sättigen mit NaCl) eine ausreichende Vergrößerung der  $\text{CN}^-$ -Konzentration bewirken.

#### 2.1.6.2. Nachweise und Identifizierungsreaktionen aus dem Sodauszug

Es ist zweckmäßig, die weitere Analyse der Anionen nach der Halbmikromethode auf folgendem Wege vorzunehmen.

#### Nachweis von $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$

Aus gesonderten Proben des Sodauszuges werden zunächst  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  und  $\text{F}^-$  nachgewiesen.

#### Cyanid (s. auch Nachweis aus der Ursubstanz F.2.1.6.1.).

##### 1. Nachweis als $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Sodauszugprobe mit sog. gelben Ammoniumsulfid versetzen, unter schwachem Erwärmen zur Trockene eindampfen, mit 5 M HCl aufnehmen, erneut erwärmen ( $\text{H}_2\text{S} \uparrow$ ), mit 0,5 M  $\text{FeCl}_3$  versetzen. Bei  $\text{CN}^-$ -Anwesenheit rotes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  (s. auch D.III.14.2.1., Versuch 7).

(Dieser Nachweis ist natürlich nur bei  $\text{SCN}^-$ -Abwesenheit anzuwenden.)

## 2. Nachweis als Berlinerblau (vgl. D.III.14.2.3.)

Sodauszugprobe mit frischer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung fast zur Trockene eindampfen, mit 5 M HCl und 0,5 M  $\text{FeCl}_3$  versetzen.

Grünfärbung oder Niederschlag von Berlinerblau beweist  $\text{CN}^-$ .

## Rhodanid

Sodauszugprobe mit 5 M HCl ansäuern, mit 0,5 M  $\text{FeCl}_3$  im Überschuß versetzen.

Rotfärbung durch  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

Zu beachten ist, daß aus  $\text{CN}^-$  und  $\text{S}^{2-}$  bzw.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  bei der Anfertigung des Sodauszuges  $\text{SCN}^-$  entstehen kann. Ist  $\text{NO}_2^-$ -Anwesenheit wahrscheinlich, so muß dieses vor dem  $\text{SCN}^-$ -Nachweis mit einer gesättigten  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Lösung zerstört werden.

## Fluorid

Sodauszugprobe mit 5 M HAc ansäuern, mit 2 M  $\text{Ca}(\text{Ac})_2$  versetzen. Fünf Minuten im Wasserbad erwärmen,  $\text{CaF}_2$ -Fällung abzentrifugieren.

Mit dem  $\text{CaF}_2$ -Niederschlag lassen sich folgende Reaktionen durchführen:

1. Ätz- oder Kriechprobe (s. F.2.1.6.1.),
2. Entfärbung von Zirkon-Alizarin-Farblack (vgl. D.II.4.2.3.).

Der rote Zirkon-Alizarin-Farblack entsteht durch Zugabe von 1 Tropfen 0,5 M  $\text{ZrOCl}_2$  und 2 Tropfen einer 1%igen Lösung von Alizarin S zu etwa 10 Tropfen 5 M HCl.

Versetzt man nun tropfenweise mit der salzsauren Lösung des  $\text{CaF}_2$ -Niederschlages, so entsteht der farblose, sehr stabile Komplex  $\text{ZrF}_6^{2-}$ . (Es bilden sich auch andere Komplexe, wie etwa  $\text{ZrF}_5(\text{OH})^{2-}$  oder kondensierte Produkte.) Das Auftreten der gelben Eigenfarbe des Alizarin S beweist somit  $\text{F}^-$ . Die Reaktion beruht auf der Tatsache, daß sich die Komplexbeständigkeitskonstanten des Zirkon-Alizarin-Farblacks und des Hexafluorozirkonat-Ions erheblich voneinander unterscheiden.

Für die Bestimmung von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  kann man sowohl die im Generatorrohr des Gasprüfapparates zurückbleibende  $\text{CN}^-$ -freie Lösung (s. F.2.1.6.1.) als auch — bei  $\text{CN}^-$ -Abwesenheit — das Zentrifugat der  $\text{CaF}_2$ -Fällung verwenden. Letzteres kann auch  $\text{CN}^-$ -frei gemacht werden, indem mit Hilfe des Gummigebläses Luft hindurchgeleitet wird ( $\text{HCN}\uparrow$ ).

Zum Nachweis von Chlorid, Bromid und Jodid säuert man eine Probe des Sodauszuges mit 2,5 M  $\text{HNO}_3$  an, erwärmt im Wasserbad und fällt die Halogenide durch tropfenweisen Zusatz von 0,5 M  $\text{AgNO}_3$ . Nach dem Absitzen des Niederschlages prüft man auf Vollständigkeit der Fällung (s. auch D.III.16.1.3., Versuche 8 u. 9).

Es wird zentrifugiert und mit Wasser, dem je 1 Tropfen 2,5 M  $\text{HNO}_3$  und 0,5 M  $\text{AgNO}_3$  zugesetzt wurde, zweimal gewaschen. Zeigt eine schwarze oder braune Färbung des Niederschlages  $\text{S}^{2-}$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  an, so muß die Fällung bis zur vollständigen Oxydation des  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit 14,5 M  $\text{HNO}_3$  gekocht werden. Zu einem großen Teil wird dabei auch  $\text{AgSCN}$  gelöst. Die zurückbleibenden Silberhalogenide werden abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen.

Die Trennung der Silberhalogenide wird mit 13 M  $\text{NH}_3$  vorgenommen, in dem sich  $\text{AgCl}$  vollständig und  $\text{AgBr}$  teilweise lösen. Im Sinne der Gleichung:



entstehen dabei Diamminsilber-Ionen.

Die Silberhalogenide werden im Wasserbad zweimal mit etwa 15 Tropfen 13 M  $\text{NH}_3$  ausgezogen. Es bleiben  $\text{AgJ}$  und wenig  $\text{AgBr}$  zurück.

### Jodid

Um im  $\text{AgJ}$  das Jodid-Ion nachzuweisen, wird  $\text{Ag}^+$  mit naszierendem Wasserstoff zu metallischem Silber reduziert und  $\text{J}^-$  daran anschließend mit Nitrit zu elementarem Jod oxydiert, das sich in  $\text{CCl}_4$  mit violetter Farbe löst.

Der gewaschene Rückstand der Extraktion mit  $\text{NH}_3$  wird mit etwas Zinkstaub und 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt; man erwärmt, bis kein  $\text{H}_2$  mehr entweicht. Vom ausgefallenen Silber wird abzentrifugiert. Einen Teil des Zentrifugats versetzt man nach dem Unterschichten mit  $\text{CCl}_4$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) mit 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 Tropfen 5 M  $\text{KNO}_2$ : Es entsteht Jod, das die  $\text{CCl}_4$ -Phase violett färbt. Nachdem ein zweiter Teil des Zentrifugats ebenfalls mit  $\text{CCl}_4$  unterschichtet wurde, gibt man 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und frisches Chlorwasser hinzu. Es ist wichtig, daß das Versetzen mit Chlorwasser tropfenweise erfolgt, da  $\text{Cl}_2$  im Überschuß die Bildung von  $\text{JCl}_3$  und die Oxydation von  $\text{J}_2$  zu  $\text{JO}_3^-$  bewirkt. In beiden Fällen tritt eine Entfärbung ein. Bei richtiger Durchführung dieser Probe ist Jodid durch die erfolgende Jodausscheidung und die Violettfärbung der  $\text{CCl}_4$ -Schicht nachgewiesen. Eine Braunfärbung der  $\text{CCl}_4$ -Phase stammt von  $\text{Br}_2$  und zeigt eine ungenügende Extraktion des Silberhalogenidgemisches mit  $\text{NH}_3$  an.

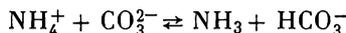
Es ist natürlich möglich, auf diesem Weg Jodid und Bromid nebeneinander nachzuweisen. Da auf Grund der Lage der Normalpotentiale Jodid von Chlorwasser leichter oxydiert wird als Bromid, ist zunächst die Violettfärbung sichtbar, die bei weiterer Chlorwasserzugabe verschwindet (Oxydation von  $\text{J}_2$  zu  $\text{JO}_3^-$  bzw. Bildung von  $\text{JCl}_3$ ). Das nun entstehende  $\text{Br}_2$  gibt sich durch Braunfärbung der  $\text{CCl}_4$ -Schicht zu erkennen. Im  $\text{Cl}_2$ -Überschuß hellt sich dann infolge Bildung des weingelben  $\text{BrCl}$  die braune Farbe auf (vgl. D.II.3.3.1. und D.II.3.5.).

### Chlorid

In den ammoniakalischen Extrakten liegen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  vor. Beim Ansäuern mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fallen daraus die Halogenide wieder aus. Man zentrifugiert ab und wäscht mit Wasser unbedingt solange, bis im Waschwasser kein  $\text{Ag}^+$  mehr nachzuweisen ist. Bevor nun die Trennung von Chlorid und Bromid vorgenommen wird, muß etwa vorhandenes, als  $\text{AgSCN}$  vorliegendes  $\text{SCN}^-$  zerstört werden. Dazu erhitzt man den Niederschlag im Porzellantiegel bis zur dunklen Rotglut, wobei sich  $\text{AgSCN}$  unter Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$ , S,  $\text{CS}_2$ ,  $(\text{CN})_2$  und  $\text{N}_2$  quantitativ zersetzt. Der dunkle Tiegelrückstand wird mit Zinkstaub und 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Aus dieser Lösung können nun  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  mit 0,5 M  $\text{AgNO}_3$  erneut gefällt werden.

Die Trennung wird nun auf folgendem Wege mit einer gesättigten  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung vorgenommen.

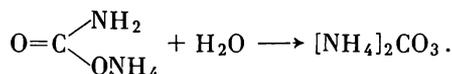
In einer gesättigten  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung (schwach erwärmen, rühren) löst sich nur Chlorid, da die Reaktion



nur so weit  $\text{NH}_3$  liefert, wie zur Auflösung des im Vergleich zu  $\text{AgBr}$  leichter löslichen  $\text{AgCl}$  gerade eben benötigt wird:



Die  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung stellt man sich frisch durch kurzes Erwärmen von  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$  mit Wasser auf etwa  $50^\circ\text{C}$  her. Das Erwärmen ist notwendig, um etwa vorhandenes Ammoniumcarbaminat in Ammoniumcarbonat umzuwandeln:



Nach dem Abzentrifugieren vom ungelöst zurückbleibenden  $\text{AgBr}$  versetzt man das Zentrifugat mit wenigen Tropfen  $0,2 \text{ M}$   $\text{KBr}$ . Eine weiße bis gelbliche Fällung (eine schwache Opaleszenz ist nicht ausreichend) von  $\text{AgBr}$  beweist Chlorid.

### Bromid

Der  $\text{AgBr}$ -Rückstand nach der Behandlung mit Ammoniumcarbonat wird mit  $\text{Zn} + 2,5 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  reduziert. Nach der Trennung vom metallischen Silber wird das Zentrifugat mit  $\text{CCl}_4$  unterschichtet und tropfenweise mit Chlorwasser versetzt: Das entstehende  $\text{Br}_2$  färbt die  $\text{CCl}_4$ -Phase braun. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß im  $\text{Cl}_2$ -Überschuß  $\text{BrCl}$  entstehen kann.

#### 2.1.6.2.1. Sonderfälle beim Nachweis von $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$ und $\text{SCN}^-$

##### *Oxidhalogenide*

Oxidhalogenide (z. B.  $\text{BiOJ}$ ) können im Sodaauszugrückstand verbleiben. Man prüft daher einen schwefelsauren ( $2,5 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Auszug dieses Rückstandes oder der Analysenmischung selbst.

##### *Störung durch $\text{Ag}^+$*

Bei Gegenwart von  $\text{Ag}^+$  verbleiben  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  und  $\text{AgSCN}$  im Rückstand des Sodauszuges. Durch erschöpfende Extraktion mit  $13 \text{ M}$   $\text{NH}_3$  werden  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgSCN}$  herausgelöst. Man zentrifugiert ab, säuert das Zentrifugat mit  $2,5 \text{ M}$   $\text{HNO}_3$  und verfährt in der vorher beschriebenen Weise weiter.

In dem Extraktionsrückstand befindet sich das  $\text{AgJ}$ . Durch Erhitzen mit  $18 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird  $\text{J}^-$  zu  $\text{J}_2$  oxydiert. Führt man diese Reaktion im Gasprüfapparat durch, so kann man in der Vorlage das Jod durch die violette Farbe in  $\text{CCl}_4$  nachweisen.

#### Nachweis von $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Aus einer gesonderten Probe des Sodauszuges werden Sulfid, Sulfit, Sulfat und Thiosulfat nachgewiesen.

Eine verdünnte Sodauszugprobe wird in der Wärme tropfenweise mit  $0,5 \text{ M}$   $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  versetzt. Zunächst fällt gelbes  $\text{CdS}$ . Die Fällung ist beendet, wenn rein

weißes  $\text{CdCO}_3$  ausfällt. Nach kurzem Erwärmen wird zentrifugiert; man wäscht den Niederschlag und vereinigt Waschwasser und Zentrifugat.

### Sulfid

Der CdS-Niederschlag muß zur Sicherheit noch identifiziert werden. Man löst den Niederschlag in 5 M HCl und weist  $\text{S}^{2-}$  durch den  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch oder durch die Schwärzung von  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ -Papier nach ( $\text{PbS}\downarrow$ ). Hierzu wird das Reagenzglas mit einem Filter bedeckt, der mit  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ -Lösung getränkt wurde. Man beachte, daß wenig Sulfid auch nur eine Braunfärbung hervorrufen kann. In diesem Fall kann der Nachweis im Gasprüfapparat wiederholt werden, dessen Vorlage mit einer Natriumplumbit-Lösung gefüllt wurde.

Aus dem Zentrifugat des CdS-Niederschlages werden  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  als Sr-Salze gefällt. Dabei verbleibt  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  in Lösung. Man neutralisiert das Zentrifugat gegen Neutralrot durch tropfenweisen Zusatz von 5 M HAc (Rühren!). Um gelöstes  $\text{CO}_2$  vollständig zu entfernen, wird im Wasserbad erwärmt, wobei der Indikator wieder nach gelb umschlägt. Nun neutralisiert man nochmals bis zur bleibenden Rotfärbung, was etwa einem pH von 6 bis 7 entspricht. Die endgültigen Fällungsbedingungen werden schließlich durch Zugabe von etwa 3 Tropfen 5 M  $\text{NH}_3$  hergestellt.

Sehr genaues Arbeiten ist hier wichtig. Zum einen darf wegen Ausfallens von  $\text{SrCO}_3$  die Lösung weder sodaalkalisch noch hydrogencarbonathaltig sein, zum anderen ist  $\text{SrSO}_3$  schon in verdünnten Säuren leicht löslich. Deshalb fällt man schließlich im schwach Ammoniakalischen.

Nach dem nun erfolgenden Zusatz von gesättigter  $\text{Sr}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung erwärmt man im Wasserbad. Es wird zentrifugiert und erneut mit  $\text{Sr}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung und einigen Tropfen 5 M  $\text{NH}_3$  versetzt. Das nun  $\text{SO}_3^{2-}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -freie Zentrifugat enthält  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Im Niederschlag weist man Sulfit und Sulfat wie folgt nach.

### Sulfit

Den gewaschenen Niederschlag behandelt man in der Kälte mit etwa 10 Tropfen Wasser und 1 Tropfen 5 M HCl. Dabei löst sich  $\text{SrSO}_3$ , während  $\text{SrSO}_4$  im Rückstand verbleibt. Nach dem Zentrifugieren werden die  $\text{SO}_3^{2-}$ -Nachweise durchgeführt.

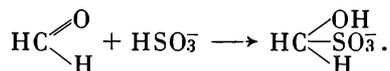
#### 1. Nachweis mit Malachitgrün

Das mit 0,1 M NaOH gegen Lackmus genau neutralisierte Zentrifugat ( $\text{OH}^-$  stört die Reaktion, deshalb darf die Lösung nicht alkalisch werden) wird tropfenweise mit einer 0,005%igen Malachitgrünlösung versetzt. Bei  $\text{SO}_3^{2-}$ -Gegenwart wird Malachitgrün (mindestens 10 bis 20 Tropfen) entfärbt.

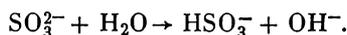
#### 2. Nachweis mit Formaldehyd

Das mit 0,1 M NaOH gegen Phenolphthalein neutralisierte Zentrifugat wird mit verdünnter HCl versetzt, bis die Lösung eben entfärbt wird. Durch Zugabe von Formalin (etwa eine 5%ige Lösung) entstehen bei  $\text{SO}_3^{2-}$ -Gegenwart  $\text{OH}^-$ -Ionen. Indikatorumschlag nach rot beweist also Sulfit. Dieser Nachweis beruht auf folgenden Reaktionen.

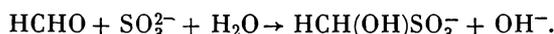
Aldehyde bilden mit Hydrogensulfit eine Additionsverbindung:



Dadurch wird die Bildung von  $\text{HSO}_3^-$  und  $\text{OH}^-$  aus  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  begünstigt:



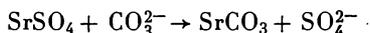
Die Bruttogleichung lautet also:



### Sulfat

Um den nach dem Digerieren mit 1 M HCl verbleibenden  $\text{SrSO}_4$ -Rückstand von  $\text{SrSO}_3$ -Resten (auch andere Anionen können hier noch als Strontiumsalze vorliegen, etwa  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$  und  $\text{F}^-$ ) zu befreien, wird nochmals mit 5 M HCl extrahiert. Man zentrifugiert und wäscht den zurückbleibenden Niederschlag, der dann in der Wärme mit 1 M HCl + 0,5 M  $\text{BaCl}_2$  versetzt wird. Bei Vorliegen von  $\text{SO}_4^{2-}$  trübt sich die Lösung infolge Bildung von  $\text{BaSO}_4$ . Da das Löslichkeitsprodukt von  $\text{BaSO}_4$  kleiner ist als das des  $\text{SrSO}_4$ , enthält also eine gesättigte  $\text{SrSO}_4$ -Lösung stets noch genügend  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen, um das Löslichkeitsprodukt von  $\text{BaSO}_4$  zu überschreiten.

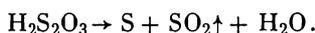
Um jedoch eine deutliche Fällung von  $\text{BaSO}_4$  zu erhalten, kann man den  $\text{SrSO}_4$ -Niederschlag auch mit 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der Wärme umsetzen. Nach



wird dadurch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in der Lösung erhöht.

### Thiosulfat

Das  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  enthaltende Zentrifugat wird geteilt. Man säuert die Lösung mit 5 M HCl an. Es entstehen elementarer Schwefel und entweichendes  $\text{SO}_2$ :



Mit einem anderen Teil der Lösung führt man die „Chamäleon-Reaktion“ durch (s. F.2.1.5.5.).

#### 2.1.6.2.2. Sonderfälle beim Nachweis von $\text{S}^{2-}$ und $\text{SO}_4^{2-}$

##### *Sulfidnachweis bei Anwesenheit von $\text{Ag}^+$ und $\text{Hg}^{2+}$*

$\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{HgS}$  werden von nichtoxydierenden Säuren nicht gelöst und verbleiben daher im Rückstand des Sodauszuges. Der Nachweis im Gasprüfapparat (s. F.1.4.5.) gelingt, wenn der Rückstand mit 12 M HCl und metallischem Zink behandelt wird.

##### *Sulfatnachweis aus Erdalkalisulfaten:*

Die Erdalkalisulfate (besonders  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$ ) können u. U. im Sodauszugrückstand hinterbleiben. In diesem Fall unterwirft man den Rückstand der Sodaschmelze (s. F.2.1.4.2.).

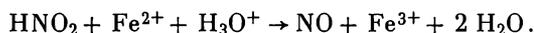
### Nachweis von $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$

Während Nitrit eindeutig aus dem Sodauszug nachzuweisen ist, kann Nitrat als Oxidnitrat (z. B.  $\text{BiONO}_3$ ) auch im Rückstand des Sodauszuges vorliegen, so daß eine negative Reaktion aus dem Sodauszug noch kein Abwesenheitsbeweis ist. In diesem Fall prüft man einen mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte bereiteten Auszug der Ursubstanz oder des Sodauszugrückstandes auf  $\text{NO}_3^-$ . Der Nitrit- und der Nitratnachweis mit  $\text{FeSO}_4$  werden gestört durch  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , die als Silbersalze entfernt werden. Dazu wird der mit 5 M HAc neutralisierte und mit 1 Tropfen 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzte Sodauszug entweder mit festem  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  geschüttelt oder mit gesättigter  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt. Man zentrifugiert ab und befreit dann das Zentrifugat mit 0,5 M  $\text{BaCl}_2$  noch von  $\text{SO}_3^{2-}$ . Nach erneutem Zentrifugieren führt man folgende Reaktionen durch.

#### Nitrit

##### 1. Nachweis mit $\text{FeSO}_4$ (vgl. auch D.II.7.7.2., Versuch I)

Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Fügt man ein mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschenes Körnchen  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  hinzu, so tritt bei  $\text{NO}_2^-$ -Anwesenheit eine dunkelbraune Färbung auf. Nitrit oxydiert in schwach saurer Lösung  $\text{Fe}^{2+}$  nach



Das entstandene NO liefert mit überschüssigem  $\text{Fe}^{2+}$  das braune  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Ion.

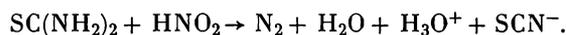
##### 2. Nachweis nach LUNGE (s. auch F.1.3.1.3.)

Diese sehr empfindliche und für Nitrite spezifische Reaktion führt man ebenfalls auf der Tüpfelplatte durch. Einen Tropfen der mit 5 M HAc angesäuerten Probelösung versetzt man mit je 1 Tropfen 1%iger Sulfanilsäurelösung und 0,3%iger  $\alpha$ -Naphthylaminlösung. Durch Diazotierung und Kupplung entsteht bei Nitritgegenwart ein roter Azofarbstoff (Näheres s. Lehrbücher der organischen Chemie).

##### 3. Nachweis mit Thioharnstoff

Die mit 5 M HAc angesäuerte Sodauszugprobe wird mit einem Körnchen Thioharnstoff versetzt. Nach kurzem Erwärmen gibt man 1 Tropfen 0,5 M  $\text{FeCl}_3$  hinzu. Die rote Farbe des  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  beweist Nitrit.

Dieser Nachweis beruht auf folgender Reaktion:

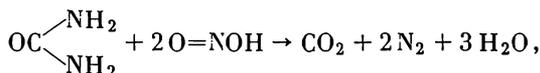


Nitrat gibt diese Reaktion nicht.

#### Nitrat

Ein zuverlässiger Nitratnachweis ist nur bei Nitritabwesenheit möglich, da beide Ionen häufig die gleichen Reaktionen liefern. Auf der allgemein größeren Reaktivität der Nitrite beruhen mehrere Möglichkeiten ihrer Entfernung (vgl. D.II.7.7.2., Versuch 2)

mit Harnstoff

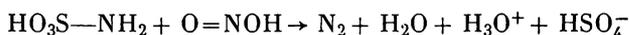


mit  $\text{NH}_4^+$ -Salzen

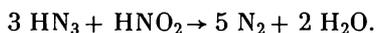


Da in beiden Fällen Nitrat-Ionen entstehen können, sind diese Reaktionen in der Analytik unbrauchbar. Am besten geeignet für die  $\text{NO}_2^-$ -Zersetzung vor dem Nitratnachweis sind:

Amidosulfonsäure



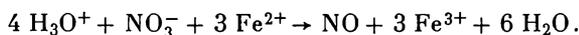
und Natriumazid



*Frage:* Inwiefern sind die genannten Reaktionen Redoxreaktionen?

### 1. Nachweis mit $\text{FeSO}_4$

Diese Reaktion beruht ebenso auf der Bildung von  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  wie der Nitritnachweis mit  $\text{FeSO}_4$ . Im Gegensatz zu  $\text{HNO}_2$  jedoch oxydiert  $\text{HNO}_3$  nur bei hoher  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ :



Es ist zweckmäßig, für den Nitratnachweis mit  $\text{FeSO}_4$  die Nitritzerstörung mit Amidosulfonsäure vorzunehmen. Bei Anwendung von  $\text{NaN}_3$  könnte ein etwa noch vorhandener Azidüberschuß rote Eisen-Azidverbindungen bilden, deren Farbe den  $\text{NO}_3^-$ -Nachweis stört.

Die Probelösung gibt man tropfenweise in eine frische, kalt gesättigte Amidosulfonsäurelösung (nicht umgekehrt!). Nach kurzer Zeit wird bis zum Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung im Wasserbad schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen werden einige Tropfen der von  $\text{NO}_2^-$  befreiten Lösung im Reagenzglas mit etwa dem gleichen Volumen einer gesättigten  $\text{FeSO}_4$ -Lösung (in der Kälte frisch herstellen) und 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Man unterschichtet dann vorsichtig mit 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zwischen beiden Schichten bildet sich bei Nitratanwesenheit ein violetter, bei viel  $\text{NO}_3^-$  auch brauner Ring aus.

Führt man diesen Nachweis mit festem  $\text{FeSO}_4$  auf der Tüpfelplatte durch, so bildet sich das braune  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  am Kristall und an der Berührungszone Lösung/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 2. Nachweis nach LUNGE durch Reduktion zu Nitrit

Es empfiehlt sich, für diesen Nachweis Nitrit mit  $\text{NaN}_3$  zu zerstören, wobei überschüssiges Azid sorgfältig entfernt werden muß. Da die völlige Beseitigung eines Amidosulfonsäureüberschusses sehr schwierig ist, verbietet sich ihre Anwendung, weil die Reste der Amidosulfonsäure das aus dem Nitrat entstehende Nitrit sofort zerstören.

Zur Probelösung gibt man etwas festes  $\text{NaN}_3$  und säuert nach der Auflösung des Azids mit 5 M  $\text{HAc}$  an. Die Lösung wird im Wasserbad bis zum Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung erwärmt. Schließlich kocht man die Lösung über freier Flamme

auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein. (Vorsicht! Schutzbrille; unter dem Abzug arbeiten, da die entweichende  $\text{HN}_3$  stark giftig ist.) Die so von  $\text{NO}_2^-$  befreite Probelösung wird zur Reduktion des Nitrats zu Nitrit mit etwas Zinkstaub (vorher mit 5 m HAc waschen) und 5 m HAc versetzt. Der Nachweis nach LUNGE wird wie beschrieben durchgeführt.

### Nachweis von $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Beide Ionen werden durch Einzelnachweise aus dem Sodauszug identifiziert.

#### Phosphat

Der Nachweis von Phosphat aus dem Sodauszug ist bei Arsenatanwesenheit unsicher, da  $\text{AsO}_4^{3-}$ -Ionen alle  $\text{PO}_4^{3-}$ -Nachweise stören. Dagegen ist natürlich ein negativer Ausfall der Prüfung auf Phosphat auch aus dem Sodauszug eindeutig. Den sicheren Phosphatnachweis führt man erst nach der quantitativen Abtrennung der Elemente der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe im Kationentrennungsgang durch.

#### Nachweise aus dem Sodauszug:

##### 1. Nachweis als Molybdato-phosphat (s. auch D.III.12.2., Versuch 14)

Eine 0,5 m Ammoniummolybdatlösung wird mit soviel 14,5 m  $\text{HNO}_3$  versetzt, daß sich die u. U. ausfallende Molybdänsäure vollständig wieder löst. Zu dieser Lösung werden einige Tropfen des mit 2,5 m  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Sodauszuges (bzw. der Anionenlösung nach dem Ionenaustausch oder eines salpetersauren Auszuges der Ursubstanz) gegeben. Entsteht nach etwa drei Minuten in der Kälte eine gelbe Fällung, so deutet das auf die Anwesenheit von Phosphat hin. (Die ausfallende Verbindung ist Triammonium-dodekamolybdato-phosphat,  $[\text{NH}_4]_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .)

Die vielfach erwähnte Unterscheidung des Phosphats vom Arsenat, wonach Molybdatoarsenat unter diesen Bedingungen nur eine Gelbfärbung ergibt und erst beim Kochen ausfällt, ist sehr zweifelhaft.

Lösliches Silicat kann ebenfalls stören (Gelbfärbung), es fällt aber nicht als schwerlösliches Molybdatosilicat aus. Die Gegenwart von viel Fluorid und Chlorid kann dadurch störend wirken (Herabsetzung der Empfindlichkeit), daß Fluoro- und Chlorokomplexe des Molybdäns gebildet werden.

##### 2. Nachweis als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (s. auch D.III.7.1., Versuch 2)

Zur Prüfung, ob neben Molybdato-phosphat auch Molybdatoarsenat ausgefallen ist, wird der Niederschlag in 5 m  $\text{NH}_3$  gelöst und mit frisch hergestellter Magnesiamixtur versetzt. Es fallen  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  als weiße Niederschläge aus. Nach dem Auswaschen wird mit 0,5 m  $\text{AgNO}_3$  identifiziert:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  gelb,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  schokoladenbraun.

#### Oxalat

Oxalat stört im Kationentrennungsgang, weshalb es mit Hilfe des Ionenaustauschers gemeinsam mit Phosphat und Borat abgetrennt werden muß. Ist Oxalat nur allein anwesend, so empfiehlt sich als schnellere Methode die oxydative Zerstörung durch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{NaClO}_3$ .

Aus dem Sodauszug kann man Oxalat wie folgt nachweisen. Eine mit 5 m HAc angesäuerte Sodauszugprobe wird mit 0,05 m  $\text{KJ}_3$  versetzt, bis die Lösung

durch Gelbfärbung einen geringen  $J_2$ -Überschuß anzeigt (Oxydation von  $SO_3^{2-}$  zu  $SO_4^{2-}$ ). Anschließend wird mit 2 m  $Ca(Ac)_2$  das Oxalat gefällt. Nach gründlichem Waschen löst man den Niederschlag in 18 m  $H_2SO_4 + H_2O$  und überführt diese Lösung in das Generatorrohr des Gasprüfapparates. In der Einsatzpipette befindet sich 0,02 m  $KMnO_4$ , in der Vorlage gesättigte  $Ba(OH)_2$ -Lösung. Man läßt nun die  $KMnO_4$ -Lösung in das Generatorrohr tropfen. Bei Anwesenheit von Oxalsäure wird das  $KMnO_4$  entfärbt und die Oxalsäure selbst zu  $CO_2$  oxydiert. Ist sämtliche Oxalsäure oxydiert worden ( $KMnO_4$  nicht mehr entfärbt), treibt man das  $CO_2$  durch einen  $CO_2$ -freien Luftstrom (Natronkalkrohr) in die Vorlage. Dort beweist ein weißer Niederschlag von  $BaCO_3$  Oxalat.

### Nachweis von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Die Anwesenheit der Hexacyanoferrate kann den Gang der Analyse erheblich komplizieren.

### Bereitung des Sodauszuges zum Nachweis der Cyanoferrate

Extrem schwerlösliche Cyanoferrate, wie z. B. das  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , setzen sich mit 2 m  $NaCO_3$  unter den üblichen Bedingungen kaum um und verbleiben daher im Rückstand des Sodauszuges. Um die komplexen Eisencyanide nachweisen zu können, digeriert man den für den Anionennachweis vorgesehenen Anteil der Analysenmischung zunächst fünf Minuten im Wasserbad mit 5 m  $NaOH$ , fügt die gleiche Menge 2 m  $Na_2CO_3$  zu und erhitzt nochmals fünf Minuten auf dem Wasserbad. Der abzentrifugierte Rückstand wird erneut mit 2 m  $Na_2CO_3$  auf dem Wasserbad erwärmt. Die vereinigten Zentrifugate werden für den Anionennachweis verwendet.

#### 1. Nachweis des $[Fe(CN)_6]^{4-}$

1 Tropfen Sodauszug wird mit 5 m  $HCl$  angesäuert und mit 1 Tropfen 0,5 m  $FeCl_3$  versetzt. Bei Anwesenheit von Hexacyanoferrat(II) erfolgt Bildung von Berlinerblau,  $NaFe[Fe(CN)_6]$  bzw.  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Ist nur Hexacyanoferrat(III) vorhanden, erscheint eine braune Färbung.

#### 2. Nachweis von $[Fe(CN)_6]^{3-}$

1 Tropfen Sodauszug wird mit 5 m  $HCl$  angesäuert und ein Kristall völlig  $Fe^{3+}$ -freien  $Fe^{2+}$ -Salzes (Mohrsches Salz) zugesetzt. Tiefblaue Färbung von Berlinerblau deutet auf die Anwesenheit von Hexacyanoferrat(III) hin.  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  oxydiert  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  und wird dabei selbst zu  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  reduziert. Hexacyanoferrat(II) bildet hierbei einen weißlichen bis hellblauen Niederschlag, der sich an der Luft bald blau färbt, aber den Nachweis des  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  nicht stört (s. D.III.14.2.3.).

### Störungen bei anderen Nachweisen

#### 1. Anionen

Zum Nachweis der Halogenide fällt man die störenden Cyanoferrate aus dem neutralisierten, von  $CO_2$  befreiten Sodauszug mit 0,5 m  $Cd(Ac)_2$  aus. Im Zentrifugat erfolgen Trennung und Nachweis in der üblichen Weise.

Zum Nachweis von  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  mit  $Fe^{2+}$  fällt man die Hexacyanoferrate aus schwach schwefelsaurer Lösung mit gesättigter  $Ag_2SO_4$ -Lösung aus.

Den Cyanidnachweis in Gegenwart von Cyanoferraten führe man in der unter F.2.1.6.1.7. beschriebenen Weise durch. Unter diesen Bedingungen werden die Hexacyanoferrate nicht angegriffen.

### 2. Trennung und Nachweis der Kationen in Gegenwart von Hexacyanoferraten

Ebenso wie bei der Anwesenheit von Fluorid wird die Analysenmischung zur  $F^-$ -Entfernung und zur Zerstörung der Cyanoferrate in einer kleinen Bleischale mit 18 M  $H_2SO_4$  unter Zusatz eines Kriställchens  $[NH_4]_2S_2O_8$  bis zur Trockne eingedampft. Es ist darauf zu achten, daß hierbei Blei in die Analyse gelangen kann.

Wenn Vorproben die Anwesenheit von Hg und As wahrscheinlich gemacht haben, ist gesondert in einem Auszug der Analysenmischung mit 12 M HCl + 5 M  $NaClO_3$  auf diese Elemente zu prüfen.

### 3. Nachweis des nicht komplex gebundenen Eisens

Um eine Entscheidung treffen zu können, ob neben Cyanoferraten noch andere Eisenverbindungen in der Analysenmischung vorliegen, ist der Nachweis des Eisens im Kationentrennungsgang nicht geeignet, da die Cyanoferrate durch saure Reagenzien weitgehend zersetzt werden. Man prüft deshalb im Rückstand des Sodauszuges, in dem dann das nicht komplex gebundene Eisen als Oxid-aquat vorliegt.

Da auch bei längerem Erhitzen in alkalischer Lösung die Gefahr besteht, daß die Hexacyanoferrate hydrolytisch zersetzt werden, prüft man besser im Rückstand einer kleinen Probe, die man fünf Minuten mit 2 M  $Na_2CO_3$  auf dem Wasserbad erwärmt.

#### 2.1.6.3. $O_2^{2-}$ -Nachweis aus dem essigsäuren Auszug (vgl. auch D.II.5.3.4., Versuch 1)

Peroxid ist am besten aus einem in der Kälte vorgenommenen Auszug der Analysensubstanz mit 5 M HAc nachzuweisen, da es bei der Anfertigung des Sodauszuges meist zerstört wird. Man versetzt den essigsäuren Auszug mit 2,5 M  $H_2SO_4$  und 0,05 M  $TiOSO_4$ . Bei  $O_2^{2-}$ -Gegenwart entsteht das Peroxotitanylkation,  $[TiO_2]^{2+}$ , welches eine orangegelbe Färbung verursacht. Bei Anwesenheit von Fluorid kann diese Reaktion ausbleiben, man trennt deshalb  $F^-$  als  $CaF_2$  ab.

## 2.1.7. Gruppenreaktionen der Kationen

In der Kationenanalyse sind die Gruppenreaktionen ebenfalls sehr wichtig, kann man doch durch die Anwendung von Gruppenreagenzien wichtige Hinweise über die Zusammensetzung des Analysengemisches erhalten. Es gibt natürlich eine sehr große Zahl von Gruppenreagenzien für Kationen; außerdem ist es möglich, durch Kombination verschiedener Gruppenreagenzien, durch Variation der Reihenfolge ihrer Anwendung, durch Änderung des pH-Wertes, der Temperatur und anderer Reaktionsbedingungen fast beliebig genaue Aussagen über die vorliegenden Ionen zu erhalten, wodurch der nachfolgende Trennungsgang eindeutig festgelegt werden kann.

Für die Durchführung der Gruppenreaktionen können die verschiedenen Auszüge vereinigt werden. Natürlich bietet aber auch eine getrennte Bearbeitung der einzelnen Auszüge viele Vorteile. Die Gruppenreagenzien selbst können sowohl

aufeinanderfolgend (d. h. Abtrennung der mit einem Reagens erhaltenen Fällung, Versetzen des Zentrifugats mit einem weiteren), als auch jeweils einzeln angewandt werden. Da es also sehr viele Möglichkeiten gibt und die Wahl des einzuschlagenden Weges gründliche eigene Überlegung erfordert, soll hier kein allgemeingültiges Schema angegeben werden. Es ist natürlich bei der Anwendung von Gruppenreagenzien stets das mögliche Auftreten mancher Störungen zu bedenken, da ja das Analysengemisch noch nicht getrennt worden ist und daher Ionen, die einander bei einigen Reaktionen stören können, noch nebeneinander vorliegen.

Einen sehr ausführlichen Überblick über Gruppenreagenzien der Anionen und Kationen findet man im Lehrbuch von *Окляč* [12]!

#### 2.1.7.1. Mit HCl fällbare Kationen

Beim tropfenweisen Versetzen der Probelösung mit 5 m HCl kann eine weiße Fällung, bestehend aus AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> und TlCl auftreten. Liegt Wolframat vor, so wird beim Ansäuern mit 5 m HCl auch etwas WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O als weißer Niederschlag abgeschieden.

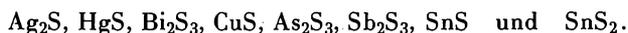
Es ist bei Verwendung eines wäßrigen Auszuges zu empfehlen, vor der Durchführung dieser Gruppenreaktionen mit 2,5 m HNO<sub>3</sub> anzusäuern, da Ionen wie S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Schwefelausscheidung), SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (SiO<sub>2</sub>↓), [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Al(OH)<sub>3</sub>↓), AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup> (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>↓) usw. stören können. Man versetzt dann nach dem Abzentrifugieren mit 5 m HCl. Durch Auswaschen des Chloridniederschlags mit heißem Wasser kann man PbCl<sub>2</sub> und TlCl von den schwerer löslichen Chloriden des Ag<sup>+</sup> und Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> trennen.

#### 2.1.7.2. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällbare Kationen

Beim Versetzen der Probelösung mit etwa 6 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> schwerlösliche Sulfate. PbSO<sub>4</sub> ist in NH<sub>4</sub>Ac-Lösung, in 5 m NaOH und in 18 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löslich.

#### 2.1.7.3. Mit H<sub>2</sub>S fällbare Kationen

Die Probelösung, die etwa 3 m an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sein soll, wird mit einigen Tropfen frisch bereiteten H<sub>2</sub>S-Wassers versetzt. Bei diesem pH-Wert können ausfallen:



Senkt man den pH-Wert durch Verdünnen mit H<sub>2</sub>O, so fallen aus:



Die ausgefallenen Sulfide sind auf Grund ihrer Löslichkeit in [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S zu trennen. Man versetzt den Niederschlag mit 5 m NH<sub>3</sub>-Lösung und erneut mit H<sub>2</sub>S-Wasser. Nach dem Zentrifugieren bleiben ungelöst zurück: Ag<sub>2</sub>S, PbS, HgS (löslich in Alkalisulfid, s. F.2.1.8.2.1., CuS, CdS, SnS, MoS<sub>3</sub> (in der Kälte nur wenig löslich).

#### 2.1.7.4. Mit NH<sub>3</sub> fällbare Kationen

NH<sub>3</sub> und auch [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S und [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind an sich keine sehr spezifischen Gruppenreagenzien, weil sie mit fast allen Kationen (im wesentlichen mit Ausnahme der Alkalien und einiger Erdalkalien) Fällungen ergeben.

Bei der Verwendung von  $\text{NH}_3$  als Gruppenreagens gibt es sehr charakteristische Erscheinungen wie z. B. die Löslichkeit der ausgefallenen grünen Oxidsalze des  $\text{Cu}^{2+}$  oder des schwarzen  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Niederschlags im  $\text{NH}_3$ -Überschuß unter Bildung des blauen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ions bzw. des farblosen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ions. Trotzdem ist es meist doch zweckmäßiger, den Anwendungsbereich von  $\text{NH}_3$  so einzuengen, daß spezifischere Aussagen möglich sind. Man kann etwa durch die Pufferwirkung zugesetzten Ammoniumchlorids die  $\text{OH}^-$ -Konzentration begrenzen und somit die Zahl der Niederschläge bildenden Ionen verringern, oder man fügt das Gruppenreagens  $\text{NH}_3$  zu dem Zentrifugat der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und eliminiert so mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  fällbare Kationen wie z. B.  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$ .

Wendet man 5 M  $\text{NH}_3$  und 5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf das Zentrifugat der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung an, so können ausfallen:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{VO}^{2+}$  als Hydroxide sowie  $\text{UO}_2^{2+}$  als  $\text{UO}(\text{OH})_2$  und  $[\text{NH}_4]_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

#### 2.1.7.5. Mit $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ fällbare Kationen

Wie unter F.2.1.7.4. erwähnt, ist auch  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  ein sehr unspezifisches Gruppenreagens, wenn nicht der Fällungsbereich eingengt wird. Außer den Alkali- und Erdalkalimetallen werden alle anderen Metalle gefällt, und zwar als Sulfide oder auch als Hydroxide (z. B.  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), wobei ein Teil der anfallenden Sulfide im  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Überschuß lösliche Thiosalze bildet. Es ist zu empfehlen, so wie im eigentlichen Trennungsgang zu verfahren, d. h. also, das Zentrifugat der Fällung mit  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und 5 M  $\text{NH}_3$  zu versetzen. Unter diesen Bedingungen fallen dann nur noch:

$\text{CoS}$ (schwarz),  $\text{NiS}$ (schwarz),  $\text{MnS}$ (rosa),  $\text{ZnS}$ (weiß),  $\text{FeS}$ (schwarz).

#### 2.1.7.6. Mit $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ fällbare Kationen

Von den beiden Möglichkeiten der Anwendung dieser Gruppenreagenzien, Prüfung in der ursprünglichen Probelösung oder Versetzen des Zentrifugates der  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Fällung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ , erscheint auch hier die letztere zweckmäßiger, da  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$  mit allen Metallionen außer mit den Alkaliionen und  $\text{Mg}^{2+}$  schwerlösliche Carbonate und Hydroxocarbonate bildet.

Aus dem Zentrifugat der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$  fallen nach der Zugabe einer gesättigten  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ .

### 2.1.8. Abtrennung und Nachweise der Kationen

Der im folgenden beschriebene Kationentrennungsgang entspricht im wesentlichen dem klassischen Trennungsgang nach FRESSENIUS.

In den verschiedenen Gruppen werden folgende Elemente erfaßt:

1.  $\text{HCl}$ -Gruppe:  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$  (als  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) und wenig  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{W}$ .
2.  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe:
  - a) Zinngruppe:  $\text{Hg}$  (als  $\text{Hg}^{2+}$ ),  $\text{Mo}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  (als  $\text{Sn(IV)}$ );
  - b) Kupfergruppe:  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ .
3.  $\text{NH}_3$ -Gruppe:  $\text{Ce}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{U}$ .
4.  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Gruppe:  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ .
5.  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Gruppe:  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ .
6. Alkalimetalle und  $\text{Mg}$ :  $\text{Mg}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ .

Unter 2.2. finden sich Hinweise auf einige andere mögliche Trennungsgänge.

### 2.1.8.1. HCl-Gruppe

Man versetzt die Probelösung — den wäßrigen oder den salpetersauren Auszug (bei Wolfram-Gegenwart, s. unter F.2.1.3.1.) mit 5 m HCl und erwärmt (auf Vollständigkeit der Fällung prüfen). Es können AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, TlCl und etwas Wolframoxidhydrat WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ausfallen.

PbCl<sub>2</sub> und TlCl sind in heißem Wasser löslich. Man kann also diese beiden Chloride durch wiederholtes Auswaschen von AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O abtrennen. Zentrifugat und Waschwasser vereinigt man mit dem HCl- und dem Euchlorinauszug (die Hauptmenge Pb und Tl erscheint ohnehin in der H<sub>2</sub>S-Gruppe).

Die im Rückstand verbleibenden Verbindungen Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AgCl und WO<sub>3</sub>·aq können auf mehreren Wegen voneinander getrennt werden.

Beim Versetzen mit 5 m NH<sub>3</sub> entsteht ein dunkelgrauer bis schwarzer Niederschlag, bestehend aus einem Gemisch von schwarzem, feinverteiltem Hg und weißem HgNH<sub>2</sub>Cl<sup>1)</sup> (vgl. auch D.III.16.2.1., Versuch 2d), während sich in Lösung [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> befinden.

Eine zweite Möglichkeit der Trennung besteht im Versetzen des gut gewaschenen Rückstandes mit 5 m HCl + 1 Tropfen 5 m NaClO<sub>3</sub>. Es wird erwärmt und anschließend mit Wasser etwas verdünnt. Nach dem Zentrifugieren kann in der Lösung Hg<sup>2+</sup> nachgewiesen werden (vorher Entfernung des Cl<sub>2</sub> durch einen Luftstrom), während AgCl und WO<sub>3</sub>·aq zurückbleiben.

### Nachweis von Quecksilber

*Reduktion durch SnCl<sub>2</sub>* (s. auch D.III.16.2.1., Versuch 16)

Beim Versetzen eines Teils des Zentrifugats mit 0,5 m SnCl<sub>2</sub> fällt zunächst weißes Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus, das sich dann durch Entstehung von metallischem Hg schwarz färbt.

*Nachweis mit REINECKE-Salz*

Der Probelösung werden einige Tropfen verdünnter NH<sub>4</sub>[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Lösung (REINECKE-Salz) hinzugefügt. Beim Erwärmen auf etwa 70 °C entsteht ein Niederschlag von Hg[Cr(SCN)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

*Bildung von Cu-Amalgam:*

Man befeuchtet einen sauberen Kupferdraht mit der Probelösung. Nach kurzem Erwärmen wird der Draht mit Filtrierpapier blankgerieben. Es zeigt sich bei Quecksilbergegenwart ein silberner Beschlag.

Es ist auch möglich, das Hg<sup>2+</sup>-Ionen enthaltende Zentrifugat mit NaHS-Lösung zu versetzen, den HgS-Niederschlag mit den Sulfidfällungen der H<sub>2</sub>S-Gruppe zu vereinigen und den Quecksilbernachweis dann dort vorzunehmen.

### Nachweis von Silber

Der aus AgCl und WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O bestehende Niederschlag wird mit 5 m NH<sub>3</sub> in der Wärme versetzt. Man neutralisiert sehr sorgfältig mit 1 m HCl. Tritt eine schwache

<sup>1)</sup> RÜDORFF, W., und K. BRODERSEN, Z. anorg. allg. Chem. 270, 150 (1952); 274, 324 (1953).

Trübung auf, so soll sie bei Zugabe eines Tropfens 5 m NH<sub>3</sub> wieder verschwinden. Durch Zugabe von 0,1 m KJ wird gelbes AgJ ausgefällt.

### Nachweis von Wolfram

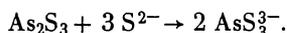
Das Zentrifugat der KJ-Fällung enthält WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Der Wolframnachweis kann nach einer der in Kapitel F.2.1.2.6.5. beschriebenen Methoden geführt werden.

### 2.1.8.2. H<sub>2</sub>S-Gruppe

Die H<sub>2</sub>S-Gruppe umfaßt alle Ionen, die in saurer Lösung durch H<sub>2</sub>S gefällt werden können.

Folgende schwerlösliche Sulfide werden nachstehend behandelt: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, PbS, CdS (dazu TIJ), As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, MoS<sub>3</sub>, HgS.

Die genannten Sulfide unterscheiden sich voneinander in der Fähigkeit, Thio-salze zu bilden. Die Sulfide der zweiten Gruppe, der sog. Zinngruppe, lösen sich in NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S auf (HgS nur in NaOH + NaHS, *warum?*), eine Reaktion, die eine Abtrennung dieser Sulfide von denen der sog. Kupfergruppe gestattet, z. B.:



Näheres über die Thiosalzbildung siehe unter D.III.5.

Die Fällung der Sulfide erfordert einige Vorbereitungen:

#### 1. Oxydation Sn(II) → Sn(IV)

SnS löst sich nicht in NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S. Nur SnS<sub>2</sub> bildet ein Thioanion, Thio-stannat(IV). Zwar ist SnS in Ammoniumpolysulfidlösung löslich, aber analytisch verwertbar ist diese Reaktion kaum, da sie sehr langsam verläuft. Deshalb muß also vor der H<sub>2</sub>S-Fällung etwa vorhandenes Sn(II) zu Sn(IV) oxydiert werden. Das geschieht mit Bromwasser.

#### 2. Reduktion As(V) und Sb(V) → As(III) und Sb(III)

Durch die Behandlung mit Bromwasser werden nicht nur, wie erwünscht, Sn(II)-Verbindungen zu Sn(IV)-Verbindungen oxydiert, sondern es liegen nun auch Arsen und Antimon in der höchsten Oxydationsstufe vor. Da aber As(V) und Sb(V) H<sub>2</sub>S zum großen Teil zu elementarem Schwefel oxydieren, der dann von den ausgefallenen Sulfiden erst wieder getrennt werden müßte, führt man As(V) und Sb(V) durch HJ in die Oxydationsstufe +3 über. Dabei können einige schwerlösliche Jodide (PbJ<sub>2</sub>, BiOJ u. a.) ausfallen, die aber beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in die schwerer löslichen Sulfide übergehen. Das gilt nicht für Thallium: TIJ, das an dieser Stelle auch ausfallen kann, bildet kein schwerlösliches Sulfid und gelangt unverändert in die Kupfergruppe.

#### 3. pH-Wert der Lösung

Der günstigste pH-Wert für die Fällung der meisten der genannten Sulfide liegt etwa bei 2 bis 3. Diesen Wert stellt man, nachdem das Volumen der Probe-lösung auf etwa 3 ml gebracht worden war, durch Zugabe von 5 m NaOH oder 5 m HCl ein. Einige Sulfide, wie PbS, CdS, MoS<sub>3</sub> und z. T. auch Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fallen erst bei höheren pH-Werten quantitativ aus (ungefähr bei pH 5). Man nimmt die Fällung der Sulfide in diesen beiden pH-Bereichen getrennt vor (erste und zweite H<sub>2</sub>S-Fällung).

#### 4. Vorprobe auf Mo

Zur richtigen Durchführung der zweiten  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung ist es notwendig, vorher auf Molybdän zu prüfen.  $\text{MoS}_3$  wird selbst in der Hitze durch  $\text{H}_2\text{S}$  nur sehr langsam gefällt. Um die Fällung zu beschleunigen und Molybdän quantitativ abzutrennen, muß man bei Molybdängegenwart die zweite  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung unter Druck vornehmen. Über die Vorproben selbst siehe F.2.1.2.6.5.

Es sei noch einiges zur Stellung von Titan im Trennungsgang gesagt. Titan liegt als Ti(IV) vor. Das  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ -Ion ist eine sehr starke Kationsäure (*warum?*) die eine protolytische Reaktion schon mit der sehr schwachen Base  $\text{H}_2\text{O}$  eingeht. Diese Reaktion, die schließlich zur Abscheidung von  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  führt, findet in der Wärme schon bei pH 2 bis 3 statt, so daß  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  nach der ersten  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung, bzw. bei den Vorbereitungen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung — Verblasen des  $\text{Br}_2$ , Erhitzen vor dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleiten usw. — erhalten wird. (Kleinere Mengen können in die  $\text{NH}_3$ -Gruppe verschleppt werden.) Ein weißer Niederschlag an dieser Stelle ist abzuzentrifugieren und auf Ti(IV) zu untersuchen.

Die Probelösung (HCl-Auszug, Euchlorinauszug, Zentrifugat und Waschwasser der HCl-Gruppe) wird in der beschriebenen Weise vorbereitet.

Der Zusatz von Bromwasser erfolgt tropfenweise bis zu einem geringen  $\text{Br}_2$ -Überschuß, der dann durch Verblasen in der Wärme entfernt wird. Ebenso nimmt man die anschließende Reduktion mit HJ vor. Man verwendet wenige Tropfen einer 1 m HJ (auf Vollständigkeit der Reaktion prüfen). Nun wird nochmals im Wasserbad erwärmt und anschließend  $\text{H}_2\text{S}$  (möglichst kleine Gasblasen) eingeleitet. Nach etwa drei Minuten beendet man das Einleiten, erwärmt im Wasserbad (rühren) und zentrifugiert ab. Zum mehrmaligen Waschen der ausgefallenen Sulfide verwendet man frisches, ganz schwach salzsaures  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser. Das mit dem Waschwasser vereinigte Zentrifugat wird fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 Tropfen 5 m HCl versetzt und mit Wasser aufgenommen. Der Kochbecher muß gut ausgespült werden, um alles schon ausgefallene  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  zu erfassen. Die gesamte, in ein Zentrifugenglas überführte Lösung wird noch einmal erwärmt, um Ti(IV) völlig abzuschneiden. Nach dem Zentrifugieren wird auf Titan geprüft.

#### Nachweis von Titan

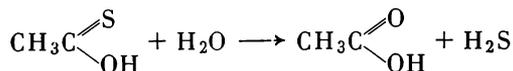
Der Niederschlag wird in wenig 18 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, wobei man im Wasserbad erwärmt. Es wird mit Wasser verdünnt und mit 2,5 m  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Es bildet sich ein orangegelbes Peroxotitan-Kation, z. B. der Zusammensetzung  $[\text{Ti}(\text{O}_2)]^{2+}$ . Die Lösung entfärbt sich nach der Zugabe von NaF: es entsteht der sehr stabile Komplex  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (vgl. D.III.10., Versuch 6).

Wie schon erwähnt, richtet sich die Durchführung der zweiten  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung danach, ob Molybdän zugegen ist oder nicht.

Die Druckfällung bei Molybdänanwesenheit führt man wie folgt durch:

Zentrifugat und Waschwasser der Titanfällung werden in eine 5-ml-Ampulle überführt und mit Thioessigsäure versetzt. Die Thioessigsäure darf nicht in größerem Überschuß vorhanden sein; bei Gegenwart aller drei hier noch zu fällenden Elemente (Mo, Pb, Cd) sollten 0,2 ml völlig ausreichen. Die Ampulle wird vorsichtig zugeschmolzen und, mit einem Tuch umwickelt, im Wasserbad erwärmt.

Man muß sehr vorsichtig sein, unbedingt eine Schutzbrille tragen und hinter geschlossenem Abzug arbeiten. Nach



entsteht H<sub>2</sub>S, das MoS<sub>3</sub> und die anderen Sulfide ausfällt. Die Fällung ist nach etwa fünf Minuten beendet. Die Spitze der mit einem Tuch umwickelten Ampulle wird stark erhitzt, wobei das überschüssige, unter Druck stehende H<sub>2</sub>S das erweichende Glas aufbläst. Mit Hilfe eines Glasschneiders kann nun das Oberteil der Ampulle entfernt werden.

Ist Molybdän nicht vorhanden, fällt man, wie beschrieben, durch Einleiten von H<sub>2</sub>S. Es wird abzentrifugiert, der Niederschlag gewaschen und mit dem der ersten H<sub>2</sub>S-Fällung vereinigt. Zentrifugat und Waschwasser werden von H<sub>2</sub>S befreit und auf etwa 5 ml eingedampft. Diese Lösung wird entweder erst dem Ionenaustausch unterworfen oder — bei Abwesenheit von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> — gleich für die NH<sub>3</sub>-Fällung bereitgestellt.

#### 2.1.8.2.1. Trennung in Kupfer- und Zinngruppe

Die Sulfidniederschläge werden mit 5 m NH<sub>3</sub> versetzt und gut durchgerührt. Nach einiger Zeit leitet man in der Kälte H<sub>2</sub>S ein. Die ungelöst zurückbleibenden Sulfide werden abzentrifugiert und mit 5 m NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O gewaschen. Das Waschwasser vereinigt man mit dem Zentrifugat. Der Rückstand besteht nun aus den Sulfiden der Kupfergruppe (einschließlich TlJ); er enthält außerdem HgS und die Hauptmenge an MoS<sub>3</sub>. Arbeitet man in der Kälte, so wird nur ein geringer Teil MoS<sub>3</sub> vom NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S als MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> gelöst. Dieser Anteil Molybdän verbleibt im Laufe der weiteren Trennung bei Arsen, stört aber dessen Nachweis nicht.

Zur Abtrennung von HgS und MoS<sub>3</sub> wird der Rückstand mit NaOH + NaHS extrahiert: man versetzt mit einigen Tropfen 5 m NaOH und 1 m NaHS, erwärmt im Wasserbad, zentrifugiert und wiederholt die Extraktion.

Nun befinden sich in dem verbleibenden Rückstand nur noch die Elemente der Kupfergruppe. Außerdem hat man zwei Lösungen erhalten, die man getrennt aufarbeitet: in der ersten befinden sich AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup>, SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> (und wenig MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>); die zweite enthält HgS<sub>2</sub><sup>2-</sup> und MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Aus beiden Lösungen werden beim Ansäuern mit 2,5 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Sulfide wieder ausgefällt. Man vertreibt im Wasserbad H<sub>2</sub>S, zentrifugiert, wäscht und verwirft Waschwasser und Zentrifugate.

#### As, Sb, Sn

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wird von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und SnS<sub>2</sub> durch Behandlung mit 12 m HCl in der Wärme getrennt. Im Gegensatz zu As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sind die beiden anderen Sulfide in konzentrierter Salzsäure löslich. Nach dem Zentrifugieren löst man As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in 14,5 m HNO<sub>3</sub> (elementarer Schwefel wird abgetrennt). In der Lösung, die AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> enthält, führt man die folgenden Nachweise durch.

#### Nachweis von Arsen

Ammoniakalische 0,5 m Ammoniummolybdatlösung wird mit 14,5 m HNO<sub>3</sub> versetzt. Nach der Zugabe der Probelösung erwärmt man im Wasserbad. Nach

einigen Minuten tritt eine Gelbfärbung und ein gelber Niederschlag auf, bestehend aus Ammoniummolybdatarsenat.

### 1. Nachweis als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6 H_2O$

Das Molybdatarsenat löst man in 5 m  $NH_3$ , gibt Magnesiamixtur hinzu und erwärmt im Wasserbad. Es entsteht ein weißer Niederschlag von  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6 H_2O$ .

### 2. Nachweis als $Ag_3AsO_4$

Zentrifugiert man den nach 1 erhaltenen Niederschlag ab und behandelt ihn mit 0,5 m  $AgNO_3$ , so bildet sich braunes  $Ag_3AsO_4$ .

Die salzsaure, Sb(III) und Sn(IV) enthaltende Lösung wird nach dem Verkochen von  $H_2S$  mit einer kleinen Zinkgranalie versetzt (man kann auch Magnesiumband verwenden). Nach der völligen Auflösung des Zinks soll die Lösung noch stark sauer reagieren, weshalb u. U. nochmals mit 5 m  $HCl$  versetzt wird. Nach dem Erwärmen im Wasserbad zentrifugiert man vom ausgefallenen metallischen Antimon ab. In der Lösung liegt Zinn jetzt zweiwertig vor (bei genügend hoher Acidität wird es von Zink oder Magnesium nicht zum Metall reduziert).

## Nachweis von Zinn

### 1. Leuchtprobe

Die Leuchtprobe ist unter F.2.1.2.6.4. beschrieben worden.

### 2. Reduktion von $HgCl_2$

Wird die salzsaure Probelösung mit 0,5 m  $HgCl_2$  versetzt, so zeigt weißes  $Hg_2Cl_2$  bzw. schwarzes  $Hg$  ( $Sn^{2+}$ -Überschuß oder auch durch Erwärmung) Zinn an.

### 3. Reduktion von Molybdato-phosphat

$Sn^{2+}$  reduziert Molybdato-phosphat zu Molybdänblau (s. auch D.III.12.3.). Man führt diesen Nachweis wie folgt durch:

Ein Filterpapier wird mit verdünnter Molybdato-phosphorsäure getränkt. Durch Einwirken von  $NH_3$ -Dämpfen erzeugt man auf dem Papier das gelbe, schwerlösliche Ammoniumsalz. Nach dem Trocknen verursacht ein Tropfen der Probelösung die Blaufärbung.

Das abzentrifugierte metallische Antimon wird in wenig 12 m  $HCl$  + 5 m  $NaClO_3$  wieder gelöst. Diese Lösung verwendet man nach dem Verkochen von  $Cl_2$  für die Nachweise.

## Nachweis von Antimon

### 1. Sulfidfällung

Leitet man in die vorher mit 2,5 m  $[NH_4]_2HPO_4$  versetzte Probelösung  $H_2S$  ein, so fällt orangerotes  $Sb_2S_5$  oder (nach Reduktion durch  $H_2S$ ) orangerotes  $Sb_2S_3$  aus. Es kommt vor, daß das Sulfid nicht orangerot gefärbt ist. Man löst dann in 12 m  $HCl$  und fällt nach  $[NH_4]_2HPO_4$ -Zugabe erneut.

### 2. Reduktion von Molybdato-phosphorsäure

Für diesen Nachweis muß die Probelösung Sb(III) enthalten.

Sb(III) ist ebenfalls ein Reduktionsmittel, jedoch ein schwächeres als Sn(IV). Daher wird nur Molybdato-phosphorsäure, nicht aber, wie durch Sn(II), das

schwerlösliche Ammoniummolybdatophosphat reduziert. Für diesen Nachweis muß von Sn(II) sehr sorgfältig abgetrennt worden sein.

Man versetzt die Probelösung mit einer 5%igen Molybdatophosphorsäurelösung. Blaufärbung beweist Antimon.

### Hg, Mo

Aus der zweiten, HgS<sub>2</sub><sup>2-</sup> und MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> enthaltenden Lösung wurden, wie beschrieben, HgS und MoS<sub>3</sub> wieder gefällt.

Um zunächst Reste von CuS und Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> herauszulösen, behandelt man den Niederschlag in der Wärme mit 2,5 M HNO<sub>3</sub>. Nach dem Abzentrifugieren werden dann HgS und MoS<sub>3</sub> mit 12 M HCl + 5 M NaClO<sub>3</sub> unter Erwärmen gelöst. Durch einen Luftstrom vertreibt man das Chlor.

Man kann nun entweder beide Elemente, die als Hg<sup>2+</sup> und MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in der Lösung enthalten sind, nebeneinander nachweisen oder durch Zugabe eines NaOH-Überschusses HgO ausfällen. Im zweiten Fall wird HgO nach dem Abzentrifugieren wieder in 5 M HCl gelöst.

### Nachweis von Molybdän

Man führt die unter F.2.1.2.6.5. beschriebene Xanthogenatprobe aus.

### Nachweis von Quecksilber

Die Quecksilbernachweisreaktionen sind in der HCl-Gruppe beschrieben.

#### 2.1.8.2.2. Kupfergruppe

Der Niederschlag wird gut mit H<sub>2</sub>O + 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Die in ihm enthaltenen Verbindungen, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S, CdS und CuS, werden durch Zugabe von 2,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Wasserbad oxydiert (S<sup>2-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, J<sup>-</sup> → J<sub>2</sub>). Fällt beim Verdünnen mit 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte ein Niederschlag, so kann es sich um PbSO<sub>4</sub> handeln. Der Niederschlag ist nicht weiß, sondern meist grau, was durch hierher verschleppte HgS-Reste oder auch durch elementaren Schwefel verursacht wird. Man zentrifugiert ab, wäscht mit H<sub>2</sub>O + 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und löst den Niederschlag in 5 M NaOH + 2,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In dieser Lösung wird Blei nachgewiesen. Das Zentrifugat dient zur weiteren Trennung der Elemente der Kupfergruppe.

### Nachweis von Blei

Die Probelösung, die nun Blei als [Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> enthält, wird mit Wasser verdünnt und mit 1 Tropfen 0,5 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> versetzt. Nachdem man die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit 5 M HAc versetzt hat, beweist ein gelber Niederschlag von PbCrO<sub>4</sub> Blei.

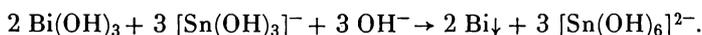
Das Zentrifugat der PbSO<sub>4</sub>-Fällung wird mit Hilfe eines Luftstromes vollständig von J<sub>2</sub> befreit und daran anschließend unter Erhitzen im Wasserbad mit 5 M HCl + 5 M NaClO<sub>3</sub> versetzt. Dabei wird Tl<sup>+</sup> zu Tl<sup>3+</sup> oxydiert. Cl<sub>2</sub> wird verblasen, und nach dem Zusatz von 5 M NH<sub>3</sub> fallen im Ammoniakalischen Bi(OH)<sub>3</sub> und Tl(OH)<sub>3</sub> als weiße Niederschläge aus. Nach dem Abzentrifugieren werden die Hydroxide noch einmal umgefällt. In den vereinigten Zentrifugaten befinden sich [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.

**Bi, Tl**

Die Hydroxide werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , während  $\text{Tl}^+$  in Lösung bleibt. Der abzentrifugierte und gewaschene Sulfidniederschlag wird noch einmal in  $2,5 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Nach dem Verdünnen fällt man mit  $5 \text{ M NH}_3$   $\text{Bi}(\text{OH})_3$  und benutzt das Hydroxid zur Identifizierung von Wismut.

**Nachweis von Wismut***1. Reduktion durch  $\text{SnCl}_2$* 

$\text{SnCl}_2$  reduziert in alkalischer Lösung  $\text{Bi}^{3+}$  zu schwarzem metallischem Wismut:



Man fügt zu dem Hydroxidniederschlag *in der Kälte* 5 Tropfen  $5 \text{ M NaOH}$  + 2 Tropfen  $0,5 \text{ M SnCl}_2$ . Ein  $\text{NaOH}$ -Überschuß muß vermieden werden, da im stark alkalischen Gebiet metallisches Zinn, entstanden durch die Disproportionierung



ausfällt und für Wismut gehalten werden kann.

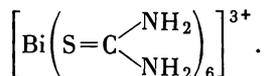
*2. Nachweis mit KJ*

$\text{Bi}(\text{OH})_3$  wird in  $2,5 \text{ M HNO}_3$  gelöst; die Lösung soll nur schwach salpetersauer sein. Nach Zusatz einer konzentrierten KJ-Lösung fällt schwarzes  $\text{BiJ}_3$  aus. Im KJ-Überschuß entsteht der lösliche orangefarbene  $[\text{BiJ}_4]^-$ -Komplex.

Man kann außerdem noch mit einer schwefelsauren Oxin-Lösung versetzen (s. auch F.1.3.1.1.).  $[\text{BiJ}_4]^-$  und Oxin bilden ein rotes, schwerlösliches Salz.

*3. Nachweis mit Thioharnstoff*

Auf der Tüpfelplatte wird zu der schwach salpetersauren Probelösung frische, gesättigte Thioharnstofflösung gegeben. Man beobachtet eine Gelbfärbung durch den Komplex

**Nachweis von Thallium**

Es wird das Zentrifugat der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Fällung benutzt.

*1. Spektroskopischer Nachweis*

Ein Teil der Probelösung oder der Jodidniederschlag werden spektroskopisch untersucht (s. Tabelle F.5.).

*2. Nachweis mit KJ*

Auf Zusatz von wenigen Tropfen  $0,1 \text{ M KJ}$  zur Probelösung fällt schwarzes  $\text{TlJ} \cdot \text{J}_2$ . Diese Verbindung entsteht durch Reduktion von  $\text{Tl}^{3+}$  zu  $\text{Tl}^+$  durch KJ. Das zunächst ausfallende gelbe  $\text{TlJ}$  bildet mit elementarem Jod  $\text{TlJ} \cdot \text{J}_2$ .

**Cu, Cd**

Das die Amminkomplexe von Kupfer und Cadmium enthaltende Zentrifugat, dessen blaue Farbe auf Kupfer hinweist, wird so lange mit 1 M KCN versetzt, bis es völlig farblos ist. Falls noch kleine Reste von Wismut und Blei hierher gelangt sind, können sie an dieser Stelle ausfallen. Sie werden abzentrifugiert und verworfen.

Durch die Behandlung mit KCN entstehen Tetracyanokomplexe:  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  und — nach Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$ , dabei Oxydation von  $\text{CN}^-$  zu  $(\text{CN})_2$  —  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ .

(Man informiere sich eingehend unter D.III.16.1.2.)

**Nachweis von Cadmium***1. Nachweis als CdS*

Die Lösung wird erwärmt, um alles  $(\text{CN})_2$  zu vertreiben (Abzug!), und mit 1 M NaHS versetzt. Dabei fällt gelbes CdS. (*Warum bleibt  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  in Lösung?*). Ist der Niederschlag nicht rein gelb gefärbt, so fällt man ihn nach dem Abzentrifugieren noch einmal um: Waschen, Lösen in 5 M HCl und Versetzen mit  $\text{NH}_3$ , KCN und NaHS. Im Zentrifugat wird Kupfer nachgewiesen.

*2. Nachweis mit REINECKE-Salz und Thioharnstoff*

Man kann für diesen Nachweis CdS in 5 M HCl lösen oder auch die ammoniakalische,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  enthaltende Ausgangslösung benutzen. Aus letzterer wird zunächst  $\text{Cu}^{2+}$  durch einige Tropfen einer frischen 20/0igen Lösung von REINECKE-Salz,  $[\text{NH}_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ , unter Zusatz eines Reduktionsmittels, wie z. B.  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ , als  $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  gefällt.

Die in beiden Fällen kupferfreie Probelösung wird auf dem Objektträger fast zur Trockne eingedampft, mit 1 Tropfen 5 M HCl und 1 Tropfen REINECKE-Salzlösung sowie einigen Kriställchen Thioharnstoff versetzt. Unter dem Mikroskop kann man blaßrote, oft gekreuzte Stäbchen von  $[\text{Cd}(\text{TCA})_2]$   $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2^{4-}$  beobachten.

**Nachweis von Kupfer***1. Als  $\text{Cu}_2\text{S}$* 

Das Zentrifugat der CdS-Fällung wird mit 1 M NaHS versetzt und mit 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert (HCN!). Eine braunschwarze Fällung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zeigt Kupfer an.

In saurer Lösung ist der  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ -Komplex nicht beständig, so daß genügend  $\text{Cu}^+$ -Ionen vorhanden sind, um das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu überschreiten.

*2. Nachweis mit  $\text{ZnSO}_4$  und  $[\text{NH}_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$* 

Der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Niederschlag wird in 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2,5 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Man kocht die Lösung auf und verdünnt sie.

Auf der Tüpfelplatte wird 1 Tropfen einer gesättigten  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung mit der  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung versetzt und 1 Tropfen  $[\text{NH}_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -Lösung hinzugefügt. Es entstehen Mischkristalle von  $(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , die je nach dem Kupfergehalt

1) TCA = Thiocarbamid, Thioharnstoff.

purpurviolett bis schwarz gefärbt sind; bei Abwesenheit von Cu jedoch ist der Niederschlag rein weiß.

### Ionenaustausch

Das Zentrifugat nach der zweiten H<sub>2</sub>S-Fällung muß bei PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>- oder BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>-Anwesenheit dem Ionenaustausch unterworfen werden, ehe die Kationen der folgenden Gruppen nachgewiesen werden. Durch PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> werden in ammoniakalischer Lösung fast alle Kationen gefällt, wodurch eine weitere systematische Kationenanalyse äußerst erschwert würde.

Das wichtigste über den Ionenaustausch ist unter F.1.4.9. angeführt worden.

Die eingeeengte, schwachsaure Lösung wird auf die Säule gegeben. Nachdem das Vorratsgefäß leergelaufen ist, wäscht man viermal mit etwa 3 ml Wasser nach. Die aufgefangene Lösung wird auf PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> untersucht. Die Kationen werden mit etwa 5 ml 5 M HCl eluiert (bei Anwesenheit des schwer zu eluierenden Bariums benötigt man 10 ml). Auch jetzt wäscht man nach und dampft dann die erhaltene Kationenlösung ein, um den großen HCl-Überschuß zu entfernen.

#### 2.1.8.3. NH<sub>3</sub>-Gruppe

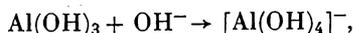
Man versetzt die salzsaure Probelösung, die nach dem Ionenaustausch erhalten wird, mit einigen Tropfen 5 M NH<sub>4</sub>Cl und genügend 5 M NH<sub>3</sub>. Im Niederschlag können enthalten sein: Al(OH)<sub>3</sub>, Ce(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, VO(OH)<sub>2</sub>, UO(OH)<sub>2</sub> bzw. [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Waren in der Analysenmischung Eisen- und Manganverbindungen vorhanden, so befinden sich im Niederschlag meist auch kleinere Mengen Fe(OH)<sub>3</sub> und MnO(OH)<sub>2</sub>.

Bei dieser Fällung mit 5 M NH<sub>3</sub> ist der Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl sehr wichtig: Vor allem wird durch die Pufferwirkung verhindert, daß Ionen der [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S-Gruppe und Magnesium ausfallen, zweitens kann bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen das amphotere Hydroxid Al(OH)<sub>3</sub> auch schon in einem NH<sub>3</sub>-Überschuß etwas Aluminat bilden, und drittens werden V(IV)-Verbindungen in alkalischem Medium leicht zu V(V)-Verbindungen oxydiert, so daß VO(OH)<sub>2</sub> nur bei Begrenzung der OH<sup>-</sup>-Konzentration in für die qualitative Analyse ausreichender Menge zu erhalten ist.

Der Hydroxidniederschlag wird im Wasserbad erwärmt, abzentrifugiert und in 5 M HCl wieder gelöst. Nun fällt man nochmals mit NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl. Das Umfällen geschieht, um etwa adsorbierte, meist zweiwertige Kationen zu entfernen. Nach erneutem Abzentrifugieren wird der Niederschlag wiederholt mit Wasser und 5 M NH<sub>3</sub> gewaschen, bis er Cl<sup>-</sup>-frei ist (wichtig für den Cernachweis, *warum?*). Das mit dem Waschwasser vereinigte Zentrifugat wird zum Nachweis der Ionen der [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S-Gruppe bereitgestellt (etwas eindampfen).

Den Cl<sup>-</sup>-frei gewaschenen Niederschlag behandelt man im Wasserbad mehrere Minuten mit frisch bereiteter 5 M NaOH und etwas 5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dabei laufen folgende Reaktionen ab.

Al(OH)<sub>3</sub> löst sich unter Komplexbildung:



Cr(III) wird zu Cr(VI) oxydiert:



V(IV) wird zu V(V) oxydiert:



Aus [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht Peroxouranat. Die Zusammensetzung der gebildeten Peroxouranat-Ionen hängt vom pH-Wert und vom Uran–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mengenverhältnis ab: z. B. entsteht [UO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, VO(OH)<sub>2</sub> und [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gehen also wie beschrieben in Lösung. (Da [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> etwas schwerer löslich ist, empfiehlt es sich, die Extraktion mit NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu wiederholen.)

Ce(OH)<sub>3</sub> wird bei der Behandlung mit NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ebenfalls oxydiert, da aber sowohl Ce(IV)-Hydroxid als auch die Cerperhydroxide schwerlöslich sind, verbleiben diese Verbindungen im Rückstand. Die darin befindlichen Cer(IV)-Verbindungen besitzen eine gelbe bis rotbraune Farbe. Sie werden meist von kleinen Mengen Fe(OH)<sub>3</sub> und MnO(OH)<sub>2</sub> begleitet. Auch etwas TiO<sub>2</sub>·aq kann noch zugegen sein.

### Nachweis von Cer

Zunächst muß der Rückstand von Fe(OH)<sub>3</sub> und MnO(OH)<sub>2</sub> befreit werden. Man behandelt ihn im Wasserbad unter Rühren mit 0,5 m H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (möglichst kein Überschuß!). Die Farbe des Niederschlages hellt sich auf. Eisen und Mangan befinden sich nun in Form von [Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>- und [Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen in Lösung. Cer verbleibt nach wie vor im Rückstand, nun aber als Ce(III)-Oxalat. Vor dem Abzentrifugieren wird mit Wasser etwas verdünnt und erneut erhitzt. Der Niederschlag soll jetzt weiß, allenfalls etwas bräunlich sein.

#### 1. Nachweis mit HNO<sub>3</sub> und PbO<sub>2</sub>

Der gut gewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig 14,5 m HNO<sub>3</sub> gelöst und mit etwas PbO<sub>2</sub> versetzt. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung stark gelb, wodurch die Cer-Anwesenheit bewiesen ist. Durch PbO<sub>2</sub> wird Ce(III) zu Ce(IV) oxydiert, welches in salpetersaurer Lösung gelbgefärbte komplexe Nitrate bildet.

#### 2. Katalytische Reduktion durch AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>

Man verwendet die Lösung der komplexen Ce(IV)-Nitrate. Durch Zusatz von 5 m NH<sub>3</sub> wird Ce(OH)<sub>4</sub> gefällt, abzentrifugiert, gewaschen und in 2,5 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder gelöst. Da die Reduktion von Ce(IV) zu Ce(III) durch AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> gehemmt ist, zeigt die Lösung auch nach der Zugabe von 0,1 m Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> noch ihre gelbe Farbe. Erst wenn man mit 1 Tropfen 0,1 m KJ versetzt, verschwindet die Gelbfärbung. Die Wirkung der J<sup>-</sup>-Ionen beruht auf der katalytischen Beschleunigung (Aufhebung der Reaktionshemmung) der Reduktion von Ce(IV) durch Arsenit in schwefelsaurer Lösung.

### Nachweis von Chrom und Vanadin

Die nach der Behandlung mit NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhaltene Lösung wird mit 14,5 m HNO<sub>3</sub> fast neutralisiert und dann schwach essigsauer gemacht. Fällt hierbei etwas Niederschlag, so wird er nach dem Abzentrifugieren im Wasserbad mit 5 m HAc extrahiert, der Rest wird verworfen. Aus der mit dem Extrakt vereinigten Lösung fallen nach Zugabe von 1 m Pb(Ac)<sub>2</sub> beim Erwärmen PbCrO<sub>4</sub> (gelb) und Pb<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (gelblich).

Man zentrifugiert ab, löst diesen Niederschlag wieder in 14,5 M HNO<sub>3</sub> und verdünnt etwa<sub>5</sub>. Einen Teil dieser Lösung überschichtet man mit etwa 10 Tropfen Äthyläther und versetzt mit 1 Tropfen 2,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es muß sofort mehrmals umgeschüttelt werden. Die Ätherschicht ist bei Chrom-Gegenwart intensiv blau gefärbt: es entsteht eine Chrom-Peroxo-Verbindung (s. D.III.12.1., Versuch 12). Zum Stabilisieren dieser Verbindung eignen sich außer Äther auch Amylalkohol oder Dioxan. Durch eine komplizierte Redoxreaktion entstehen nach kurzer Zeit [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Ionen, und die Lösung färbt sich grün.

Eine gelb- oder rötlichbraune Färbung der wäßrigen Phase beweist Vanadin. Es sind Peroxovanadin(V)-Ionen bzw. Peroxovanadate verschiedener Zusammensetzung entstanden (s. F.II.1.2.6.6.).

### Nachweis von Aluminium

Zunächst muß das Zentrifugat der Fällung mit Pb(Ac)<sub>2</sub> von Pb<sup>2+</sup> befreit werden. Das geschieht durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in die vorher mit 1 Tropfen 5 M HCl versetzte Lösung. Man zentrifugiert vom PbS ab und verkocht im Zentrifugat H<sub>2</sub>S. Durch Zusatz von 5 M NH<sub>3</sub> wird Al(OH)<sub>3</sub> ausgefällt. Etwas [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fällt zunächst mit, löst sich aber beim anschließenden Versetzen mit frisch gesättigter [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung unter Bildung des komplexen Anions [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> wieder auf.

Der abzentrifugierte Al(OH)<sub>3</sub>-Niederschlag wird mit verdünnter [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit 5 M NH<sub>3</sub> gewaschen und schließlich in wenig 1 M HCl gelöst. Diese, noch etwas verdünnte salzsaure Lösung wird zur Durchführung der folgenden Aluminiumnachweise benutzt.

#### 1. Nachweis mit Alizarin S

Die Probelösung wird mit einer 0,10%igen Lösung von Alizarin S versetzt. Hierauf fällt man durch Zusatz von 5 M NH<sub>3</sub> Al(OH)<sub>3</sub> aus. Es bildet sich ein hellroter Niederschlag, ein Farblack des Alizarin S mit Al<sup>3+</sup> (s. F.1.3.1.2.), der in verdünnter HAc unlöslich ist, sich aber in Mineralsäuren löst. Dieser Nachweis wird durch Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> und Ti(IV) gestört.

#### 2. Nachweis mit Aluminon

Auch dieser Nachweis beruht auf der Bildung eines Farblackes. Er wird wie beschrieben durchgeführt, nur daß an Stelle von Alizarin S eine 0,20%ige Aluminonlösung (s. F.1.3.1.2.) verwandt wird. Der entstehende Farblack ist rot.

### Nachweis von Uran

In der Lösung, die das komplexe Anion [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> enthält, kann Uran wie folgt nachgewiesen werden. Die Probelösung wird mit 5 M HAc und mit 0,1 M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] versetzt. Es fällt rotbraunes K<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] bzw. (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] aus. Zur eindeutigen Identifizierung versetzt man mit KOH oder NaOH: Der Niederschlag färbt sich gelb unter Bildung des entsprechenden Diuranats (vgl. D.III.13.2.).

Der Urannachweis läßt sich auch in einem [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Auszug der Ursubstanz führen.

Störungen können durch Ionen hervorgerufen werden, die Fe<sup>3+</sup> und UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> maskieren (z. B. F<sup>-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

**2.1.8.4.  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Gruppe**

In die Probelösung (Zentrifugat der  $\text{NH}_3$ -Fällung) wird bis zur Sättigung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Man versetzt mit etwas 5 m  $\text{NH}_3$  und erwärmt im Wasserbad (öfter rühren). Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag, der  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{NiS}$  und  $\text{CoS}$  enthalten kann, zweimal mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem  $\text{NH}_3$ -Wasser gewaschen. Das mit dem Zentrifugat vereinigte Washwasser dient zum Nachweis der Ionen der  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Gruppe.

Den abzentrifugierten und gewaschenen Sulfidniederschlag löst man in möglichst wenig 14,5 m  $\text{HNO}_3$  (falls Schwefel entsteht, abzentrifugieren). Diese Lösung wird mit etwas 5 m  $\text{NaClO}_3$  versetzt und fast zur Trockne eingedampft. Man wiederholt diese Operation (+14,5 m  $\text{HNO}_3$ , +5 m  $\text{NaClO}_3$ , eindampfen). Nimmt man den wasserlöslichen Anteil des Rückstandes mit Wasser auf, so hinterbleibt nach dem Zentrifugieren ein schwarzbrauner Niederschlag von  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ . Durch die Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaClO}_3$  ist  $\text{Mn(II)}$  zu  $\text{Mn(IV)}$  und  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Fe(III)}$  oxydiert worden.  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  wird  $\text{Cl}^-$ -frei gewaschen. Washwasser und Zentrifugat werden vereinigt, sie enthalten  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$ .

**Nachweis von Mangan***1. Oxydation zu  $\text{MnO}_4^-$* 

$\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  wird in wenig 2,5 m  $\text{HNO}_3$  und 2,5 m  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Die Lösung wird mit einigen Tropfen 18 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und im Wasserbad erwärmt (Zerstörung des überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Man versetzt mit wenigen Tropfen 0,5 m  $\text{AgNO}_3$  und etwas festem  $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$  und erwärmt erneut. Die violette Farbe des entstandenen Permanganat-Ions beweist Mangan. Die Oxydation erfolgt durch  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ;  $\text{Ag}^+$  wirkt als Katalysator.

Man kann diesen Mangannachweis auch mit Hilfe einiger anderer Oxydationsmittel durchführen, so z. B. mit  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$  und  $\text{KJO}_4$ .

*2. Oxydationsschmelze*

Diese Reaktion ist unter F.2.1.2.6.2. als Vorprobe beschrieben worden. Hier hat sie den Charakter eines Nachweises. — Man benutzt den  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ -Niederschlag.

**Nachweis von Eisen**

Aus der  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  enthaltenden Lösung wird nach Zusatz einiger Tropfen 5 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit 5 m  $\text{NH}_3$   $\text{Fe(OH)}_3$  ausgefällt. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad wird abzentrifugiert. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, dem etwas 5 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 5 m  $\text{NH}_3$  zugesetzt wurde. Nach erneutem Abzentrifugieren wird  $\text{Fe(OH)}_3$  in 5 m  $\text{HCl}$  wieder gelöst und mit Wasser verdünnt.

Nach Zusatz von 1 m  $\text{NH}_4\text{SCN}$  tritt die blutrote Farbe des  $\text{Fe(SCN)}_3$  bzw. des  $[\text{Fe(SCN)}_2]^+$  (oder anderer komplexer Ionen dieses Typs) auf (s. auch D.III.14.2.1., Versuch 7).

**Nachweis von Zink**

Das eingedampfte Zentrifugat der Eisenfällung wird mit 5 m  $\text{HAc}$  versetzt. Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{ZnS}$  (gemeinsam mit wenig  $\text{NiS}$  und  $\text{CoS}$ ) aus. Bei

Nickel- und Kobaltgegenwart ist ZnS grau gefärbt; es muß umgefällt werden. Dazu löst man den Niederschlag nach dem Zentrifugieren in 5 M HCl und verteilt  $H_2S$ . Durch Zusatz einiger Tropfen Bromwassers werden  $Ni^{2+}$  und  $Co^{2+}$  oxydiert; sie fallen nach dem Versetzen mit 5 M NaOH beim Erwärmen im Wasserbad als  $Ni_2O_3 \cdot aq$  und  $Co_2O_3 \cdot aq$  aus. Man zentrifugiert ab und leitet in das Zentrifugat, in welchem sich Zink als  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  befindet, erneut  $H_2S$  ein. Bei sauberer Abtrennung von Nickel und Kobalt fällt nun weißes ZnS, das abzentrifugiert und in wenig 2,5 M  $HNO_3$  gelöst wird. Mit dieser Probelösung können folgende Nachweisreaktionen durchgeführt werden:

### 1. Fällung mit Hexacyanoferrat(II)

Aus der mit  $NH_4Ac$  gepufferten Probelösung fällt nach Zusatz von 0,1 M  $K_4[Fe(CN)_6]$  weißes  $K_2Zn[Fe(CN)_6]$  bzw.  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  aus.

### 2. Nachweis mit $[NH_4]_2[Hg(SCN)_4]$

Typische, unter dem Mikroskop zu beobachtende Kristalle von  $Zn[Hg(SCN)_4]$  erhält man bei der Vereinigung eines Tropfens der Probelösung mit einem Tropfen einer  $[NH_4]_2[Hg(SCN)_4]$ -Lösung auf dem Objektträger. Es ist oft nötig, den Objektträger anzuritzen, um die Kristallisation einzuleiten.

Man kann von der isomorphen Vertretbarkeit des  $Zn^{2+}$  durch  $Co^{2+}$  Gebrauch machen, indem man nach der Zugabe der  $[NH_4]_2[Hg(SCN)_4]$ -Lösung noch mit 1 Tropfen 0,02 M  $Co[NO_3]_2$  versetzt. Es bildet sich ein blauer Niederschlag, jedoch erscheint die Färbung sehr langsam. Es ist zweckmäßig, diesen Nachweis auf der Tüpfelplatte durchzuführen. Statt  $Co[NO_3]_2$  ist auch 0,01 M  $CuSO_4$  verwendbar; die Färbung ist dann braunviolett.

## Nachweis von Nickel

Die Zentrifugate der ZnS-Fällung werden auf etwa 1 ml eingedampft und zum Nickel- und Kobaltnachweis benutzt.

Ein Anteil der Probelösung wird mit 5 M  $NH_3$  ammoniakalisch gemacht, mit einer 0,1 M Diacetyldioximlösung versetzt und im Wasserbad erwärmt. Es entsteht dabei ein schwerlösliches inneres Komplexsalz von typisch roter Farbe (s. F.1.3.1.1.).

Kobalt liefert eine ähnliche, jedoch lösliche Komplexverbindung von brauner Farbe. Man achte also auf die Färbung des Zentrifugats.

## Nachweis von Kobalt

### 1. Fällung als $K_3[Co(NO_2)_6]$ (vgl. D.III.14.2.2., Versuch II).

Die mit 5 M  $NH_4Ac$  abgepufferte Probelösung wird mit 5 M  $KNO_2$  versetzt. In der Wärme wird  $Co^{2+}$  durch  $HNO_2$  zu  $Co^{3+}$  oxydiert. Das  $K^+$ -Salz des bei  $NO_2^-$ -Gegenwart entstehenden Anions  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  ist schwerlöslich (nicht aber in stark saurer Lösung, deshalb muß gepuffert werden) und fällt, u. U. erst nach einiger Zeit, als gelber Niederschlag aus. Verwendet man statt  $KNO_2$  ein Gemisch von  $NaNO_2$  und  $KNO_3$  oder KCl, so fällt das gemischte Salz  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  aus.

### 2. Nachweis als Rhodanid

Man neutralisiert die Probelösung mit 5 M  $NH_3$  und versetzt mit festem KSCN, wobei sich blaues  $Co(SCN)_2$  bildet. Beim Ausschütteln mit Amylalkohol und

Äther löst sich diese Verbindung in der nichtwäßrigen Phase.  $\text{Ni}^{2+}$  stört nicht, etwa noch vorhandenes  $\text{Fe}^{3+}$  kann durch Fluoridzusatz maskiert werden.

### 3. Nachweis mit $[\text{NH}_4]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Man dampft 1 Tropfen der Probelösung auf einem Objektträger ein, nimmt mit 1 Tropfen Wasser auf und verfährt weiter, wie bei Zink beschrieben. Es entstehen blaue typische Nadeln von  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

### 2.1.8.5. $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Gruppe

Vor dem Ausfällen der Erdalkalimetalle mit  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung muß die Probelösung von dem größten Teil der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen befreit werden (in Gegenwart von viel  $\text{NH}_4^+$  kann die Fällung von  $\text{CaCO}_3$  ausbleiben). Es ist außerdem beim Vorliegen von Vanadin, Molybdän oder Wolfram in der Analyse oft nötig, Reste von Thiosalzen dieser Elemente abzutrennen.

Um eine farblose vanadin-, molybdän- oder wolframfreie Lösung zu erhalten, wird mit 5 m HCl angesäuert und entstehendes  $\text{H}_2\text{S}$  verkocht. Beim Vorliegen von Thiosalzen der genannten Elemente fallen die entsprechenden Sulfide aus. Sollten sich immer noch Thiosalze in der Lösung befinden, so kann man nach dem Abzentrifugieren mit 5 m  $\text{NH}_3$  und mit einigen Tropfen 2,5 m  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzen und kochen (überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  vollständig zerstören, warum?). Schließlich werden nach dem Ansäuern mit 5 m HCl die störenden Sulfide mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Aus dem Zentrifugat wird  $\text{H}_2\text{S}$  verkocht und durch Abrauchen mit 14,5 m  $\text{HNO}_3$  der  $\text{NH}_4^+$ -Überschuß entfernt. Der mit 1 Tropfen 5 m HCl versetzte Rückstand wird mit Wasser aufgenommen.

Da man bei Anwesenheit von Magnesium den mit  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung erhaltenen Niederschlag umfällen muß, um etwa mitgefallenes Magnesiumhydroxidcarbonat abzutrennen, wird an dieser Stelle eine Vorprobe auf Magnesium durchgeführt. Man versetzt 1 Tropfen der salzsauren Lösung mit wenigen Tropfen einer 0,02%igen Magnesonlösung (s. F.1.3.1.2.). Nach der Zugabe von 5 m NaOH bildet  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  einen kornblumenblauen Farblack.

Die salzsaure Probelösung wird mit einigen Tropfen 5 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht. Man gibt nun wenige Tropfen einer frischen, gesättigten  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzu und erwärmt einige Zeit im Wasserbad (öfter rühren!). Dabei fallen die Erdalkalicarbonate aus. Man zentrifugiert ab und prüft das Zentrifugat auf Vollständigkeit der Fällung. War Magnesium zugegen, wird der Niederschlag in 5 m HCl gelöst und erneut gefällt.

Die Erdalkalicarbonate werden mit Wasser ausgewaschen. Das mit dem Zentrifugat vereinigte Waschwasser enthält  $\text{Mg}^{2+}$ , die Ionen der Alkalimetalle sowie  $\text{NH}_4^+$ .

#### Nachweis von Barium

Zum Nachweis von Barium löst man die Erdalkalicarbonate in wenig 5 m HAc, verdünnt mit Wasser, puffert mit 5 m  $\text{NH}_4\text{Ac}$  und fällt  $\text{BaCrO}_4$  mit 0,5 m  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (gegebenenfalls erwärmen). An dieser Stelle des Trennungsganges ist der gelbe  $\text{BaCrO}_4$ -Niederschlag bereits ein Beweis für Barium.

#### Nachweis von Strontium

Vom  $\text{BaCrO}_4$ -Niederschlag wird abzentrifugiert, die Fällung mit Wasser gewaschen. Zentrifugat und Waschwasser dienen zum Nachweis von Strontium

und Calcium. Beide Metalle werden zunächst mit 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erneut gefällt. Man zentrifugiert ab, wäscht  $\text{CrO}_4^{2-}$ -frei und löst den Niederschlag in 5 M HCl. Nach dem Verdünnen wird die Lösung geteilt.

### 1. Nachweis als $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1 Tropfen der Probelösung wird auf einen Objektträger gebracht und eingedampft. Nachdem man den Rückstand mit 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen hat, versetzt man mit etwa 3 Tropfen einer gesättigten  $\text{KJO}_3$ -Lösung. Es bilden sich charakteristische Kristalle von  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Man beobachtet diese Kristalle unter dem Mikroskop. Man muß bei diesem Nachweis sehr darauf achten, daß der Probetropfen auf dem Objektträger vor der  $\text{KJO}_3$ -Zugabe neutral reagiert, denn in saurem Milieu entstehen untypische Kristallformen.

### 2. Nachweis mit Gipswasser

Man versetzt die Probelösung mit „Gipswasser“ (gesättigte  $\text{CaSO}_4$ -Lösung). Nach einiger Zeit beweist Ausfallen des weißen  $\text{SrSO}_4$  Strontium. Erscheint augenblicklich eine weiße Fällung, so ist Barium nicht sorgfältig abgetrennt worden. Aber auch Calcium kann stören: Wenn bei Calcium-Gegenwart die Probelösung nicht genügend verdünnt wurde, dann wird durch den Zusatz von Gipswasser das Löslichkeitsprodukt auch von  $\text{CaSO}_4$  überschritten.

## Nachweis von Calcium

### 1. Fällung als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Zu 1 Tropfen der Probelösung wird auf dem Objektträger 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Nach kurzem Erwärmen erscheinen unter dem Mikroskop die typischen Gipsnadeln.

Wenn Strontium zugegen ist, tritt außerdem eine sehr feinkörnige Fällung von  $\text{SrSO}_4$  auf.

Es ist in dieser Gruppe zweckmäßig, die Erdalkalimetalle außer durch die beschriebenen Reaktionen zusätzlich auch spektroskopisch nachzuweisen.

### 2.1.8.6. Magnesium, Alkalimetalle, $\text{NH}_4^+$

Enthält das Zentrifugat der Carbonatfällung  $\text{Li}^+$  (spektroskopisch prüfen), dann muß  $\text{Mg}^{2+}$  abgetrennt werden, anderenfalls kann man  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  nebeneinander nachweisen. Allerdings ist die Prüfung auf die Alkalimetalle im Zentrifugat der  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Gruppe nicht immer zweckmäßig, häufig auch unmöglich. So gelangen z. B. bei der Anfertigung des Euchlorinauszuges  $\text{Na}^+$ -Ionen in die Analyse. Man wird daher meist einen wäßrigen oder schwach schwefelsauren Auszug der Ursubstanz bereiten und den Nachweis von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  darin vornehmen. (Über die Prüfung auf Alkalimetalle, die aus schwerlöslichen Silicaten stammen, s. unter F.2.1.4.4.).

## Nachweis von Magnesium

Die Abtrennung von Magnesium bei Lithiumgegenwart erfolgt als Oxidnitrat bzw. als  $\text{MgO}$ . Dazu dampft man das Zentrifugat der  $[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$ -Fällung zweimal, erst mit 14,5 M  $\text{HNO}_3$  + 12 M HCl, dann nur mit 14,5 M  $\text{HNO}_3$ , zur Trockne ein,

wobei aus dem verbleibenden Rückstand keine Ammoniumsalze und nitrosen Gase mehr entweichen sollen. Schließlich wird der mit einem Glasstab zerkleinerte Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dann dampft man die Lösung auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein, überführt Lösung und Rückstand in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert. Der Rückstand enthält Magnesium, er wird gewaschen und in 5 M HCl gelöst.

Enthält die Analysenmischung kein Lithium, so erübrigt sich die Abtrennung des Magnesiums. Die Ammoniumsalze müssen jedoch auf jeden Fall abgeraucht werden; man führt das auf dem vorgeschlagenen Wege durch, kann aber dann den verbleibenden Rückstand gleich in 5 M HCl lösen.

Der Nachweis von Magnesium wird aus der erhaltenen salzsauren Lösung wie folgt durchgeführt. Nach Zugabe von 1 bis 2 Tropfen 2,5 M  $[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$  und 5 M  $\text{NH}_3$  (Lösung soll schwach alkalisch reagieren) fällt beim Erwärmen im Wasserbad  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  als weißer, feinkristalliner Niederschlag aus. Bei dieser Reaktion treten mitunter Verzögerungen auf, so daß die Fällung manchmal erst nach einiger Zeit erfolgt. Man beobachte unter dem Mikroskop die charakteristischen Kristallformen.

Bei zu schnellem Wachstum der Kristalle werden die typischen Formen gar nicht oder nur sehr unvollkommen ausgebildet. In diesem Fall kann man den Niederschlag noch einmal in möglichst wenig 5 M HCl lösen, 1 Tropfen dieser Lösung auf einen Objektträger aufbringen und letzteren umgekehrt auf ein mit 13 M  $\text{NH}_3$  gefülltes Schälchen legen. Die entstehenden Kristalle weisen dann den typischen Habitus auf.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Lösung des  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ -Niederschlages wie unter F.2.1.8.5. beschrieben mit Magneson zu prüfen.

## Nachweis von Natrium

Zum Nachweis von Natrium und der anderen Alkalimetalle benutzt man entweder das Zentrifugat der Magnesiumfällung (Mg-Oxidnitrat) oder einen wäßrigen Auszug der Ursubstanz.

### 1. Nachweis als $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Auf einem Objektträger vereinigt man 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit 1 Tropfen einer Mg-Uranylacetat-Lösung ( $\text{Mg}(\text{Ac})_2$  und  $\text{UO}_2(\text{Ac})_2$  in Eisessig und Wasser). Es bilden sich ganz schwach gelbliche, durchsichtige, rhomboedrische Kristalle.

### 2. Nachweis als Na—Bi-Doppelsulfat

Ein auf dem Objektträger eingedampfter Tropfen der Probelösung wird mit 1 Tropfen 2,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt, bis  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nebel entweichen. Man versetzt dann mit 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 Tropfen 0,2 N  $\text{Bi}[\text{NO}_3]_3$ . Hierbei darf kein Wismutoxidnitrat ausfallen; geschieht das doch, löst man den Niederschlag in 1 Tropfen 2,5 M  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach langsamem Eintrocknen bei Raumtemperatur entstehen unter dem Mikroskop zu beobachtende säulen- oder stäbchenförmige Kristalle des Doppelsalzes  $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Bilden sich daneben sechseckige, scheibenförmige Kristalle aus, so ist auch Kalium anwesend.  $\text{NH}_4^+$  stört.

## Nachweis von Kalium

### 1. Nachweis als $K_2SO_4 \cdot Bi_2[SO_4]_3 \cdot 2 H_2O$

Ausführung dieser Reaktion s. unter Natrium.

### 2. Fällung als Hexanitrocobaltat

Das Auftreten einer gelben Fällung beim Versetzen der Probelösung (vorher mit 5 M HAc schwach ansäuern) mit einer frischen, gesättigten  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ -Lösung beweist  $K^+$ . Bei dem Niederschlag handelt es sich um  $K_n Na_{3-n}[Co(NO_2)_6]$ , wobei  $n \leq 3$ .

Diese Reaktion ist *nicht* als Vorprobe auf  $K^+$  aus einem wäßrigen oder essigsauren Auszug verwendbar, da sehr viele Kationen stören! — An dieser Stelle des Trennungsganges kann nur noch  $NH_4^+$  stören (es entsteht ein ähnlicher Niederschlag). Bei  $NH_4^+$ -Gegenwart wird die Fällung mit der darüber stehenden Lösung, die  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  im Überschuß enthalten soll, im Wasserbad erwärmt. Dabei wird der Komplex zerstört und  $NH_4^+$  gleichzeitig oxydiert. Man kühlt ab und prüft erneut auf  $K^+$ .

### 3. Nachweis mit $HClO_4$

Versetzt man auf dem Objektträger 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen 3 M  $HClO_4$ , so bilden sich (gegebenenfalls nach kurzem Erwärmen) charakteristische, rhombische  $KClO_4$ -Kristalle.

## Nachweis von Lithium

Der spektroskopische Nachweis ist sicher und empfindlich.

## Nachweis von $NH_4^+$

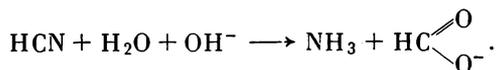
Wegen der häufigen Verwendung von  $NH_4^+$ -Salzen im Verlaufe des Trennungsganges weist man  $NH_4^+$  aus der Ursubstanz nach.

### 1. Geruchsprobe

In einem kleinen Mörser wird wenig Substanz mit einer angefeuchteten NaOH- oder KOH-Pastille verrieben. Die Feststellung des charakteristischen Geruches ist als Nachweis ausreichend.

Darüber hinaus kann man die Substanz in einem Wägegläschen mit einem feuchten Ätznatronplätzchen versetzen. Ein an der Unterseite des Deckels angebrachter feuchter roter Lackmuspapierstreifen färbt sich blau, ein Tropfen NESSLERS Reagens braun.

Man muß beim  $NH_4^+$ -Nachweis beachten, daß durch alkalische Verseifung von HCN  $NH_3$  entstehen kann:



## 2.1.9. Übungsaufgaben zum Trennungsgang

1. Warum wird in der Halbmikroanalyse der Euchlorinauszug statt eines Königswasserauszuges verwandt?
2. Formuliere eine Reaktionsgleichung, die die Wirkungsweise von Euchlorin beschreibt!

3. Welche Reaktion läuft beim Abrauchen von Ammoniumsalzen (z. B. Filtrat der  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Gruppe) mit  $\text{HNO}_3$  ab?  
Formuliere die Reaktionsgleichung! Um welchen Reaktionstyp handelt es sich?
4. Warum darf beim Pyrosulfataufschluß nicht zu hoch erhitzt werden?
5. Warum darf der  $\text{NaOH}$ — $\text{KCN}$ -Auszug nicht mit den übrigen Auszügen ( $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{HCl}$ -, Euchlorinauszug) vereinigt werden?
6. Ein blauer Stoff wird beim Erhitzen im Glühröhrchen farblos, beim Versetzen mit konzentrierter  $\text{HCl}$  grün. Verdünnt man diese Lösung, so färbt sie sich blau. Um welche Verbindung handelt es sich?
7. Ein wasserunlöslicher weißer Stoff löst sich in verdünnter  $\text{NH}_3$ -Lösung. Versetzt man diese Lösung mit  $\text{NaOH}$ , so fällt ein schwarzbrauner Niederschlag aus. Welche Verbindung zeigt diese Reaktionen?
8. Durch welches Reagens wird eine  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung gelb gefärbt?
9. Durch welche Reaktion kann entschieden werden, ob ein Niederschlag aus  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder aus  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  besteht?
10. Je eine Probe von  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{NaCN}$  und  $\text{NaSCN}$  wird mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt. Beschreibe die Reaktionen!
11. Erkläre, warum sich  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in 5 M  $\text{NH}_3$  löst,  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  aber darin unlöslich ist.
12. Warum fallen die Sulfide der  $\text{H}_2\text{S}$ - und der  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ -Gruppe bei verschiedenen  $\text{pH}$ -Werten aus?
13. Erkläre, weshalb man die ausgefällten Sulfide der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe mit schwach salzsaurem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und nicht mit destilliertem Wasser wäscht?
14. Warum erfolgt die Sulfidfällung leichter aus Arsenit- als aus Arsenatlösungen?
15. In der Kupfergruppe wird Blei von Wismut mit 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  getrennt. Erkläre, welche Reaktionen ablaufen,
  - a. wenn die Schwefelsäure nicht verdünnt wird,
  - b. wenn die Schwefelsäure zu stark verdünnt wird!

## 2.2. Andere Trennungsgänge

Im Laufe der Entwicklung der qualitativen Analyse sind viele andere Trennungsgänge ausgearbeitet worden, wohl die meisten von ihnen mit dem Ziel, die Anwendung gasförmigen Schwefelwasserstoffs — oder auch die Fällung von Sulfiden überhaupt — zu vermeiden. Der klassische Trennungsgang nach FRESSENIUS allerdings ist bis heute nicht verdrängt worden.

### 2.2.1. Verfahren ohne Anwendung gasförmigen Schwefelwasserstoffs

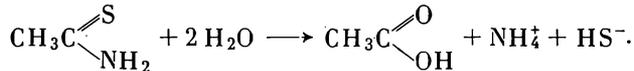
Es handelt sich bei diesen Verfahren um homogene Fällungen (s. G.I.4.4.2.1.1.). Neben der Vermeidung des giftigen Schwefelwasserstoffgases ist ein großer Vorteil dieser Verfahren, daß man gut filtrier- und zentrifugierbare Sulfidniederschläge erhält. Durch die Zugabe fester Sulfide oder anderer Schwefelverbindungen, die in saurer Lösung zu  $\text{HS}^-$  protolysieren bzw. hydrolysieren, kann man außerdem das Fällungsmittel gut dosieren.

Die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Methode nach VORTMANN<sup>1)</sup> nutzt alle Vorteile des klassischen Trennungsganges aus. Durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  werden die Kationen in die alkaliunlöslichen Sulfide, Carbonate und Hydroxide getrennt. In Lösung bleiben die Thio-salzbildner, Aluminium und Beryllium. Die weitere Trennung erfolgt durch Behandeln des Niederschlages und der Lösung mit  $\text{HCl}$ . Nachteilig ist, daß bei unvorsichtigem Ansäuern große Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen.

BELCHER und BURTON<sup>2)</sup> verwenden  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das in der Siedehitze zu  $\text{HS}^-$  protolysiert.

Andere Fällungsmittel sind z. B.  $\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>3)</sup> und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}^4)$ .

Sehr verbreitet ist die Verwendung organischer Schwefelverbindungen wie z. B. Thioacetamid:

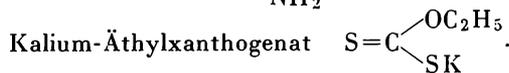
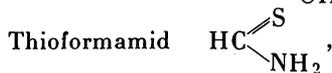
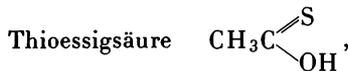


Nach BLOEMENDAL und VEERKAMP<sup>5)</sup> wird das Filtrat der  $\text{HCl}$ -Gruppe mit einem Überschuß einer 2%igen Lösung von Thioacetamid versetzt und etwa fünf Minuten auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Dann wird ein  $\text{pH}$  von 0,5 eingestellt. Nach weiterer Erwärmung fallen die Sulfide aus. Im Filtrat der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe wird der Thioacetamidüberschuß mit Bromwasser und  $\text{HNO}_3$  zerstört. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels werden  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  und  $\text{Cr}$  mit  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt. Man säuert das Filtrat der  $\text{NH}_3$ -Gruppe mit  $\text{HCl}$  an und gibt erneut Thioacetamidlösung hinzu. Es wird fünf Minuten im Wasserbad erwärmt und mit  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt. Nach erneutem Erwärmen fallen die Sulfide von  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Zn}$  aus. Im Filtrat wird nach Zerstörung des Thioacetamids auf Erdalkali- und Alkalimetalle geprüft.

KRIJN<sup>6)</sup> kombiniert zur Trennung der Kationen Thioacetamid (TAA) und Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA). Die Metalle werden in vier Gruppen getrennt:

1. Metalle, die mit TAA im sauren Milieu als Sulfide ausfallen;
2. Metalle, die in Anwesenheit von ÄDTA und  $\text{CaCl}_2$  als Hydroxide ausfallen;
3. Metalle, die in Anwesenheit von ÄDTA und  $\text{CaCl}_2$  im ammoniakalischen Gebiet mit TAA als Sulfide ausfallen;
4. Metalle, die dann noch in Lösung bleiben.

Weitere organische Fällungsmittel sind z. B.



1) VORTMANN, G., Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, 2. Aufl., F. Deuticke, Wien 1919.

2) BELCHER, R., und F. BURTON, *Analyst* 70, 433 (1945).

3) PURGOTTI, A., *Gazz. chim. ital.* 42, II, 58 (1912).

4) CORNOG, I., *J. chem. Educat.* 15, 420 (1938).

5) BLOEMENDAL, H., und Th. A. VEERKAMP, *Chem. Weekbl.* 49, 147 (1953).

6) KRIJN, G. C., *Chem. Weekbl.* 58, 127 (1962).

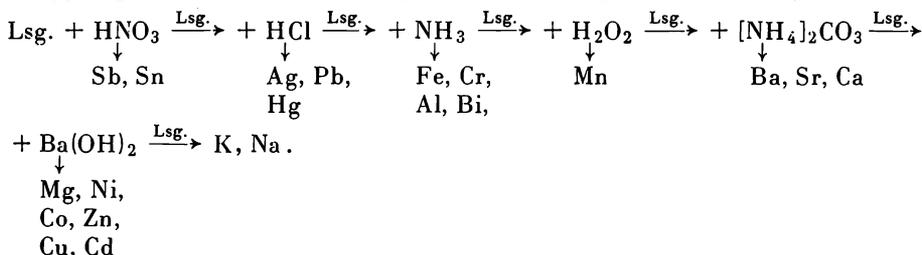
### 2.2.2. Sulfidfreie Trennungsgänge

Aus der großen Zahl der veröffentlichten Systeme seien einige Beispiele angeführt. Einer der ersten Vorschläge stammt von ZETTNOW<sup>1)</sup>. Nach dem Ausfällen und Abtrennen von Silber, Blei und Quecksilber als Chloride und danach der Erdalkalien als Sulfate werden durch Zink in saurer Lösung Cu, Cd, Bi, As, Sb und Sn abgeschieden.

Diese Abscheidung und Trennung der Metalle auf Grund ihrer Stellung in der Spannungsreihe hat SCHOORL<sup>2)</sup> weiterentwickelt. Er verwendet als Reduktionsmittel Aluminium, welches gegenüber Zink den Vorteil hat, daß die Metalle schwammig abgeschieden werden.

Ein ähnliches System (Reduktionsmittel Zink) wird von TANANAJEW<sup>3)</sup> zur Analyse von Legierungen verwandt. Die gefällten Metalle werden in Säure gelöst und durch selektive Reaktionen nachgewiesen.

SACHIJEW<sup>4)</sup> beschreibt ein System, bei dem die Kationen in viele kleine Gruppen getrennt werden. Das folgende Schema zeigt diese Trennung:



Ein ähnlicher Trennungsgang wird von ARRIBAS-JIMENO<sup>5)</sup> angeführt. Die Kationen werden in sechs Gruppen getrennt. Die Vorteile sind schnelleres Arbeiten und bessere Nachweisbarkeit von Molybdän, Wolfram, Vanadin und Uran. Nachteilig ist, daß organische Substanzen vorher entfernt werden müssen und daß einige Trennungen unvollständig sind.

Ein sehr bekanntes sulfidfreies System stammt von WEST, VICK und LE ROSEN<sup>6)</sup>. Es gibt in diesem Trennungsgang fünf Kationengruppen:

1. Chloridgruppe;
2. Basische Benzoatgruppe (Es fallen die drei- und vierwertigen Metalle als Hydroxide);
3. Fluoridgruppe;
4. Gruppe der nichtamphoteren Metalle;
5. Amphotere Metalle;

Diese Gruppentrennungen sind quantitativ.

<sup>1)</sup> ZETTNOW, E., Pogg. Ann. 130, 324 (1867).

<sup>2)</sup> SCHOORL, N., Qualitative Analyse de metalen zonder toepassing van zwafelwaterstof, D. B. Centen, Amsterdam 1941.

<sup>3)</sup> TANANAJEW, N. A. Z. analyt. Chem. 67, 162 (1925); 70, 472 (1927).

<sup>4)</sup> SACHIJEW, J., Qualitative Analyse ohne Schwefelwasserstoff, Sammlung von I. E. ORLOW, Moskau 1934.

<sup>5)</sup> ARRIBAS-JIMENO, S., Inform. Quim. analit. 15, 161 (1961).

<sup>6)</sup> WEST, R., M. M. VICK und LE ROSEN, Qualitative Analysis and Analytical Separations, Macmillan Co., New York 1953.

### 2.2.3. Schnellanalyse nach Charlot

Die Methode von CHARLOT [2] ist ein modernes Analysensystem zur Schnellanalyse von Kationen, bei der die Zahl der Trennungen auf ein Minimum beschränkt wird. An die Stelle der Trennungen treten Identitätsreaktionen, die sehr selektiv sind und nacheinander in einzelnen Proben der Lösung angewandt werden.

Man geht von einer salzsauren Lösung aus. Ag und Hg(I) sind nicht mehr vorhanden;  $F^-$  und  $C_2O_4^{2-}$  müssen abwesend sein. Zur Abscheidung von  $SiO_2$  wird die Lösung zweimal mit HCl zur Trockne eingedampft. Dabei werden störende Säuren zersetzt, so daß die Analysenlösung nur noch  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  und  $BO_3^{3-}$  enthält. Arsen, Antimon und Quecksilber müssen in der ursprünglichen Lösung nachgewiesen werden, da ihre Chloride flüchtig sind. Mit Methylenblau prüft man auf die Anwesenheit von Sn(II) und Fe(II). Falls diese Ionen anwesend sind, werden sie mit Bromwasser oxydiert; überschüssiges Brom wird verkocht.

Um einen Überblick über anwesende Ionen zu erhalten, führt man orientierende Versuche mit Gruppenreagenzien durch:

1. Zugabe von  $NH_3$ , dann  $Na_2S$ :  
Aus der Färbung der Hydroxide und Sulfide erhält man wertvolle Hinweise.
2. Zugabe von Cupferron in 1,5 M HCl:  
Ein Niederschlag entsteht in Anwesenheit von Sn, Zr, Fe, V, Mo, W, Ti und Bi.
3. Zugabe von Benzoinoxim in 4 M HCl:  
Ein Niederschlag entsteht in Anwesenheit von Mo, W und V.
4. Zugabe von  $[NH_4]_2SO_4$ -Lösung in 2 M HCl:  
Ein Niederschlag weist auf Sr und Ba oder auf große Mengen Ca und Pb hin.

Die Ausgangslösung wird mit Hilfe von Einzelreaktionen, die meist auf der Tüpfelplatte oder auf Tüfelpapier ausgeführt werden, auf Kationen untersucht. Störungen der Einzelnachweise werden meist durch Maskierung der betreffenden Ionen umgangen. Als Maskierungsmittel wird ÄDTE verwandt.

Als Ergänzung der Schnellanalyse nach CHARLOT entwickelten HARDT und ECKLE<sup>1)</sup> ein Verfahren der qualitativen Schnellanalyse im Eisessigsystem.

Als Lösungsmittel werden reine wasserfreie Essigsäure, Essigsäure mit einem maximalen Wassergehalt von 20% oder Essigsäure mit Essigsäureanhydrid bis 10% verwandt.

Zunächst wird eine wäßrige salzsaure Lösung angefertigt. Dabei können  $AgCl$  und  $PbCl_2$  ausfallen. Das Filtrat wird mit  $NH_4Cl$  versetzt und zur Trockne eingedampft. Hierauf versetzt man den Eindampfrückstand mit einem Gemisch von Eisessig und Acetylchlorid im Verhältnis 1:1 und kocht etwa 15 Minuten lang. Es gehen nicht in Lösung:  $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $[NH_4]_2[SnCl_6]$ ,  $CdCl_2$ ,  $TiCl_4$  und das als mehrkerniger Acetatokomplex vorliegende Aluminium. Die Bestandteile dieses Rückstandes werden ohne weitere Trennung durch selektive Reaktionen auf der Tüpfelplatte identifiziert. Zur essigsäuren Lösung werden Magnesiumspäne gegeben. Es fallen als Metalle aus: Hg, As, Sb und Bi. Sie werden abzentrifugiert

<sup>1)</sup> HARDT, M. D., und M. ECKLE, Z. analyt. Chem. 197, 160 (1963).

und mit einer  $\text{KBrO}_3$ -Lösung in wenig Eisessig versetzt. In der Lösung liegen die Metalle als Bromokomplexe vor. Im Zentrifugat befinden sich die durch Magnesium nicht reduzierten Metalle als Chlorokomplexe:  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{AlCl}_6]^{3-}$  und  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ . Diese Ionen werden ebenfalls nebeneinander auf der Tüpfelplatte identifiziert.

Ebenfalls durch selektive Spezialreaktionen (besonders Tüpfelanalyse und Kristallfällungen) werden die Nachweise durchgeführt, die ACKERMANN [1] beschreibt.

## 2.2.4. Qualitativer Analysengang unter Verwendung von Dithizon

Dithizon kann in der Mikro- und in der Makroanalyse als analytisches Gruppenreagens angewandt werden.<sup>1, 2, 3)</sup>

Mit wenigen Reaktionen kann man Aussagen über die An- oder Abwesenheit von Metallgruppen machen und damit eine rasche Orientierung über die Zusammensetzung der Analysenmischung erhalten.

Man stellt sich vier Lösungen der Analysensubstanz her, die dann mit Dithizon ausgeschüttelt werden:

1. In mineral-saurer Lösung können mit Dithizon Pd, Au, Hg, Ag und Cu ausgeschüttelt werden.
2. In essigsaurer Lösung: Pd, Zn, Co, Ni; sowie Cd und Sn, wenn sie in relativ großen Mengen vorliegen.
3. In alkalischer Lösung: Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Co, Ni und Cd.
4. In cyanidhaltiger Lösung schließlich können ausgeschüttelt werden: Pb, Bi, Tl und Sn.

Zur Durchführung der Gruppenreaktionen werden im Scheidetrichter einige ml der entsprechend vorbereiteten (pH-Wert, Maskierungsmittel usw.) Untersuchungslösung vorgelegt und mit Reagenzlösung geschüttelt.

Der negative Ausfall einer Gruppenreaktion zeigt sofort die Abwesenheit der zu dieser Gruppe gehörenden Metallionen an. Tritt eine Farbänderung der Dithizonlösung ein, kann man meist schon aus der Farbe des Extraktes bzw. der entstehenden Flocken auf das Vorhandensein eines bestimmten Metalls schließen.

Zur weiteren Identifizierung können zusätzliche Reaktionen mit den gewonnenen organischen Extrakten bzw. der wäßrigen Phase durchgeführt werden. FISCHER gibt in seiner Arbeit<sup>4)</sup> Tabellen an, mit deren Hilfe die Ionen der einzelnen Gruppen identifiziert werden können. Außerdem lassen sich die in den einzelnen Gruppenextrakten enthaltenen Metalle mit anderen Mitteln, etwa durch Kristallfällungen, nach Zerlegung oder Zerstörung der Dithizonate nachweisen.

Für Makroanalysen wird die Untersuchungslösung stark mit Wasser verdünnt und gegebenenfalls mit einer stärker konzentrierten Reagenzlösung gearbeitet.

1) FISCHER, H., Z. angew. Chem. 42, 1025 (1925).

2) FISCHER, H., und G. LEOPOLD, Chemiker-Ztg. 64, 231 (1940).

3) IWANTSCHOFF, G., Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1958.

4) FISCHER, H., Angew. Chem. 47, 685 (1934).

### 2.2.5. Präparative Trennungen

Die von MAHR, Allg. [19], eingeführten präparativen Trennungen sind nur auf Übungsanalysen anwendbar. Sie erziehen den Studenten zu sauberem Arbeiten und fördern die Selbständigkeit. Die Einführung dieser Methode ermöglicht ein halbquantitatives Arbeiten.

Der Trennungsgang wird so modifiziert, daß die nachzuweisenden Ionen als Niederschläge anfallen. Die isolierten Niederschläge sind bei der Abgabe der Trennungsaufgabe vorzulegen.

Der Praktikant erhält 6 bis 10 ml Lösung oder 50 bis 100 mg Substanzgemisch mit einer begrenzten Anzahl von Ionen. Es werden nur Ionen einer Gruppe getrennt. Die Vorschriften können selbständig abgeändert werden, wenn sich aus den Gruppenreaktionen die Abwesenheit eines oder mehrerer Ionen ergibt. Die Trennungen werden im Halbmikromaßstab im Zentrifugenglas ausgeführt und benötigen wenig Zeit.

### 2.2.6. Trennungen mit physikalisch-chemischen Methoden

Unter Zuhilfenahme der in Kapitel F.3. beschriebenen physikalisch-chemischen Methoden der qualitativen Analyse sind ebenfalls Trennungsgänge entwickelt worden (s. auch Abschnitt „Ringofenmethode, F.3.2.3.).

#### 2.2.6.1. Papierchromatographie

POLLARD und Mitarbeiter<sup>1)</sup> versuchen, eine Kationenanalyse mit Hilfe der Papierchromatographie durchzuführen. Dazu werden zwei Wege vorgeschlagen:

1. Verwendung einer mobilen Phase, aufeinanderfolgendes Besprühen mit verschiedenen Reagenzien;
2. Identifizierung auf Grund der  $R_f$ -Werte, Verwendung von drei verschiedenen Lösungsmittelsystemen.

Methode 1 hat sich als vorteilhafter erwiesen. Als Laufmittel wird n-Butanol mit 0,5% Benzoylacetone, gesättigt mit 0,1 N HNO<sub>3</sub>, verwendet. Von der Probe werden eine 2 N salzsaure und eine 2 N salpetersaure Lösung hergestellt, die dann chromatographiert werden. Die Auswertung ist sehr kompliziert.

Besser ist es, wenn die Ionen vorher in Gruppen getrennt wurden und jede Gruppe für sich papierchromatographisch untersucht wird. Zum Beispiel beschreiben BURSTALL und Mitarbeiter<sup>2)</sup> die papierchromatographische Trennung folgender Gruppen:

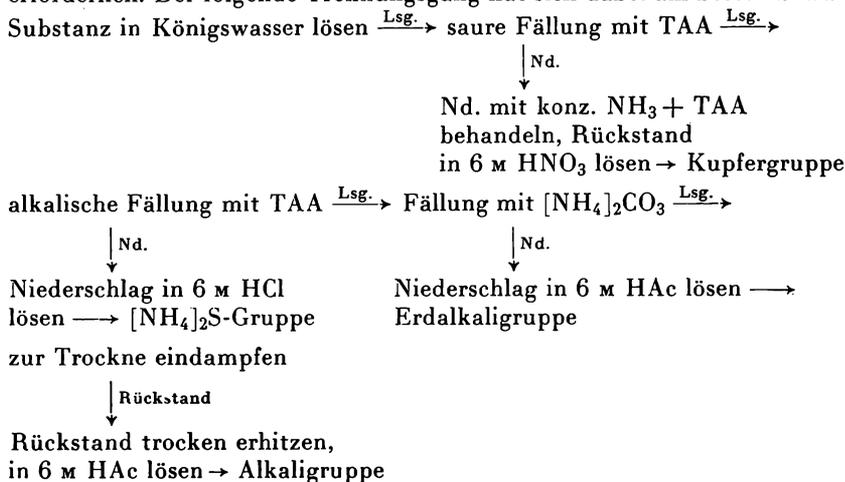
- |                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| a. Pb, Cu, Bi, Cd, Hg;               | e. Li, Na, K;    |
| b. As, Sb, Sn;                       | f. Ca, Sr, Ba;   |
| c. Fe, Al, Cr;                       | g. F, Cl, Br, J. |
| d. Ni, Mn, Co, Zn, Cu, Fe, U, V, Ti; |                  |

<sup>1)</sup> POLLARD, F. M., I. F. W. McOMIE und I. I. M. ELBEIH, J. chem. Soc. [London] 1951, 470.

<sup>2)</sup> BURSTALL, F. M., G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD und R. A. WELLS, J. chem. Soc. [London] 1950, 516.

### 2.2.6.2. Dünnschichtchromatographie

Wie bei der Papierchromatographie, ist auch bei der qualitativen Analyse mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie eine Vortrennung der Ionen in Gruppen erforderlich. Der folgende Trennungsgang hat sich dabei am besten bewährt<sup>1)</sup>:



Die Trennung der Kupfergruppe ist im Kapitel Dünnschichtchromatographie (s. F.3.1.2.) beschrieben.

Weitere Gruppentrennungen, auch von Anionen, führen SEILER und Mitarbeiter an.<sup>2, 3)</sup>

## 2.3. Die Blitzanalyse

Eine bewährte Form der Ausbildung im anorganisch-qualitativen Grundpraktikum ist das Anfertigen einer sog. Blitzanalyse. Darunter wird das Erkennen von fünf oder sechs einfachen Stoffen in einer Stunde verstanden.

Obwohl natürlich der Chemiker in seiner beruflichen Praxis kaum je einmal vor einer solchen Aufgabe stehen dürfte, sollte die Blitzanalyse nicht für eine überholte, wirklichkeitsfremde Form der Ausbildung gehalten werden. Durch die Blitzanalyse können Beobachtungsgabe, sicheres Erkennen chemischer Eigenschaften eines Stoffes, rasches und dabei exaktes Schlußfolgern aus den wahrgenommenen Erscheinungen und nicht zuletzt Stoffkenntnis und handwerkliche Fähigkeiten entwickelt und gefördert werden. Auch modernste physikalische und physikalisch-chemische Methoden machen diese Fähigkeiten des Chemikers nicht überflüssig, vermögen sie nicht zu ersetzen.

Ein allgemeingültiges Schema für die Durchführung einer Blitzanalyse kann man nicht aufstellen.

<sup>1)</sup> RANDEATH, R., Dünnschichtchromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

<sup>2)</sup> SEILER, H., und W. ROTHWEILER, *Helv. chim. Acta* **44**, 941 (1961).

<sup>3)</sup> SEILER, H., und T. KAFFENBERGER, *Helv. chim. Acta* **44**, 1282 (1961).

Es versteht sich, daß die Arbeit sorgfältig vorbereitet werden muß. Dazu gehört vor allem ein tadelloser Arbeitsplatz mit übersichtlicher und zweckmäßiger Anordnung aller Geräte und Chemikalien. So sollten neben sauberen Reagenz- und Zentrifugengläsern sowie mehreren Tropfpipetten u. a. zwei Brenner, Magnesiastäbchen, Handspektroskop, Zentrifuge, Tüpfelplatte und Glasstäbe, außerdem pH-Papier und ein siedendes Wasserbad vorhanden sein. Es stehen griffbereit saubere Chemikalien der normalen Grundausrüstung, wobei die Gruppenreagenzien besonders wichtig sind. Lösungen wie Schwefelwasserstoff- und Chlorwasser stellt man sich zuvor frisch her.

Bei der Durchführung einer Blitzanalyse wird man sich etwa an folgende Ratsschläge halten.

Zunächst wird sofort mit den Löseversuchen, mit dem Anfertigen der verschiedenen Auszüge begonnen (s. auch F.2.1.3.). Bei einem wasserlöslichen Stoff stellt man gleich den pH-Wert fest. Während der mit dem Lösungsmittel versetzte Stoff nötigenfalls im Wasserbad erwärmt wird (öfter rühren!), führt man die eigentlichen Vorproben durch: Feststellung des Geruchs, der Flammenfärbung, trockenes Erhitzen, Erhitzen mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw.

Am wichtigsten ist in der Blitzanalyse die Durchführung der Gruppenreaktionen (s. F.2.1.5. und F.2.1.7.). Nach sinnvoller, aufeinanderfolgender Anwendung der Gruppenreagenzien kann der unbekannte Stoff meist in kurzer Zeit identifiziert werden.

Im übrigen entspricht natürlich die Untersuchung weitgehend dem Trennungsgang in der normalen Analyse, weshalb auf weitere Einzelheiten verzichtet werden soll. Selbstverständliche Besonderheiten ergeben sich daraus, daß man es in der Blitzanalyse mit reinen, einfachen Stoffen zu tun hat. Die Lösungen sind daher konzentrierter. Störungen fallen weg usw.

## **F.3. Physikalisch-chemische Methoden in der qualitativen Analyse**

### **3.1. Chromatographische Methoden**

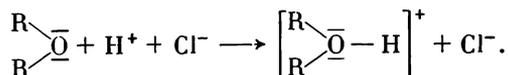
Unter den in der Analytik der letzten Jahre in zunehmendem Maße eingeführten Verteilungsverfahren sind die chromatographischen Methoden ein wichtiger Teil. Die Papier- und Dünnschichtchromatographie haben gegenüber der Säulenchromatographie in der qualitativen Analyse den Vorrang. Wenn auch das Hauptanwendungsgebiet der Chromatographie die organische Chemie ist, so sind bei der Chromatographie anorganischer Ionen ebenfalls Erfolge erzielt worden, wie die ständig zunehmende Zahl von Veröffentlichungen beweist.

#### **3.1.1. Papierchromatographie [3, 5]**

Theorie und Prinzipien der Arbeitstechnik sind in Kapitel G.I.4.6. beschrieben.

Die ersten Arbeiten über die Trennung anorganischer Substanzen an unimprägniertem Papier mit Laufmitteln, die organische Lösungsmittel enthalten, erschienen 1948 bis 1949.

Die Chromatographie anorganischer Substanzen erfolgt überwiegend nach dem Verteilungsprinzip. Die anorganischen Ionen müssen sich demnach im organischen Lösungsmittel teilweise lösen, da sonst keine Verteilung zwischen wäßriger und organischer Phase eintreten kann. Die Lösungsmittelsysteme müssen deshalb besondere Eigenschaften besitzen, um dieser Forderung zu genügen. Es wird die Bildung von Oxoniumsalzen in saurer Lösung angestrebt:



Dazu muß das Lösungsmittel eine Kohlenstoff-Sauerstoffbindung enthalten.

Am günstigsten ist die C=O-Gruppe ohne lange Kohlenstoffkette (Ketone, Aldehyde). Weiterhin ist eine hohe Acidität erforderlich. Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von komplexen Salzen mit organischen Reagenzien, die teilweise in der organischen Phase löslich sind. Man kann auch Lösungsmittel anwenden, die mit den anorganischen Ionen direkt Komplexe bilden, wie z. B. Pyridin und Collidin.

Selbstverständlich nutzt man auch die bekannte Löslichkeit von Metallhalogeniden, wie  $\text{FeCl}_3$ , in einer Äther-Salzsäuremischung (vgl. F.3.3.) aus.

Die Analysenlösung wird wie bei der normalen qualitativen Analyse vorbereitet. Es soll auch hier eine Lösung der Chloride vorliegen. Phosphate, Borate und Oxalate werden mit dem Ionenaustauscher entfernt.

### 3.1.1.1. Nachweis der getrennten Substanzen

In den meisten Fällen verwendet man die bekannten organischen und anorganischen Reagenzien. Die Reagenzien sollen den Charakter von Gruppenreagenzien haben; spezifische Reagenzien sind problematisch. Für die Chromatographie unbekannter Gemische sind Universalreagenzien bzw. deren Kombinationen vorteilhaft, weil sie eine schnelle Orientierung über die Zahl der Kationen ermöglichen. In Verbindung mit dem  $R_f$ -Wert ist eine schnelle Identifizierung möglich. Einige Reagenzien bilden mit Kationen Flecken, die im UV-Licht fluoreszieren oder die die Fluoreszenz löschen. Die Empfindlichkeit dieser Reagenzien ist meist größer als die der normalen Reagenzien. Als allgemeine Reagenzien sind im Gebrauch:

- 8-Oxychinolin als 0,5%ige Lösung in 60%igem Alkohol,
- eine gesättigte alkoholische Alizarin-Lösung oder
- eine 0,5%ige Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in 96%igem Alkohol.

Es sind Reagenzien bekannt, die nur mit bestimmten Kationengruppen Färbungen auf dem Papier geben. Hierzu gehört Dithizon als 0,05%ige Lösung in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CHCl}_3$ . Die Selektivität kann durch vorangegangenes Besprühen mit KCN-Lösung erhöht werden (*warum?*). Für den Nachweis der Alkalimetalle wird eine 0,1%ige wäßrige Violursäurelösung empfohlen. Daneben existieren noch eine große Zahl von Reagenzien, teils spezifisch, teils selektiv. Umfassende Übersichten sind in der Spezialliteratur vorhanden.

### 3.1.1.2. Beispiele für papierchromatographische Trennungen in der qualitativen anorganischen Analyse

Die zu diesem Gebiet erschienene Zahl der Arbeiten ist sehr groß und wächst ständig. Wir führen einige typische Beispiele an:

#### Papierchromatographischer Nachweis der Alkali- und Erdalkalimetalle<sup>1)</sup>

Wenn man ein Stoffgemisch chromatographisch analysiert, müssen die getrennten Bestandteile identifiziert werden. Das kann durch die Wanderungsgeschwindigkeit und durch Farbreaktionen mit bestimmten Reagenzien geschehen. Die Wanderungsgeschwindigkeit muß von den anderen Ionen so weit abweichen, daß keine Überschneidungen vorkommen können, wobei der  $R_f$ -Wert nicht unbedingt konstant bleiben muß. Entscheidend ist die chromatographische Reihenfolge.

Für die Trennung der Alkalien und Erdalkalien benötigt man eine 10%ige Lösung in 2 molarer HCl, die frei von anderen Gruppenelementen ist. Als Papier verwendet man FN 11 vom VEB Spezialpapierwerk Niederschlag in Bogen von 25 mal 30 cm. Die Startlinie ist 2,5 cm vom unteren Rand entfernt. Der Abstand der Startflecke beträgt 3 cm. Als Lösungsmittel wird eine Mischung von 80 ml Methanol mit 10 ml Wasser und 10 ml 12,5 M HCl verwendet. Die Laufzeit beträgt bei 20 °C etwa drei Stunden, das Laufmittel wandert etwa 20 cm.

Auf den ersten Startpunkt kommt als Leitsubstanz eine 1%ige Lösung von KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die nächsten beiden Punkte werden mit der Probelösung und der 1:10 verdünnten Probelösung versetzt. Der nächste Punkt erhält eine weitere Leitsubstanz von NaCl und LiCl, anschließend folgen wieder zwei Proben. Dann folgt die Erdalkalimischlösung, 0,2%ig, an den betreffenden Ionen. Die letzten beiden Punkte werden wieder mit Probelösungen besetzt.

Das Papier wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur getrocknet und der zu einem Zylinder gerollte Bogen in das Entwicklergefäß eingesetzt. Nachdem das Laufmittel etwa 20 cm gelaufen ist, trocknet man den Bogen an der Luft (Fön), bis kein stechender Geruch mehr wahrnehmbar ist. Der Bogen wird in drei Teile zerschnitten. Den Teil mit Kalium und  $\text{NH}_4^+$  als Leitsubstanzen zieht man durch eine 10%ige wäßrige Natriumhexanitrocobaltlösung. Nach leichtem Antrocknen wäscht man das überschüssige Reagens mit Wasser aus. Es erscheinen dann die gelben Flecke von Kalium und  $\text{NH}_4^+$  ( $R_f$ -Wert von  $\text{NH}_4^+$  0,43).

Das Teilstück mit Natrium und Lithium besprüht man mit einer gesättigten Lösung von Zinkuranylacetat in 5%iger Essigsäure. Unter dem UV-Licht erscheinen grün fluoreszierende Flecke, die man mit den Leitflecken vergleicht ( $R_f$ -Wert von Li 0,74,  $R_f$  von Na 0,31).

Der letzte Teil des Chromatogramms wird mit einer 1%igen alkoholischen Oxychinolinlösung besprüht und getrocknet. Anschließend besprüht man kräftig mit konzentriertem Ammoniak und bringt das feuchte Papier sofort unter die UV-Lampe. Barium und Strontium fluoreszieren türkisfarben, Calcium und Magnesium gelbgrün und Beryllium gelb.

In der Tabelle F.11. sind die  $R_f$ -Werte der Alkali- und Erdalkalimetalle angegeben.

<sup>1)</sup> SOMMER, G., Z. analyt. Chem. 151, 336 (1956).

Tabelle F.11.  
 $R_f$ -Werte der Alkali- und Erdalkalimetalle

Metall	$R_f$ -Wert
Ca	0,47
Sr	0,26
Ba	0,11
Li	0,74
Na	0,31
K	0,12
Rb	0,12
Cs	0,12

### Qualitative papierchromatographische Schnellanalyse von Stählen

Zur qualitativen papierchromatographischen Stahlanalyse geben ACKERMANN und SCHLOSSER<sup>1)</sup> eine Arbeitsvorschrift an.

Als Legierungselemente werden Al, Cr, Ni, V, Mn, Ti, Cu, Co und Mo berücksichtigt. Als Laufmittel wurde eine Mischung von 25 Vol.-% HCl (1,19) + 30 Vol.-% n-Butanol + 45 Vol.-% Essigsäureäthylester als zweckmäßig gefunden. Eisen läuft mit der Front, stört also nicht. Die Legierungselemente haben folgende  $R_f$ -Werte:

Al	Cr	Ni	V	Mn	Ti	Cu	Co	Mo	Fe
0,0	0,07	0,07	0,2	0,25	0,35	0,55	0,6	0,85	1,0

Zum vollständigen Nachweis sind zwei Chromatogramme erforderlich. Im ersten Chromatogramm wird Chrom nach Oxydation mit Hypobromit als gelbes Chromat nachgewiesen. Mn, Ni, Cu und Co lassen sich mit Salicylaldoxim und Rubeanwasserstoff nachweisen.

Das zweite Chromatogramm wird geteilt. Im oberen Teil wird Molybdän mit KSCN und SnCl<sub>2</sub> nachgewiesen. Beim Besprühen des restlichen Teils mit einem Gemisch von Alizarin S und Chromotropsäure werden Titan, Vanadin und Aluminium erkannt.

#### Arbeitsvorschrift:

Der Stahl wird in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit soviel 12 N HCl aufgenommen, daß eine 10%ige Lösung entsteht. Je 5 µl davon trägt man auf zwei Chromatographierstreifen (WF 11, FN 11) von je 22 cm Länge auf und chromatographiert aufsteigend mit dem angegebenen Laufmittel. Nach beendeter Trennung (drei Stunden) trocknet man den Streifen, bis kein HCl-Geruch mehr wahrnehmbar ist.

Streifen 1 besprüht man mit 2 N NaOH und hängt ihn in einen Zylinder mit Bromdampf. Nach dem Trocknen wird er mit einer Lösung von 1 g Rubeanwasser-

<sup>1)</sup> ACKERMANN, G., und G. SCHLOSSER, Z. Chem. 3, 471 (1963).

stoff und 0,5 g Salicylaldoxim in 100 ml Äthanol besprüht und Ammoniakdämpfen ausgesetzt.

Streifen 2 wird 1 cm unter der Front zerschnitten. Der Kopf wird mit einer Lösung von 2,5 g  $\text{SnCl}_2$  und 5 g  $\text{KSCN}$  in 100 ml  $\text{HCl}$  1:1 besprüht. Den unteren Teil des Chromatogramms besprüht man mit einer Lösung von 0,1 g Alizarin S und 1 g Chromotropsäure in 100 ml 50%igem Äthanol und behandelt mit  $\text{HCl}$ -Dampf. Tabelle F.12. zeigt die entstehenden Färbungen.

Tabelle F.12.

Papierchromatographische Stahlanalyse, Nachweis der getrennten Bestandteile

Element	$R_f$ -Wert	Streifen 1	Streifen 2	
			oberer Teil	unterer Teil
Mo	0,85	—	rot	—
Co	0,6	braun	—	—
Cu	0,55	oliv	—	—
Ti	0,35	—	—	rot
Mn	0,25	braun	—	—
V	0,2	—	—	orange
Ni	0,07	blauviolett	—	—
Cr	0,07	gelb	—	—
Al	0,0	—	—	rosa

### 3.1.2. Dünnschichtchromatographie

Die in den letzten Jahren entwickelte Dünnschichtchromatographie stellt eine wesentliche Bereicherung der analytischen Methodik dar. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt wie das der Papierchromatographie auf organisch-chemischem und biochemischen Gebieten.

Jedoch sind auch auf dem Gebiet der Trennung anorganischer Ionen Erfolge erzielt worden. Gegenüber der Papierchromatographie besitzt die Dünnschichtchromatographie teilweise große Vorteile. Die wichtigsten Vorteile sind die ausgezeichnete Trennschärfe, die hohe Empfindlichkeit und die große Schnelligkeit. Trennungen, die auf dem Papier Stunden benötigen, sind bei geeigneter Wahl der Schicht in Minuten beendet. Trotzdem wird auch die Papierchromatographie weiter verwendet werden, da sie, vor allem bei der Trennung hydrophiler Stoffe, zum Teil vorteilhafter ist [9, 12].

#### 3.1.2.1. Die allgemeine Technik der Dünnschichtchromatographie

Auf Glasplatten wird eine 250  $\mu$  dicke Schicht von Adsorbentien (Kieselgur G, Cellulosepulver, Aluminiumoxid) aufgebracht. 1,5 cm vom unteren Plattenrand trägt man mit einer Mikropipette die zu trennenden Lösungen auf. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Platten in eine geeignete Trennkammer gestellt, die etwa  $\frac{1}{2}$  cm hoch mit dem Laufmittel gefüllt ist. Die Atmosphäre der Kammer muß mit Laufmitteldampf gesättigt sein. Das Laufmittel wandert bei der aufsteigenden Chromatographie über den Startfleck weg nach

oben. Es bilden sich Substanzflecke aus, weil die verschiedenen Bestandteile des Gemisches mit unterschiedlicher Geschwindigkeit wandern. Die Trennung erfolgt meist durch Adsorptionsvorgänge.

Nachdem die Laufmittelfront eine geeignete Strecke (meist 10 cm) gewandert ist, wird die Platte aus der Kammer herausgenommen und getrocknet. Die getrennten Substanzen kann man nun mit geeigneten Methoden nachweisen. Als Maß der Wanderungsgeschwindigkeit ist, wie in der Papierchromatographie, der  $R_f$ -Wert festgelegt. Oft sind reproduzierbare Adsorptionsmittel nicht vorhanden, die  $R_f$ -Werte sind dann nur relativ. Sie geben nur Auskunft über die Fleckenverteilung, das sog. Fleckenmuster.

### 3.1.2.2. Geräte und Arbeitstechnik

Man benutzt für einfache Versuche:

- a. mehrere Glasplatten 4 mm dick, 10mal 20 cm oder 5mal 20 cm, sorgfältig gereinigt und fettfrei;
- b. eine eckige Trennkammer aus Glas, mit aufgeschliffenem Deckel zur Aufnahme der Platten. Die Sättigung der Kammer mit Laufmitteldampf wird durch Ausschlagen der Wände mit Filtrierpapier und Benetzen mit Laufmittel erzielt;
- c. Adsorptionsmittel, meist Kieselgel G;
- d. einen Trockenschrank zum Trocknen der Platten;
- e. einen Exsikkator zum Aufbewahren der Platten;
- f. einen Fön;
- g. eine Sprüheinrichtung.

Zur Herstellung der Platten ist die Verwendung eines der handelsüblichen Streichgeräte vorteilhaft. Für Versuche im Praktikum reicht es aus, wenn die Platten seitlich mit Heftpflaster beklebt werden und die Streichmasse mit einem geraden Glasstab ausgestrichen wird. Die Streichmasse stellt man durch Verreiben von 25 g Kieselgel G mit 50 ml Wasser in einem Mörser her. Infolge ihres Gipsgehaltes verfestigt sich die Suspension ziemlich rasch. Sie muß deshalb sofort verstrichen werden. Die Platten läßt man über Nacht an der Luft trocknen. Danach werden sie zur Aktivierung 30 Minuten im Trockenschrank auf 105 °C erhitzt. Sie werden in einem Exsikkator über Blaugel aufbewahrt.

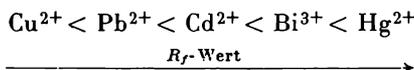
Das zu trennende Gemisch wird wie bei der Papierchromatographie 1,5 bis 2 cm unterhalb des Plattenrandes mit einer Mikropipette auf einer Startlinie aufgetragen. Der Durchmesser der Startflecke muß klein gehalten werden. Die Flecke werden mit dem Fön getrocknet. Die Platte bringt man dann in die mit Laufmitteldampf gesättigte Trennkammer, die 0,5 bis 1 cm mit Laufmittel gefüllt ist. Die Laufstrecke soll etwa 100 mm betragen. Nach dem Erreichen der Grenzlinie werden die Platten sofort aus der Kammer herausgenommen. Nach der Markierung der Laufmittelfront trocknet man die Chromatogramme bei Raumtemperatur im Trockenschrank oder mit dem Fön. Der Nachweis der getrennten Stoffe erfolgt entweder durch die Eigenfarbe, starke UV-Absorption oder durch Nachweisreagenzien, die aufgesprüht werden.

Auf dem fertigen Chromatogramm werden die Flecke mit einem spitzen Bleistift umrandet, die Mittelpunkte markiert und deren Abstände zur Startlinie

gemessen. In der anorganischen Dünnschichtchromatographie ist es im allgemeinen nicht möglich,  $R_f$ -Werte anzugeben, da sich das Verhältnis der Steighöhe der Ionen zur Fließmittelfront mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Sorptionschicht ändert. Es wird deshalb nur die gleichbleibende Reihenfolge der Steighöhe der einzelnen Ionen angegeben. Es ist zweckmäßig, Testproben bekannter Ionen mit aufzutragen und die Probelösungen in verschiedenen Konzentrationen anzuwenden.

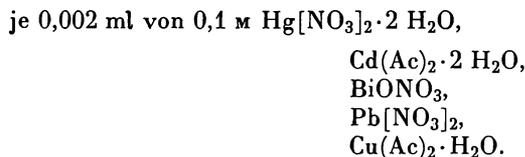
### 3.1.2.3. Beispiel für dünnschichtchromatographische Trennungen in der qualitativen anorganischen Analyse

SEILER<sup>1)</sup> gibt eine Methode zur Trennung der Kupfergruppe an. Zur Trennung der in 6 M  $\text{HNO}_3$  gelösten Sulfide der „Kupfergruppe“ wird ein Gemisch von 100 ml n-Butanol, 20 ml 1,5 N HCl und 0,5 ml Acetylaceton verwendet. Durch das Acetylaceton, das schwache Komplexe bildet, wird die „Schwanzbildung“ vermindert. Die Ionen erscheinen in folgender Reihenfolge:



Die Schicht besteht aus Kieselgel G. Da Kieselgel Eisen enthalten kann, ist in diesem Fall eine Vorreinigung erforderlich. Man stellt die Platte in eine Kammer mit Methanol-HCl-Gemisch 1:1 und läßt dieses Laufmittel durchlaufen. Eisen läuft mit der Lösungsmittelfront und wird so ausgewaschen.

Als Testlösungen trägt man auf:



Der Nachweis der getrennten Ionen geschieht durch Besprühen mit 2%iger KJ-Lösung. Die Platte wird getrocknet, mit  $\text{NH}_3$ -Dampf behandelt und in einen mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefüllten Trog gestellt. Die Farbreaktionen zeigt Tabelle F.13.

Tabelle F.13.  
 Dünnschichtchromatographie der Kupfergruppe,  
 Nachweis der getrennten Ionen

Ion	Besprühen mit KJ-Lösung	Behandeln mit $\text{H}_2\text{S}$
$\text{Hg}^{2+}$	rot	braunschwarz
$\text{Bi}^{3+}$	braungelb	braunschwarz
$\text{Cd}^{2+}$	—	gelb
$\text{Pb}^{2+}$	gelbbraun	braun
$\text{Cu}^{2+}$	braun	dunkelbraun

1) SEILER, H., und M., *Helv. chim. Acta* 43, 1939 (1960).

## 3.2. Mikroanalyse auf Filtrierpapier

### 3.2.1. Tüpfelanalyse

Die Anwendung von organischen Reagenzien in der qualitativen Analyse führte zur Entwicklung einer neuen Methode, der Tüpfelanalyse. Durch die kräftigen Farbeffekte, die die organischen Reagenzien zeigen, kann man die Untersuchung in einem Tropfen der Lösung vornehmen.

Seit 1920 gelang es FEIGL, diese Methodik weiter auszuarbeiten und zu vervollkommen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen faßte FEIGL in dem 1954 erschienenen Standardwerk „Spot Tests“ [4] zusammen. TANANAJEW hat ebenfalls einen bedeutenden Beitrag zur Entwicklung dieses Gebietes geleistet.

Zur Tüpfelanalyse werden quantitative Rundfilter verwendet, da qualitative Filter zu viele Fremdionen enthalten. Am besten sind mittlere oder harte Filter geeignet. Die Probelösung wird mit einem Kapillarrohr dem Vorratsgefäß entnommen. Die Kapillare wird mit der abgerundeten Spitze auf das Filtrierpapier aufgesetzt. Das Papier saugt dann aus der Kapillare die gewünschte Menge Probelösung auf. Auf diese Weise wird auch die Reagenzlösung auf das Papier aufgebracht. Beim Auftropfen der Lösungen können durch Verspritzen unregelmäßige Flecke entstehen. Die Flüssigkeit breitet sich konzentrisch aus, es bilden sich ringförmige Zonen der abgetrennten Komponente. Manchmal kann man mehrere Bestandteile in mehrere Ringe trennen.

Oft findet eine Trennung erst nach Zugabe des Reagens statt. Es können zum Beispiel schwerlösliche Hydroxide ausfallen, die im Zentrum des Fleckes bleiben, während die löslichen Verbindungen zum Rand wandern und dort identifiziert werden können. Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Reaktion ist es vorteilhaft, mit Reagens getränktes Papier zu verwenden.

Zum Beispiel weist man  $\text{Al}^{3+}$  mit einem Papier nach, welches mit einer alkoholischen Alizarinlösung getränkt worden ist. Auf das trockene Papier wird die Probe gebracht, mit Ammoniakdampf behandelt und mit Essigsäure besprüht. Ein roter Fleck beweist Aluminium. Am besten geeignet sind Papiere, die mit unlöslichen Reagenzien imprägniert sind.

Auf Grund von kolloidchemischen Erscheinungen ist es nicht gleichgültig, welche Lösung zuerst auf das Papier aufgebracht wird. Man halte sich auch in diesem Punkt streng an die Arbeitsvorschrift.

Durch geschickte Verbindung von Ausfällen und Lösen ist es in bestimmten Fällen möglich, Trennungen auf dem Papier durchzuführen. Ein Gemisch von  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  wird auf dem Tüpfelpapier mit Ammoniumpolysulfid gefällt und mit einem Überschuß behandelt.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  fällt aus und ist als schwarzer Fleck im Zentrum zu erkennen.  $\text{Sb}^{3+}$  wird als Thioantimonit gelöst, wandert aus dem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Fleck heraus und zerfällt wieder zu orangerotem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Dieses ist als konzentrischer Ring um den schwarzen Fleck sichtbar.

Im qualitativen Halbmikrotrennungsgang können ohne weiteres abgetrennte Ionen mit Tüpfelreaktionen nachgewiesen werden. Als Beispiele seien angeführt:

1. Probe auf W und Mo mit  $\text{KSCN}$  und  $\text{SnCl}_2$ ;
2. Nachweis von  $\text{Sn}^{2+}$  mit Ammoniummolybdatophosphat.

Viele Nachweise können statt auf dem Papier auf der Tüpfelplatte durchgeführt werden. Der Vorteil der Tüpfelplatte ist, daß auch Reaktionen mit stark aggressiven Substanzen ausgeführt werden können, nachteilig ist jedoch, daß mehr Substanz als beim Tüpfeln auf Papier benötigt wird und daß keine Kapillarwirkung vorhanden ist.

### 3.2.2. Elektrographie

Zur qualitativen Analyse von Metallproben oder metallisch leitenden Proben eignet sich eine Methode, die den zu prüfenden Gegenstand praktisch nicht beschädigt. Es handelt sich um die Elektrographie<sup>1)</sup>.

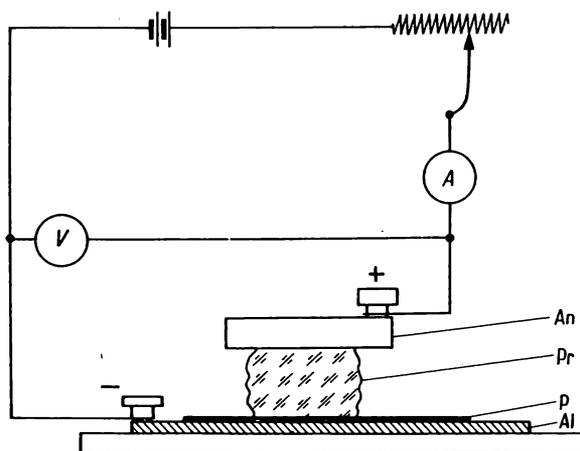


Bild F.30. Einrichtung zur elektrographischen Analyse  
Al Katode aus Aluminiumblech, P Papier, Pr Probe, An Anode

Die metallische Probe wird an einer Stelle blankgeschliffen. Darauf bringt man ein mit Elektrolytlösung ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ) befeuchtetes Filtrierpapier. Ein federnd angeordneter Platin- oder Aluminiumstift wird mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle (Akku, Taschenlampenbatterie) verbunden und auf das feuchte Filtrierpapier gedrückt. Die Probe verbindet man mit dem Pluspol. Die sich anodisch auflösenden Bestandteile wandern in das Filtrierpapier und können dort mit den üblichen Tüpfelmethode nachgewiesen werden. In Bild F.30. wird schematisch die verwendete Apparatur wiedergegeben.

Zur besseren Kontrolle der Stromstärke kann ein Milliampereometer und ein Regelwiderstand in den Stromkreis geschaltet werden.

Man läßt den Strom (etwa 10 bis 50 mA) kurze Zeit fließen. Es genügen meist einige Sekunden. Das gesuchte Element kann dann mit Hilfe des entsprechenden Reagens auf dem Filtrierpapier nachgewiesen werden. Oft ist es vorteilhaft,

<sup>1)</sup> GLAZUNOW, A., Chim. et ind. 21, 425 (1925).

das Papier mit der Lösung des Nachweisreagens zu tränken. Es entsteht dann sofort die für das Element typische Färbung. Falls es sich um organische Reagenzien handelt, muß die Lösung mit Elektrolyten versehen werden.

Wenn man unter konstanten Bedingungen von Zeit und Stromstärke arbeitet, können halbquantitative Aussagen gemacht werden. Dazu stellt man sich Standardpapiere her. Diese Papiere werden mit bekannten Proben geeicht.

Da nur wenige  $\mu\text{g}$  der Metallprobe anodisch aufgelöst werden, bleibt die Oberfläche der Probe im wesentlichen unversehrt. Deshalb eignet sich die Elektrographie gut zur Untersuchung von Kunstgegenständen.

Die Elektrographie erlaubt es festzustellen, wie ein Legierungselement an der Metalloberfläche verteilt ist.

Wie man mit der elektrographischen Methode die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen bestimmen kann, beschreibt FRITZ<sup>1)</sup>.

Als Anwendungsbeispiel sei der Nachweis von Kobalt neben Nickel und Eisen angeführt<sup>2)</sup>:

Das Papier wird mit 25%iger, schwach essigsaurer  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung getränkt und 15 bis 40 s bei 2 bis 4 Volt behandelt. Das Filter wird mit Acetondampf entwickelt. Bei Anwesenheit von Kobalt tritt eine Blaufärbung auf. Anschließend wird das Filtrierpapier mit Diacetyldioximlösung besprüht. Dann wird es mit Ammoniakdampf behandelt. Bei Anwesenheit von Nickel und Eisen entsteht eine Rotfärbung. Die von Eisen herrührende Rotfärbung verschwindet beim Einlegen in konzentrierte Kaliumfluoridlösung. Will man nur Nickel neben viel Eisen nachweisen, wird das Papier von vornherein mit KF-Lösung getränkt.

Auf Grund der einfachen Ausführung und des geringen apparativen Aufwandes wird die Elektrographie in der Metallindustrie zur schnellen Lösung analytischer Probleme angewendet. So wird mit Hilfe dieser Methode die Sortierung und Einordnung unbekannter, legierter Stähle ermöglicht.<sup>3)</sup>

Ferner kann die Zusammensetzung von Kupfer-Nickel-Legierungen und rostfreien Stählen, die eingebaut und schwer zugänglich sind, ermittelt werden. Dazu werden kommerzielle, transportable Geräte verwendet, bei denen die elektrographische Einrichtung in einer handlichen Kapsel untergebracht ist.<sup>4)</sup> Verwendet man statt Filterpapier mit Elektrolyten imprägnierte Gelatineplättchen, entsteht ein „chemischer Abdruck“ der Metalloberfläche. Unter dem Mikroskop kann man nach entsprechender Behandlung mit Reagenzien die Verteilung der Bestandteile auf der Oberfläche feststellen.

### 3.2.3. Die Ringofenmethode

WEISZ veröffentlichte 1954 Arbeiten über eine neue, modifizierte Tüpfeltechnik<sup>5)</sup>. Er erzielt unter Verwendung einfacher Geräte gute Trennungen von  $\mu\text{g}$ -Mengen anorganischer Substanzen.

1) FRITZ, H., Z. analyt. Chem. 78, 418 (1929).

2) WAWRZYCZEK, W., Chem. analit. [Warszawa] 4, 891 (1959).

3) HALL, W. R., und E. SCHOLEY, Metallurgia [Manchester] 54, 97 (1956).

4) MONK, P. R., Analyst 78, 141 (1953).

5) WEISZ, H., Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 140, 376, 785.

*Der Ringofen [14]*

Das wichtigste Gerät ist der Ringofen (Bild F.31.). Er besteht aus einem zylindrischen, elektrisch heizbaren Aluminiumblock, ist etwa 35 mm hoch und 55 mm im Durchmesser. Im Zentrum besitzt er eine Bohrung vom 22 mm Durchmesser. Der Aluminiumblock ist mit einer regelbaren elektrischen Heizung versehen. Die Ofentemperatur wird mit einem Quecksilberthermometer kontrolliert.

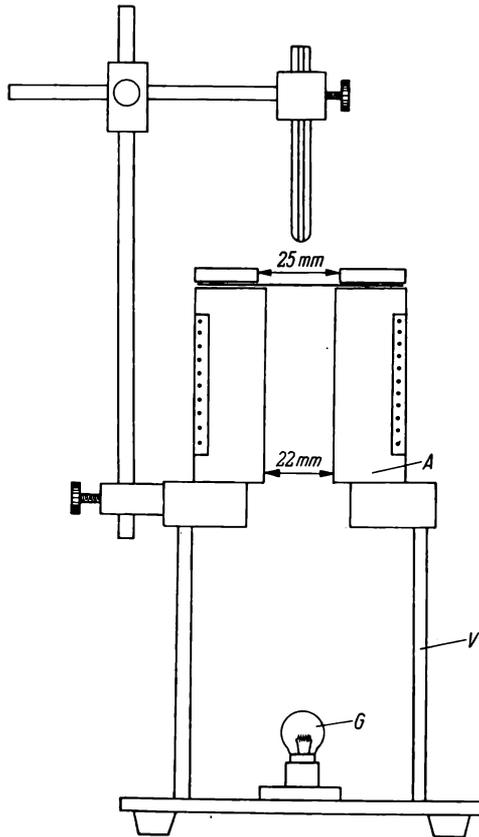


Bild F.31. Ringofen

Der Ofen steht auf einem Stativ *V*. Die Bohrung wird von unten von einer Glühbirne *G* beleuchtet. Über dem Ringofen ist an einer in jeder Richtung drehbaren Halterung eine Kapillarpipette angebracht. Die Pipette wird mittels eines Zentrierungsrings so eingestellt, daß sie senkrecht über dem Mittelpunkt der 22-mm-Bohrung steht. Die Temperatur der Oberfläche des Ringofens wird auf 105 bis 110 °C eingeregelt, wenn mit wäßrigen Lösungen gearbeitet wird.

Der Ringofen kann auch aus Glas hergestellt werden. Eine genaue Beschreibung gibt BALLCZO<sup>1)</sup>.

#### Wirkungsweise des Ringofens

Die Wirkungsweise sei an einem Beispiel erläutert: In das Zentrum eines mittleren quantitativen Filterpapiers bringt man einen Tropfen  $10^{-4}$  M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung. Das Filter wird so auf den  $105^\circ\text{C}$  heißen Ringofen gelegt, daß sich der Tropfenfleck genau unter der Kapillarpipette befindet. Die Kapillarpipette wird durch Berühren der Flüssigkeitsoberfläche mit  $0,05$  N  $\text{HCl}$  vollgesaugt. Indem man die gefüllte Pipette mit Hilfe des Halters auf das Filterpapierzentrum aufsetzt, wird die Salzsäure vom Filterpapier aufgesaugt. Durch die Salzsäure wird der  $\text{FeCl}_3$ -Fleck zum Rand des Filterpapiers gewaschen. Wenn die Flüssigkeit den Rand des heißen Ofens erreicht hat, verdampft das Lösungsmittel. Der Fleck bleibt auf ein Gebiet von 22 mm Durchmesser beschränkt. Die gelöste Komponente ( $\text{FeCl}_3$ ) wird bei genügendem Auswaschen (etwa 10 Pipetten) zum Rande des Flecks transportiert und erscheint dort als schmale Ringzone. Wenn der innere Durchmesser der Pipette genügend klein ist, reguliert sich der Auswaschvorgang selbst, da nur soviel Flüssigkeit aus der Pipette ausströmt, wie das Papier aufsaugt. Der gesamte Auswaschvorgang dauert ein bis zwei Minuten. Das Papier wird vom Ofen genommen, mit einem Fön getrocknet und mit einer 10/igen wäßrigen Lösung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  besprüht. Ein schmaler blauer Ring von 22 mm Durchmesser zeigt, daß alles Eisen vom Zentrum an den Rand gewaschen wurde.

Die Konzentration der Substanz pro Flächeneinheit ist im Ring drei- bis zehnmal größer als in dem Originalfleck. Falls mehrere Ionenarten mit dem Lösungsmittel in den Ring wandern, kann das getrocknete Papier in mehrere Sektoren zerschnitten werden. Da der Ring einen ungefähren Durchmesser von 70 mm hat, können maximal zehn Sektoren herausgeschnitten werden, d. h., zehn verschiedene Ionen können nebeneinander nachgewiesen werden.

Der Ringofen eignet sich auch zur Durchführung von Trennungen. Dazu muß in dem Fleck von einer Komponente ein Niederschlag erzeugt werden. Die lösliche Komponente wird in den Ring gewaschen.

Niederschläge können am besten mit gasförmigen Reagenzien erzeugt werden. WEISZ hat dazu einen Gasentwickler verwendet, der in Bild F.32. gezeigt wird.

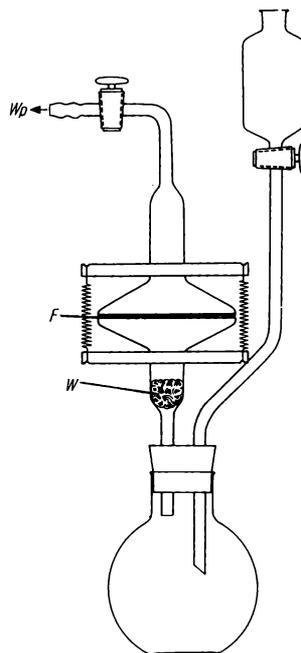
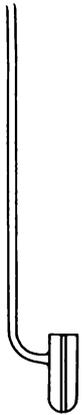


Bild F.32. Gasentwickler zur Ringofenmethode

Wp Anschluß für Wasserstrahlpumpe, F Filterpapier mit Fleck, W Wattsfilter

<sup>1)</sup> BALLCZO, H., Mikrochim. Acta [Wien] 1959, 314.



Die Wirkungsweise geht aus der Zeichnung hervor.  $\text{H}_2\text{S}$  wird aus  $\text{ZnS}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 oder aus  $\text{Al}_2\text{S}_3$  mit Wasser entwickelt.

Zum Auftragen des Probetropfens wird eine spezielle Probekapillarpipette verwendet. Damit kann immer ein gleiches Probenvolumen aufgetragen werden (Bild F.33.).

Die Kapillare wird gefüllt, indem sie auf die Oberfläche der Probelösung gebracht wird. Im allgemeinen soll sie ein Volumen von  $1,5 \mu\text{l}$  haben.

Bild F.33. Kapillarpipette zum Auftragen der Proben

### 3.2.3.1. Beispiel einer analytischen Trennung

Es soll eine Mischung von Kupfer, Eisen und Nickel getrennt werden. Der schwach salzsaure Probetropfen wird in das Zentrum des Rundfilters gebracht. Im Gasentwickler wird das Filter mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt.  $\text{CuS}$  fällt aus. Man bringt das Filter auf den angeheizten Ringofen und wäscht Eisen und Nickel mit  $0,05 \text{ M HCl}$  in den Ring. Nach fünf bis zehn Waschungen ist das Eisen und Nickel im Ring konzentriert.

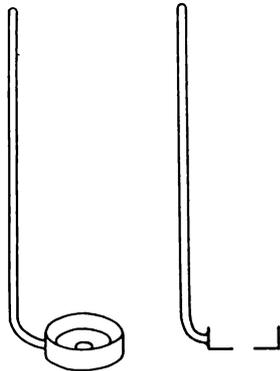


Bild F.34. Halter für ausgestanzte Filterscheibchen

Zwischen dem inneren Fleck aus  $\text{CuS}$  und dem Ring mit Eisen und Nickel befindet sich eine „neutrale Zone“, die frei von Metallionen ist. Mit einem Korkbohrer von 12 mm Durchmesser wird der  $\text{CuS}$ -Fleck ausgestanzt. Das gelochte Filter wird in zwei Sektoren geteilt und auf ihnen Eisen und Nickel mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  bzw. Diacetyldioximlösung identifiziert.

Das ausgestanzte Scheibchen mit dem  $\text{CuS}$ -Fleck bringt man in einen speziellen Halter aus Glas (Bild F.34.). Durch Oxydation mit Bromdämpfen und Besprühen mit  $\alpha$ -Benzoinoxim kann das Kupfer identifiziert werden.

Falls der Niederschlag auf dem ausgestanzten Fleck mehrere Ionen enthält, werden die Niederschläge gelöst und das Filterscheibchen auf die Mitte eines Rundfilters gebracht. Dort wird es mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Die beiden Filter bringt man auf den Ringofen. Mit einem entsprechenden Lösungsmittel kann man die Substanzen in den Ring waschen. Dort werden sie in bekannter Weise identifiziert. Bild F.35. zeigt diesen Vorgang.

Zur Durchführung umfangreicher Trennungen ist es erforderlich, lösliche Verbindungen aus dem Ring in einen zentralen Fleck zu transportieren. Das Lösungsmittel muß dann im Zentrum des Filters verdampfen. Die Einrichtung zeigt Bild F.36. Der Rand des Filters wird in die mit Lösungsmittel gefüllte Glasrinne

gedrückt. Die Flüssigkeit mit den gelösten Ionen wandert in die Mitte des Filters. Da die Mitte heiß ist, verdampft das Lösungsmittel, und die gelösten Bestandteile werden in einem zentralen Fleck konzentriert.

Mit dieser beschriebenen Methodik kann mit  $\mu\text{g}$ -Mengen in kurzer Zeit eine Vollanalyse durchgeführt werden. WEISZ<sup>1)</sup> gibt ein Trennungsschema für 14 Kationen an, bei dem als Probelösung  $1,5 \mu\text{l}$  benötigt werden. Die Trennung dauert weniger als 15 Minuten.

Weitere Trennungen, auch von Anionengemischen, sind der Originalliteratur zu entnehmen [14].

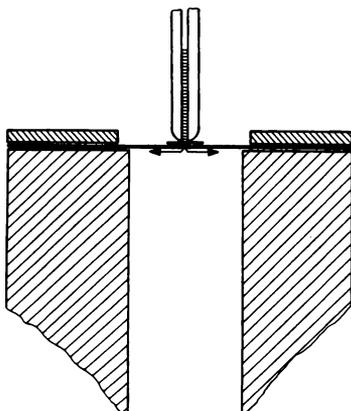


Bild F.35. Auswaschen eines gelösten Niederschlages in den Ring

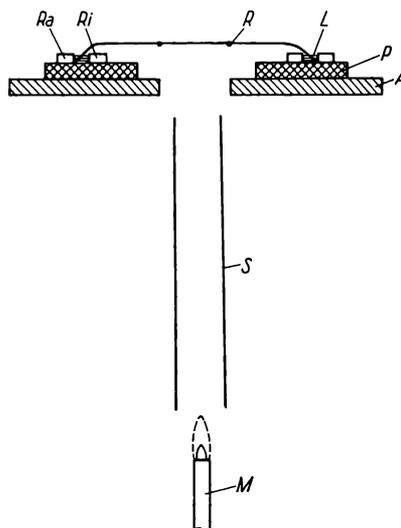


Bild F.36. Waschen einer Substanz aus dem Ring in das Zentrum

*Ri* Glasring, 53 mm äußerer Durchmesser, *Ra* Glasring 55 mm innerer Durchmesser, *R* Ringzone, *L* Lösungsmittel, *P* Glasplatte mit 25-mm-Bohrung, *A* Asbestplatte mit 10-mm-Bohrung, *S* Glasschornstein, 10 mm Durchmesser, 170 mm lang, *M* Mikrobrennerflamme

### 3.2.4. Halbquantitative Analyse mit Hilfe der Ringofentechnik

Da bei der Ringofenmethode alle Parameter (Temperatur, Konzentration) konstant gehalten werden können, ist eine halbquantitative Analyse durch Farbintensitätsvergleich mit einer Standardringskala möglich.

Die Standardskala stellt man her, indem man nacheinander 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen einer Testlösung mit bekanntem Gehalt ( $\sim 0,1 \text{ g/ml}$ ) in den Ring wäscht und unter gleichen Bedingungen entwickelt. Danach kann man mit

1) WEISZ, H., Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 140.

mehreren Tropfen der zu bestimmenden Lösung Ringe herstellen und visuell den Standardringen zuordnen. Durch Vergleich der Tropfenzahl, die die Färbungen ergab, kann man die Konzentration der unbekanntem Lösungen ermitteln. Der Fehler beträgt 10%, manchmal ist er noch kleiner. Eine weitere Vereinfachung ist durch die Einführung der Universalstandardskala möglich.<sup>1)</sup>

Voraussetzung ist, daß das Metallion quantitativ als Sulfid in einer stöchiometrisch definierten Form gefällt werden kann. Die Sulfide müssen quantitativ in Silbersulfid umgewandelt werden können.

Aus bekannten Silberlösungen verschiedener Konzentration wird eine Standard-Silbersulfid-Skala hergestellt. Das zu bestimmende Metall wird in einen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Ring überführt und die Farbintensität mit der Skala verglichen. Mit Hilfe eines Faktors kann dann der Metallwert des zu bestimmenden Ions berechnet werden. In Kombination mit der Elektrographie gestattet die Ringkolorimetrie eine schnelle, halbquantitative Bestimmung metallurgischer Produkte<sup>2)</sup>.

### 3.3. Verteilungsverfahren

In der qualitativen Analyse können Substanzen durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen getrennt und identifiziert werden. Die Verteilung der anorganischen Substanzen geschieht im wesentlichen durch einfaches bzw. mehrfaches Ausschütteln. Deshalb sind große Trennfaktoren erforderlich. Eine Reihe von Systemen erfüllen diese Forderung. Im Halbmikrotrennungsgang sind als Nachweise und Trennungen angeführt:

Nachweis von  $\text{J}^-$  bzw.  $\text{Br}^-$  durch Oxydation und Ausschütteln mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CS}_2$ ;

Nachweis von Cr neben V durch Ausschütteln von  $\text{CrO}_5$  mit Äther;

Co-Nachweis als Kobaltthiocyanat durch Ausschütteln mit Amylalkohol.

In der qualitativen Analyse sind noch an Trennungen bekannt:

Abtrennung des Fe als Chlorokomplex durch Ausschütteln mit salzsaurem Äther;

Spurennachweis von Fe durch Ausäthern des roten  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

Um anorganische Kationen durch Verteilung in einer organischen Phase anzureichern, kommen verschiedene organische Reagenzien in Betracht, deren Komplexe auch zum qualitativen Nachweis verwendet werden.<sup>3)</sup>

Ein wichtiges Reagens ist das Dithizon<sup>4)</sup>.

Durch seine große Empfindlichkeit eignet es sich hervorragend zum Nachweis geringer Mengen von Metallionen.

Die Nachweise werden durch Einstellung der Reaktionsbedingungen oft selektiv.

Als typisches Ausschüttelreagens eignet sich Dithizon gut zur Spurenanalyse [6].

Die Erfassungsgrenze beträgt meist 0,1 bis 0,01  $\mu\text{g}$ , die Grenzkonzentration von  $1: 5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1: 6 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1)</sup> WEISZ, H., M. CELAB und V. ALMAZAN, Mikrochim. Acta [Wien] 1959, 36.

<sup>2)</sup> STEPHEN, W. I., Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1531.

<sup>3)</sup> COLEMAN, C. F., C. A. BLAKE und K. B. BROWN, Talanta 9, 297 (1962).

<sup>4)</sup> FISCHER, H., Z. angew. Chem. 42, 1025 (1925).

Als Reagens verwendet man eine 50 bis 100  $\mu$  molare Lösung in gereinigtem  $\text{CCl}_4$ .

Die Probelösung darf keine Oxydationsmittel enthalten. Die Ausschüttelreaktion führt man in einem Reagenzglas oder einem kleinen Scheidetrichter mit 0,5 ml Lösung durch.

Mit Dithizon sind ausschüttelbar:

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po.

In Tabelle F.14. ist eine Auswahl von Metallen aufgeführt, die unter den angegebenen pH-Werten extrahierbar sind. Dithizon kann als Gruppenreagens verwendet werden. Über einen Analysengang unter Verwendung von Dithizon siehe Abschnitt F.2.2.4.

Tabelle F.14.  
Einzelnachweise mit Dithizon

Metall bzw. Ion	pH-Wert	Farbe der organischen Phase
Ag	4	goldgelb
Hg	< 0	orange gelb
Hg	> 7	violettrot
Pd	4	fahlgrün
Au(III)	4	goldgelb
Cu	4	rotviolett
Cu	9	gelbbraun
Bi(III)	4—10	rotorange
Sn	5—9	rot
Zn	4,5—5	purpurrot
Cd	13	rosarot
Co	5—9	rotviolett
Pb	8—11	karminrot
Tl	> 14	himbeerrot

Als weitere organische Reagenzien werden u. a. verwendet:

a. *8-Oxychinolin* (s. F.1.3.1.1.).

Das Oxin ist weniger selektiv als das Dithizon.

Folgende Metalle bilden ausschüttelbare Verbindungen:

Sc, Ti, V, Zr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Al, Ga, Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf.

b. *Cupferron* (Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins)

Die Verteilungsanalyse hat große Bedeutung bei der Trennung von Elementen mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Zirkonium und Hafnium.

Nähere Einzelheiten siehe G.I.4.5.

# G.I. GRUNDLAGEN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

## G.1. Allgemeines

Das Ziel einer quantitativen Bestimmung besteht darin, die Molmenge eines Stoffes zu ermitteln. Im allgemeinen wird der zu bestimmende Stoff von anderen begleitet, die seine Bestimmung stören. Das erfordert, die störenden Stoffe zu beseitigen oder in eine nicht mehr störende Form zu überführen. Vor der eigentlichen quantitativen Bestimmung ist im allgemeinen eine Reihe von Operationen notwendig, deren richtige Durchführung das Endergebnis oft stärker beeinflusst als die Art der Analyse selbst.

Sehr entscheidend ist das Literaturstudium, das unter Anleitung des Assistenten durchgeführt werden sollte. Nach dem Literaturstudium kann der genaue Arbeitsplan aufgestellt werden. Es müssen die benötigten Chemikalien bereitgestellt und geprüft werden. Der Grundsatz, daß für gute Arbeit gutes „Werkzeug“ Voraussetzung ist, gilt in hohem Maße für die quantitative Analyse. Wichtig ist die Identitäts- und Reinheitsprüfung der verwendeten Chemikalien (Identitätsprüfung: „Ist die gekaufte Oxalsäure tatsächlich  $C_2H_2O_4$  und nicht etwa  $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$  oder gar Natriumoxalat?“; Reinheitsprüfung: „Welche Verunreinigungen enthält die Oxalsäure?“). Sie sollte zur festen Gewohnheit jedes Chemiestudenten werden. Der Einwand, der Zeitaufwand dafür sei zu groß, wird durch die Erfahrung widerlegt. Dafür sprechen mißlungene Analysen, verdorbene Präparate oder gar Explosionen auf Grund irrtümlich verwendeter Chemikalien.

Auf weitere Fehlerquellen sei kurz hingewiesen. Konzentrierte Ammoniak-Lösungen, längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt, enthalten größere Mengen Silicat und Carbonat, was zu groben Fehlern, z. B. bei der Bestimmung des Phosphats als Ammoniummagnesiumphosphathexahydrat oder bei der Abtrennung der Ammonsulfid- von der Erdalkaligruppe, führen kann. Es ist darum zweckmäßig, vor Beginn einer Analyse Ammoniak-Lösung durch Einleiten von Ammoniak in eisgekühltes destilliertes Wasser herzustellen und diese Lösung in Polyäthylenflaschen aufzubewahren. Ähnliche Verunreinigungen wie im Ammoniakwasser sind natürlich bei allen Alkalien zu berücksichtigen. Erwähnenswert ist, daß längere Zeit im Laboratorium gestandene Salpetersäure Chlorid enthalten kann. Es soll ferner darauf geachtet werden, daß die vollständige Formel einer Substanz, die als Reagens verwendet werden soll, bekannt ist. Das ist meist der Fall, wenn noch nicht geöffnete Originalflaschen mit Garantieschein zur Verfügung stehen. Dagegen kann unsachgemäße oder unvollständige Beschriftung von Chemikaliengefäßen, deren Inhalt aus einem größeren Vorrat abgefüllt wurde, leicht zu Fehlern in der analytischen Arbeit führen. Zum Beispiel sind

Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und zum Teil auch noch Trinatriumphosphat beliebte Objekte der Verwechslung. Oft ist es wichtig, den Kristallwassergehalt einer Verbindung zu kennen, da es erst dadurch möglich wird, Reagenzlösungen gewünschter Konzentration herzustellen. In Zweifelsfällen sollten Gehaltsbestimmungen durchgeführt werden. Organische Lösungsmittel, soweit nicht in Originalflaschen mit Garantieschein gekauft, sollten destilliert werden.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß bei manchen Bestimmungen schon der Kohlendioxidgehalt des destillierten Wassers stören kann, z. B. bei Titrationsen gegen Phenolphthalein. Das Auskochen des destillierten Wassers schafft hier Abhilfe.

Das für die Chemikalien Gesagte gilt sinngemäß für die Arbeitsgeräte. Kostspielige Geräte, wie Photometer, Potentiometriapparaturen usw., werden meist sorgfältig gehandhabt. Daß jedoch auch die Bechergläser, Rührer, Wischer, Fritten usw. einer fachgerechten Behandlung bedürfen, wird oft übersehen.

Durch Glasstäbe zerkratzte Bechergläser können das quantitative Ausspülen von Niederschlägen unmöglich machen. Kratzer lassen sich vermeiden, wenn man elektrisch rührt. Der Rührer, ein 3 cm vom unteren Ende um 45° abgebogener Glasstab, kann nach der Fällung beim Filtrieren der Lösung benutzt werden. Natürlich dürfen Bechergläser innen nicht mit Scheuersand gereinigt werden.

Jeder Student sollte sich neben einer großen 1-l-Spritzflasche zwei bis drei kleine Spritzflaschen von etwa 100 ml herstellen. Das Auswaschen und Überspülen von Niederschlägen ist mit diesen kleinen Spritzflaschen bequemer und genauer möglich als mit der großen. Außerdem erlauben sie, mit verdünnten Salzlösungen, warmem Wasser, verdünntem Ammoniak oder ähnlichem zu waschen, was mit nur einer großen Spritzflasche umständlich wäre.

Nachdem die benötigten Chemikalien und Geräte bereitstehen, kann mit Testanalysen begonnen werden. Das heißt, bevor man erstmalig den unbekanntem Gehalt einer Substanz in der zu analysierenden Probe ermittelt, wird eine Bestimmung dieser Substanz an einer Verbindung durchgeführt, in der sie in bekannter und definierter Menge enthalten ist.

*Beispiel:* Der Student soll gravimetrisch den Chloridgehalt einer Kochsalzlösung bestimmen. Die Testanalyse besteht in diesem Fall darin, daß eine ungerade Zahl gravimetrischer Chloridbestimmungen (meist 3) in Lösungen mit genau eingewogenen Mengen von formelreinem Natriumchlorid durchgeführt wird. Die Übereinstimmung der Testanalysergebnisse untereinander („Reproduzierbarkeit“) und mit den theoretisch berechneten Werten („Genauigkeit“) zeigen dem Studenten, inwieweit er die Methode beherrscht. Testanalysen werden im bisherigen Unterrichtsbetrieb im allgemeinen nicht durchgeführt. Sie sind jedoch sehr wichtig, da sie dem in der Forschung üblichen Arbeitsstil entsprechen. Durch Testanalysen lernt der Student den Einfluß der verschiedenen Fehlerquellen auf das Endergebnis kennen. Erst hier wählt er die geeignete Arbeitsmethode. Es ist wissenschaftlicher, eine geringere Anzahl quantitativer Bestimmungen, diese aber durchweg mit Testanalysen, als eine große Zahl Bestimmungen ohne Testanalysen anfertigen zu lassen. Diese sollten solange wiederholt werden, bis die Ergebnisse einer Serie innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Stehen keine formelreinen Substanzen zur Verfügung, ist mit Hilfe einer zuverlässigen Analysenmethode der Gehalt der zu verwendenden Testsubstanz zu bestimmen.

Die Testanalysen sollten unter weitgehend gleichen Bedingungen (Konzentration, störende Ionen, Fällungstemperatur usw.) wie die nachfolgende Bestimmung angefertigt werden.

Manchmal können konstant oder variierend abweichende Testanalysergebnisse die Verwendung einer anderen Analysenmethode empfehlen.

Es ist natürlich nicht sinnvoll, komplexere Analysen, z. B. von Legierungen oder Gesteinen, an einem künstlichen Gemisch vollständig durchzutesten. Jedoch sollten gerade hier die wesentlichen Trennungen, Isolierungen und Bestimmungen überprüft werden.

Der Student sollte von Beginn der Laboratoriumsarbeit an, gleichlaufend mit den experimentellen Arbeiten, ein übersichtliches Protokoll führen. Es sollte so beschaffen sein, daß es einen Fremden befähigt, ohne allzugroße Anlaufschwierigkeiten die Arbeit fortzusetzen. Es muß nicht nur genau enthalten, was, sondern auch, warum es getan wurde und welche Ergebnisse die Arbeit hatte. Alle Beobachtungen sind exakt mit Datum und Uhrzeit zu notieren.

Es sollte zum Prinzip werden, daß jedes Analysenprotokoll mit einer Fehlerabschätzung oder sogar Fehlerrechnung abgeschlossen wird, um dadurch den Studenten zu befähigen, kritisch seine Resultate einzuschätzen und diese kritische Einschätzung auch quantitativ auszudrücken.

## G.2. Die Analysenwaage und die Wägung

Der wichtigste Teil der Analysenwaage ist der zweiseitige Hebel. Er wird vorerst zur Vereinfachung als starr angenommen und ist um eine waagerechte Achse drehbar angeordnet. An einen Hebelarm greift die Schwerkraft des zu wägenden Körpers an. Das hierbei wirksame Drehmoment muß durch ein entgegengesetzt gleich großes aufgehoben werden. Möglichkeiten, das zu erreichen, sind:

1. eine gleich große Masse am gleich langen anderen Hebelarm;
2. bei Ungleichheit der Massen Veränderung der Länge eines Hebelarms (Laufgewichtswaage; bei der Analysenwaage Wägung mit Reiterchen);
3. ein tiefliegender Schwerpunkt des Hebels.

Bei der Auslenkung entsteht ein dem Sinus des Ausschlagwinkels proportionales Drehmoment, das entgegengerichtet ist (Neigungswaage, Briefwaage).

Alle drei Prinzipien finden bei der Analysenwaage nebeneinander Anwendung.

Die vollständige Kompensation der unbekanntten Masse durch Massennormale (Gewichtsstücke) bekannter Größe ist zu zeitraubend und würde außerdem einen Satz Massennormale bis hinunter zu 0,1-mg-Stücken oder gar kleiner erfordern. Deshalb wird nur so weit durch Auflage von Massennormalen abgeglichen (Prinzip 1), wie der Massensatz reicht. Weiter wird durch Verschiebung des Reiterchens (meist 10 mg) auf einer Skala auf dem Waagebalken kompensiert (Prinzip 2), bis sich der Zeiger im Bereich der Skala befindet. Schließlich kann aus dem verbleibenden Ausschlag des Zeigers aus der Nullage (Prinzip 3), wenn die Empfindlichkeit bekannt ist, die Differenzmasse errechnet und zugezählt bzw. abgezogen werden.

Unter der Empfindlichkeit der Analysenwaage versteht man den Ausschlag  $\Delta$  des Zeigers in Skalenteilen (Skt), der durch eine Massendifferenz von 1 mg bewirkt wird:

$$E = \frac{\Delta(\text{Skt})}{m(\text{mg})} . \tag{1}$$

Die Empfindlichkeit der Waage ist etwas von der Belastung abhängig. Die Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander zeigt gewöhnlich den in Bild G.1. dargestellten Verlauf.

Bei genauen Wägungen müssen also in Abhängigkeit von der Belastung unterschiedliche Empfindlichkeiten berücksichtigt werden.

Um die Gründe dieses Zusammenhangs zu erkennen, gehen wir von einer schematischen Zeichnung aus, in der die mit der Belastung erfolgende geringe Durchbiegung des Waagebalkens stark übertrieben dargestellt ist (Bild G.2.).

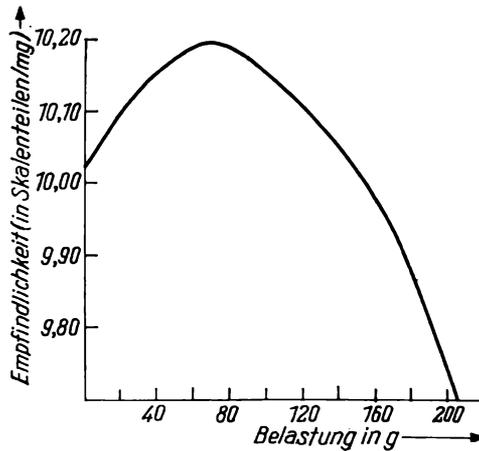


Bild G.1. Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer Waage von der Belastung

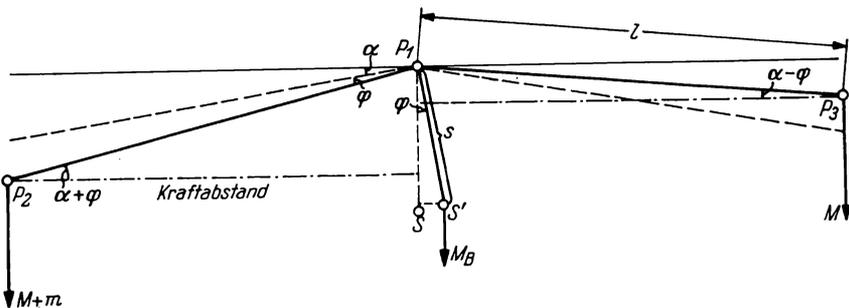


Bild G.2. Zur Durchbiegung des Waagebalkens

$P_1, P_2, P_3$  Drehpunkte (Lager),  $M + m$  zu bestimmende unbekannte Masse,  $M$  Masse der aufgelegten Massennormale (Wägestücke), Auslenkungswinkel, hervorgerufen durch die Überbelastung  $m$ , Winkel, um den der Waagebalken durch die Belastung durchgebogen wird,  $S$  Lage des Massenschwerpunkts des Waagebalkens vor der Auslenkung,  $S'$  Lage des Massenschwerpunkts des Waagebalkens nach der Auslenkung um den Winkel  $\varphi$ ,  $s$  Abstand des Massenschwerpunkts des Waagebalkens vom Drehpunkt  $P_1$ ,  $l$  Länge der Hebelarme,  $M_B$  Masse des Waagebalkens

Im Gleichgewicht muß die Summe der Drehmomente Null sein. Da das Drehmoment als Produkt aus Kraft und Abstand der Wirkungslinie der Kraft vom Drehpunkt definiert ist und dieser Abstand ( $A$ ) sich auf der linken Seite als

$$A = l \cdot \cos(\alpha + \varphi)$$

bestimmt, tritt dort das Drehmoment ( $\theta$ )

$$\theta_l = b \cdot l \cdot (M + m) \cos(\alpha + \varphi) \quad (2)$$

auf ( $b \cong$  Erdbeschleunigung). Auf der rechten Seite sind zwei Drehmomente wirksam

$$\theta_{r_1} = b \cdot l \cdot M \cdot \cos(\alpha - \varphi) \quad (3)$$

und

$$\theta_{r_2} = b \cdot s \cdot M_B \cdot \sin \varphi. \quad (4)$$

(3) ergibt sich analog zu (2). (4) erklärt sich dadurch, daß man sich im Punkte  $S'$  die Masse  $M_B$  des Waagebalkens vereinigt denken kann. Die Kraft ist dann  $b \cdot M_B$  und der Abstand  $s \cdot \sin \varphi$ .

Denkt man an die Gleichgewichtsbedingung, dann folgt:

$$b \cdot l \cdot (M + m) \cdot \cos(\alpha + \varphi) - b \cdot l \cdot M \cdot \cos(\alpha - \varphi) - b \cdot s \cdot M_B \sin \varphi = 0.$$

Anwendung des Additionstheorems ( $\cos(\varphi \pm \alpha) = \cos \varphi \cdot \cos \alpha \mp \sin \varphi \cdot \sin \alpha$ ), dividieren durch  $b$  und durch  $\sin \varphi$  liefert nach Umstellen

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{l \cdot m \cdot \cos \alpha}{M_B \cdot s + l \cdot (2M + m) \sin \alpha}. \quad (5)$$

Da aber  $\operatorname{tg} \varphi$  dem Zeigerausschlag  $\Delta$  (Skt) proportional ist:  $f \cdot \operatorname{tg} \varphi = \Delta$  Skt ( $f =$  Proportionalitätsfaktor), folgt aus (1)

$$E = f \frac{l \cdot \cos \alpha}{M_B \cdot s + l \cdot (2M + m) \sin \alpha} \quad (6)$$

als Ausdruck für die Empfindlichkeit der Waage in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen sie beeinflussenden Größen.

Hieraus läßt sich erkennen: Die Empfindlichkeit ist um so größer,

1. je kleiner  $M_B$  und  $s$  sind,
2. je kleiner  $\alpha$  ist,
3. je kleiner die Belastung des Waagebalkens  $2M + m$  ist.

Nur für den nicht zu verwirklichenden Idealfall, daß der Durchbiegungswinkel  $\alpha$  unabhängig von der Belastung Null bliebe, wäre die Empfindlichkeit belastungsunabhängig, denn wir erhielten dann aus (6):

$$E = f \frac{l}{M_B \cdot s}. \quad (7)$$

Wenn  $l$  größer wird, wächst in (6) der Wert des Zählers etwas schneller als der des Nenners, die Empfindlichkeit würde zunehmen. Nach (7) wäre sie sogar  $l$  direkt proportional.

Bedenkt man jedoch, daß die Masse  $M_B$  des Waagebalkens stärker als seine Länge zunehmen muß, wenn man gleichbleibende Festigkeit (geringes  $\alpha$ ) garan-

tieren will, dann sieht man, daß mit größer werdendem  $l$  die Empfindlichkeit nicht steigt, sondern schließlich kleiner wird. Deshalb werden heute optimale mittlere Balkenlängen bevorzugt.

Da bei empfindlichen Waagen sowohl die Masse  $M_B$  des Waagebalkens als auch seine mit der Belastung erfolgende Durchbiegung klein sein sollen, werden die Waagebalken aus einem möglichst leichten Material von hoher Festigkeit hergestellt.

Hohe, schmale, durchbrochene Waagebalken sind in dieser Hinsicht besonders günstig, denn die Durchbiegefestigkeit eines Stabes ist der Breite einfach proportional, der Höhe aber in der dritten Potenz proportional.

Die Bedingung  $\alpha = 0$  kann vom Hersteller nur für eine bestimmte mittlere Belastung eingehalten werden. Diese wird zweckmäßig so gewählt, daß sie der häufigsten üblichen Arbeitsbelastung der Waage entspricht. Bei ihr durchläuft die Empfindlichkeit dann ein Maximum. Der Wert  $s$  aus Gleichung (7) kann durch ein Stellschräubchen an der Waage verändert werden, was eine Veränderung der Empfindlichkeit bedeutet.

Bei sehr genauen Wägungen ist zu beachten, daß die beiden Hebelarme der Waage nie absolut gleich sind (Toleranzen bei der Herstellung). Dadurch verursachte kleine Fehler kann man mit dem Tarierverfahren nach BORDA oder mit der Vertauschungsmethode nach GAUSS vermeiden. Hierüber informiere man sich in der angegebenen Literatur!

Moderne Einschalen-substitutionswaagen vermeiden die Veränderung der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Größe der zu wägenden Masse und den durch die Ungleichheit der Hebelarme hervorgerufenen Fehler durch ein besonderes Prinzip. Bei ihnen befindet sich nur an einem Hebelarm eine Waagschale. Dieser Hebelarm ist außerdem mit Massennormalen belastet, die durch eine Automatik abgehoben werden können. Am anderen Hebelarm wird durch eine Gegenmasse ein gleichgroßes kompensierendes Drehmoment erzeugt. Wird zur Wägung die Waagschale mit Wägegut belastet, dann muß, um das Gleichgewicht wieder zu erreichen, eine entsprechende Größe der Massennormale abgehoben werden.

Die Wägung findet also immer bei der gleichen Belastung (damit auch bei gleicher Empfindlichkeit) statt, und der Vergleich der zu bestimmenden Masse mit den Massennormalen erfolgt am gleichen Hebelarm.

Für sehr genaue Wägungen stimmt die bisher stillschweigend gemachte Annahme nicht, daß sie auf dem beschriebenen Weg sofort die Masse des unbekanntes Körpers liefern. Das gilt nur für Wägungen im Vakuum oder wenn die beiden verglichenen Massen gleiches Volumen haben. Denn wie in Flüssigkeiten erleiden alle Körper auch in Luft einen (hier allerdings viel geringeren) Auftrieb, der ihrem Volumen proportional ist. Um diesen Einfluß zu berücksichtigen, führen wir folgende Überlegungen aus:

Mit  $M_L$  sei die Kraftwirkung der unbekanntes Masse  $M$  an der Luft bezeichnet, mit  $G_L$  die Kraftwirkung der zur Kompensation erforderlichen Gewichtsstücke (Massennormale) an der Luft. Dann gilt für das Gleichgewicht:

$$M_L = G_L. \quad (8)$$

$M_L$  ist aber gegeben durch die Kraftwirkung der Masse  $M$  im Vakuum, vermindert um den Auftrieb der Masse  $M$  in der Luft. Dieser Auftrieb ist gleich dem Produkt aus dem Volumen der Masse  $M$  und der Dichte der Luft ( $V_M \cdot \rho_L$ ).

Analoges gilt für  $G_L$ , weshalb man (8) umwandeln kann in

$$M - V_M \cdot \varrho_L = G - V_G \cdot \varrho_L \quad (9)$$

oder auch

$$M = G + \varrho_L(V_M - V_G). \quad (10)$$

Da das Volumen eines jeden Körpers durch den Quotienten aus seiner Masse und seiner Dichte bestimmt ist, kann man auch formulieren:

$$M = G + \varrho_L \left( \frac{M}{\varrho_M} - \frac{G}{\varrho_G} \right); \quad (11)$$

$\varrho_L$  = Dichte der Luft (Mittelwert = 0,001293 g/cm<sup>3</sup>),

$\varrho_M$  = Dichte des Körpers der Masse  $M$ ,

$\varrho_G$  = Dichte der Massennormale (bei Messing 8,4 g/cm<sup>3</sup>).

Bei (11) kann  $M$  in der Klammer näherungsweise gleich  $G$  gesetzt werden, weil der Unterschied sehr gering ist und die Werte der Brüche vielmehr durch die oft stark unterschiedlichen Dichtewerte bestimmt werden.

Dann folgt:

$$M = G + G \cdot \varrho_L \left( \frac{1}{\varrho_M} - \frac{1}{\varrho_G} \right). \quad (12)$$

Man nehme an Beispielen eine Abschätzung der Fehlergröße vor!

Die Durchführung einer Wägung soll kurz beschrieben werden. Die Waage ist durch einen Glaskasten vor äußeren Luftströmungen geschützt. Damit im Inneren des Glaskastens keine Strömungen der Luft auftreten, muß Temperaturgleichheit herrschen. Wärmestrahlung ist also zu vermeiden. Deshalb müssen auch die Körper, die durch die seitlichen Türen in den Kasten und auf die Waagschale gebracht werden, vorher die gleiche Temperatur wie die Waage angenommen haben (Tiegel nach dem Glühen werden im Exsikkator neben der Waage stehengelassen, bis Temperatúrausgleich erfolgt ist). Bei Änderung der Belastung der Waagschalen muß die Waage arretiert sein, damit nicht durch Erschütterungen die äußerst empfindlichen Schneiden der Lager beschädigt werden. Aus dem gleichen Grunde ist die Entarretierung anschließend sehr vorsichtig vorzunehmen. Zur Bestimmung der „Gleichgewichtslage“ kann man bei der ungedämpften Waage nicht warten, bis die Schwingung völlig abgeklungen ist. Das wäre zu zeitraubend und auch weniger genau, weil die Haftreibung der Lager größer ist als die Gleitreibung.

Deshalb wird eine Berechnung der Gleichgewichtslage aus den Schwingungsamplituden vorgenommen.

Es läge nahe, dazu eine Mittelung eines linken und eines rechten Ausschlages durchzuführen. Doch auch bei diesen „ungedämpften“ Waagentypen erfolgt eine, wenn auch geringe, Dämpfung (Abnahme der Schwingungsamplitude mit der Zeit). Sie hat zur Folge, daß zwei aufeinanderfolgende Ausschläge nicht vergleichbar sind. Dem einen Ausschlag muß das Mittel des vorhergehenden und des nachfolgenden Ausschlages nach der anderen Seite gegenübergestellt werden.

Bei diesem Verfahren wird die Exponentialkurve der gedämpften Schwingung durch eine Gerade angenähert. Das gilt mit hinreichender Genauigkeit nur für

nicht zu große Ausschläge. Deshalb sollte man die ersten Schwingungen der Waage (sie sind außerdem noch gestört) nicht verwenden (Bild G.3.):

$$\frac{a_1 + a_3}{2} = a'_2.$$

Die Gleichgewichtslage  $G$  ergibt sich als:

$$G = \frac{a_2 + a'_2}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{a_1 + a_3}{2} + a_2 \right). \quad (13)$$

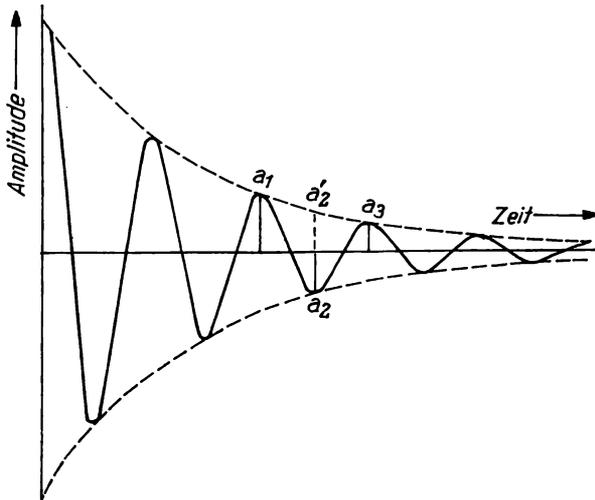


Bild G.3. Gedämpfte Schwingung

Aus der Gleichgewichtslage ( $G_0$ ) der unbelasteten Waage vor der Wägung und der Gleichgewichtslage ( $G$ ) bei der Wägung ergibt sich:

$$G - G_0 = \Delta \text{ (Skt)}$$

und unter Verwendung von (1) bei bekannter Empfindlichkeit ( $E$ ) die Differenzmasse ( $m$ ), deren Addition oder Subtraktion von der Größe der Massennormale die Masse des Körpers, der gewogen wurde, liefert.

Moderne Waagen sind meist mit einem Dämpfungssystem versehen. Hier klingt die Schwingung sehr schnell ab, und die Ablesung muß im Ruhefall erfolgen.

Charakteristikum für jede Dämpfung ist, daß auf die schwingende Waage eine bremsende Kraft übertragen wird, die gegen Null gehen muß, wenn die Schwingungsamplitude gegen Null geht. Man erreicht das, indem man die Luftreibung durch ineinander gehängte Hohlzylinder, die sich nicht berühren dürfen, vergrößert. Oft findet auch eine Wirbelstromdämpfung (LENZ'Sches Gesetz) Anwendung.

*Aufgaben:*

1. Erkläre den Kurvenverlauf auf Bild G.1.!
2. Ermittle an einer ungedämpften Waage das Diagramm Empfindlichkeit gegen Belastung!
3. Wie groß ist der Auftriebsfehler bei der Wägung von 10 g Al ( $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) mit Messingnormalen ( $\rho_{\text{G}} = 8,4 \text{ g/cm}^3$ )?
4. Man informiere sich in der angegebenen Literatur darüber, wie ein Satz von Massennormalen kalibriert wird.

### G.3. Die Praxis der quantitativen Analyse

#### 3.1. Die Gravimetrie

##### 3.1.1. Allgemeines

Das Wesen der Gravimetrie besteht darin, daß der zu bestimmende Stoff in eine schwerlösliche Verbindung bekannter Zusammensetzung überführt, der Niederschlag von anhaftenden Verunreinigungen befreit und gewogen wird. Aus der Masse des Niederschlags und seiner Zusammensetzung läßt sich die Menge des zu bestimmenden Stoffes berechnen.

Eine für gravimetrische Bestimmungen geeignete Reaktion muß folgende Bedingungen erfüllen:

1. Der Niederschlag muß genügend schwerlöslich sein.
2. Er muß für die zu bestimmende Komponente spezifisch sein. Es dürfen also keine anderen Bestandteile der Lösung mitfallen, die sich aus dem Niederschlag nicht mehr entfernen lassen.
3. Er muß schnell und vollständig filtrierbar sein.
4. Er muß sich einfach und reproduzierbar in eine stabile, definierte Verbindung, die „Wägeform“, überführen lassen.
5. Die Wägeform soll für den zu bestimmenden Bestandteil einen möglichst kleinen Faktor haben.

Die Bedingungen 1 bis 3 sind selbstverständlich.

Die Bedingung 4 resultiert daraus, daß in den meisten Fällen die Form der gefällten Verbindung, die „Fällungsform“, nicht direkt zur Auswaage geeignet ist, weil der Niederschlag nicht stabil oder seine Zusammensetzung von den Fällungsbedingungen abhängig und oft nicht genau bekannt ist. Die „Fällungsform“ muß darum vor der Wägung durch geeignete Behandlung in eine stabile, definiert zusammengesetzte Verbindung, die „Wägeform“, überführt werden.

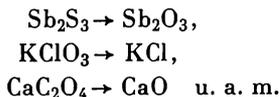
*Beispiel:* Zur gravimetrischen Fe-Bestimmung wird  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq.}$  gefällt. Dieser rotbraune, voluminöse Niederschlag enthält große und wechselnde Mengen Wasser und adsorbiert eine große Menge Fremdionen, besonders Chlorid. Er ist also nicht zur direkten Wägung geeignet. Zur Überführung in die Wägeform wird der Niederschlag filtriert, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  geglüht. Durch Waschen entfernt man den größten Teil des adsorbierten Chlorids.

Der Rest wird beim Glühen verflüchtigt. Bei den Temperaturen des Glühprozesses wird das Eisen(III)-hydroxid in Eisen(III)-oxid übergeführt.



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist zur Auswaage geeignet.

Andere Beispiele für die Überführung Fällungsform  $\rightarrow$  Wägeform sind:



Aus der Masse des Niederschlags  $AB$ ,  $m_{AB}$ , errechnet sich die zu bestimmende Menge an  $A$ ,  $m_A$ , nach folgender Beziehung:

$$m_A = \frac{M_A}{M_{AB}} \cdot m_{AB} = f \cdot m_{AB}, \quad (1)$$

wobei  $M_A$  bzw.  $M_{AB}$  die Molmassen von  $A$  bzw.  $AB$  sind. Der Molmasse-Quotient  $f = M_A/M_{AB}$  heißt „Faktor“. Ist die Zusammensetzung eines Niederschlags unbekannt, unter bestimmten Fällungsbedingungen aber konstant, so läßt sich aus einer großen Reihe von Testanalysen nach der Beziehung  $f = m_A/m_{Nd}$  ein sog. „empirischer Faktor“ bestimmen. Empirische Faktoren geben nur bei sorgfältiger Einhaltung der Analysenvorschrift richtige Werte.

Der relative Fehler bei der Bestimmung von  $m_A$  ist:

$$F_r = \frac{dm_A}{m_A} = f \cdot \frac{dm_{AB}}{m_{AB}}. \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung wird die Bedeutung der Bedingung (4.) klar: Der relative Fehler ist proportional dem Faktor, außerdem proportional dem absoluten Fehler bei der Wägung von  $AB$  und indirekt proportional der Auswaage.

So ist z. B. der Faktor bei elektrolytischen Bestimmungen von Metallen ungünstig, da er stets eins oder größer als eins ist, z. B. bei Bestimmungen von NiO durch elektrolytische Abscheidung von Ni ist  $f = 1,2725$ . Sehr günstig dagegen ist der Faktor bei der Bestimmung des Phosphats als Molybdatophosphat, nämlich  $f = 0,01639$  (empirisch nach FINKENER).

Die Schwefelbestimmung als  $\text{BaSO}_4$  ist z. B. günstiger als die Bariumbestimmung, denn bei ersterer ist  $f_S = 0,13738$ , bei letzterer  $f_{Ba} = 0,58843$ .

In einigen Fällen ist es möglich, zwei Bestandteile eines Gemisches ohne vorherige Trennung durch indirekte Analyse zu bestimmen. Beispielsweise kann man bei der Analyse eines Gemisches von KCl und KBr folgendermaßen vorgehen: Das Gemisch wird gewogen ( $m_1$ ), in Wasser gelöst und die Lösung mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Die Summe der Halogenide sei  $m_2$ . Die Menge KBr ergibt sich aus der Beziehung

$$m_{\text{KBr}} = 5,58m_1 - 2,90m_2 \quad (3)$$

(ableiten!)

Die in Gleichung (3) auftretenden Faktoren von  $m_1$  und  $m_2$  sind meist recht groß, so daß die kleinen Fehler bei der Wägung von  $m_1$  und  $m_2$  mit großen Zahlen multipliziert auf das Ergebnis übergehen. Aus diesem Grunde sind indirekte

Analysen weitaus ungenauer als direkte und darum, wenn irgend möglich, zu vermeiden.

### 3.1.2. Grundoperationen der Gravimetrie

Zu den Grundoperationen der gravimetrischen Analyse gehören: Fällen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Veraschen, Glühen und Wägen. In diesem Abschnitt werden nur die Filtration, das Auswaschen und Trocknen, Veraschen und Glühen besprochen, da die Praxis der Wägung bereits im Kapitel G.I.2. behandelt wurde und praktische Fragen der Fällung im Abschnitt G.I.4.4. erörtert werden.

#### 3.1.2.1. Filtrieren und Auswaschen

Nachdem der Niederschlag gefällt worden ist, muß er quantitativ von der Mutterlauge getrennt werden. Das geschieht in der Gravimetrie fast ausschließlich durch Filtrieren. Im allgemeinen dienen dazu Filter mit geringem, bekanntem Aschegehalt, die in verschiedenen Porengrößen zur Verfügung stehen und entsprechend der Beschaffenheit des Niederschlags zu wählen sind. Für grobkristalline und gelige Niederschläge, wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sind weitporige, „weiche“, für feinkristalline Niederschläge, wie z. B.  $\text{BaSO}_4$ , engporige, „harte“ Filter zu verwenden. Das Filter ist dabei derart in den Trichter einzulegen, daß sich im Trichterrohr eine zusammenhängende Wassersäule ausbildet. Das richtige Einlegen und die Wahl eines geeigneten Filters sind oft entscheidend für die Dauer einer gravimetrischen Analyse.

In vielen Fällen wird anstatt eines Papierfilters eine Glassinternutsche (Fritte) (verwendbar bis  $450^\circ\text{C}$ ) oder ein Porzellanfiltrertiegel verwendet. Das ist besonders dann zu empfehlen, wenn der Niederschlag beim Veraschen des Filters reduziert werden kann.  $\text{BaSO}_4$  wird nur über Papierfilter filtriert, da es aus dem Frittenboden nur schwierig vollständig herauszulösen ist und die Fritte bei mehrmaliger Verwendung unbrauchbar macht.

Um einen möglichst reinen Niederschlag zur Auswaage zu bringen, müssen Mutterlaugeestereste so vollständig wie möglich ausgewaschen werden. Dafür darf nicht beliebig viel Waschflüssigkeit verwendet werden, da diese einen beträchtlichen Teil des Niederschlags lösen würde. Beispielsweise beträgt die Löslichkeit von  $\text{BaSO}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$   $0,2\text{ mg}/100\text{ g}$  Wasser. Man wäscht darum mit einem mäßigen Volumen Waschflüssigkeit (50 ml) in möglichst kleinen Portionen. Diese Folgerung ergibt sich aus nachstehenden Überlegungen:

Nach dem Filtrieren mögen dem Niederschlag noch  $v_m$  ml Mutterlauge der Fremdionenkonzentration  $c_0$  anhaften. Wird mit  $v_w$  ml Waschflüssigkeit gewaschen, so ist die Fremdionenkonzentration der anhaftenden Lösung nach dem ersten Waschen:

$$c_1 = \frac{v_m}{v_m + v_w} \cdot c_0. \quad (4)$$

Wäscht man ein zweites Mal mit demselben Volumen und bleiben wieder  $v_m$  ml am Niederschlag, so ist die Konzentration der anhaftenden Lösung jetzt:

$$c_2 = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^2 \cdot c_0. \quad (5)$$

Nach  $n$ -maligem Waschen also

$$c_n = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^n \cdot c_0. \quad (6)$$

Wird der Auswaschungsgrad als  $\alpha_w = c_n/c_0$  bezeichnet, so gilt:

$$\alpha_w = \left( \frac{v_m}{v_m + v_w} \right)^n. \quad (7)$$

Gleichung (7) zeigt, daß oftmaliges Auswaschen mit kleinen Volumina viel wirksamer ist als einmaliges Waschen mit großem Volumen.

*Beispiel:* Es möge 1 ml anhaften, und es werde im ersten Versuch einmal mit 10 ml Flüssigkeit, im zweiten Versuch zehnmal mit je 1 ml gewaschen. Im ersten Versuch ergibt sich  $\alpha_w = 0,091$ , im zweiten Versuch  $\alpha_w = 0,098 \cdot 10^{-2}$ . Das Auswaschen war also im zweiten Versuch hundertmal wirksamer als im ersten.

Gründlicher als auf dem Filter lassen sich Niederschläge im Becherglas durch Dekantieren auswaschen. Meist wird nicht mit reinem Wasser, sondern mit sehr verdünnten Lösungen solcher Elektrolyte gewaschen, die mit dem Niederschlag ein gemeinsames Ion besitzen und die in der Hitze flüchtig sind (Ammonsalze, HCl u. ä.). Dieser Elektrolytzusatz zum Waschwasser setzt die Löslichkeit des auszuwaschenden Niederschlags herab und verhindert die Peptisation (siehe Kap. G.I.4.4.3.).

### 3.1.2.2. Trocknen, Veraschen, Glühen

Wurde der Niederschlag durch Papierfilter abfiltriert, muß dieses vor der Wägung verbrannt werden. Dies geschieht am besten, indem das feuchte, den Niederschlag enthaltende Filter zusammengefaltet und im schräg liegenden Tiegel (bessere O<sub>2</sub>-Zirkulation!) über der Sparflamme des Bunsenbrenners verascht wird. Die Veraschungstemperatur soll möglichst niedrig sein, um Reduktion des Niederschlags durch Filterkohle zu verhindern.

Nach dem Veraschen wird der Tiegel mit dem Niederschlag bei der vorgeschriebenen Temperatur geglüht. Dabei ist zu beachten, daß glühende Platintiegel sehr leicht Wasserstoff hindurchdiffundieren lassen. Das kann zur Reduktion selbst stabilerer Verbindungen führen, was noch begünstigt wird, wenn das Reduktionsprodukt mit Platin reagiert oder sich legiert. Das gilt für alle Schwermetallverbindungen, aber auch für Silicate, die zu elementarem Silicium reduziert werden können, welches niedrigschmelzendes Pt-Silicid bildet. Durch derart unsachgemäßes Arbeiten können leicht teure Platingeräte zerstört werden. Darum sollten leichter reduzierbare Verbindungen nicht im Platintiegel, sondern in Porzellantiegeln im elektrischen Ofen geglüht werden.

Das Veraschen des Filters entfällt, wenn ein Porzellanfiltertiegel verwendet wurde. Das Arbeiten mit diesen Tiegeln ist bequem. Man sollte sich vor ihrer Benutzung vergewissern, ob der Frittenboden auch dicht eingesetzt und nicht gesprungen ist.

Einige Niederschläge können auf Glasfritten abgesaugt und darauf mit Alkohol, Äther oder Aceton von anhaftendem Wasser befreit werden, z. B. MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O oder Ammoniummolybdatophosphat. Manchmal werden diese Nieder-

schläge anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei zu beachten ist, daß vorher genügend lange Luft durch Fritte und Niederschlag gesaugt wurde, da sonst noch im Bodenkörper verbliebene Reste des Lösungsmittels beim nachfolgenden Evakuieren zum Verspritzen von Substanz führen können.

## 3.2. Die Maßanalyse

### 3.2.1. Allgemeines

Eine für maßanalytische Bestimmungen verwendbare Reaktion muß folgende Bedingungen erfüllen:

1. sie muß quantitativ ablaufen,
2. sie muß stöchiometrisch eindeutig sein,
3. sie muß möglichst schnell ablaufen,
4. es muß möglich sein, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen.

Das Wesen der maßanalytischen Methoden besteht darin, daß zu der zu analysierenden Lösung unbekanntes Gehaltes soviel einer Lösung bekannter Konzentration, der Maßlösung, hinzugegeben wird, bis ein Indikationssystem den Endpunkt der Reaktion zwischen der zu bestimmenden und der Titratorsubstanz anzeigt. Als Indikationssystem werden visuelle Indikatoren sowie physikalisch-chemische Methoden benutzt.

In den meisten Fällen wird das Volumen der verbrauchten Maßlösung gemessen. Alle derart arbeitenden Verfahren gehören zum Bereich der Volumetrie.

Der Hauptvorteil der Volumetrie liegt in ihrer größeren Schnelligkeit gegenüber der Gravimetrie. Außerdem erlaubt sie, Stoffe zu bestimmen, für die es kein gravimetrisches Verfahren gibt, weil sie entweder keine schwerlöslichen Verbindungen bilden oder weil keine geeigneten Wägeformen existieren.

Andererseits sind bei vergleichbarem Arbeitsaufwand volumetrische Methoden weniger genau als entsprechende gravimetrische, da sich die Masse leichter genau bestimmen läßt als das Volumen. Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen lassen jedoch einige Titrationsverfahren eine Genauigkeit zu, die der der genauest bekannten Atommassen entspricht.

Die verbrauchte Menge Maßlösung kann auch durch Wägung ermittelt werden. Dieses Verfahren heißt *Wägetitration*.

Eine in Entwicklung befindliche Methode verwendet den Titrator in Form kleiner Kugeln oder anderer Formkörper genau bekannten Gehalts. Die bis zum Indikatorumschlag verbrauchten Kugeln werden gezählt. Das Verfahren heißt darum *Numerometrie*.

### 3.2.2. Die Volumetrie

#### 3.2.2.1. Reinigung volumetrischer Meßgefäße

Die in der Volumetrie verwendeten Meßgefäße sind: Vollpipette, Meßpipette, Bürette und Meßkolben. Alle diese Geräte tragen Marken, die ein bestimmtes Volumen mit einer gewissen Fehlerbreite abgrenzen.

Volumetrische Meßgefäße sind vor Gebrauch peinlich zu reinigen. Ein nach längerem Stehen der Geräte an den Glaswandungen haftender Fettfilm kann zu beträchtlichen Fehlern in der Bestimmung führen.

Ein geeignetes Reinigungsmittel für volumetrische Gefäße ist Chromsalpetersäure (Zusammensetzung:  $K_2Cr_2O_7$ , konz.  $HNO_3$ ). Sie ist der Chromschwefelsäure vorzuziehen, da diese nur im erwärmten Zustand genügend schnell oxydiert. Außerdem ist Chromschwefelsäure hygroskopisch und verliert durch Verdünnung schnell an Reinigungskraft.

Schnell können Glasgeräte mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung und konz. Salzsäure gereinigt werden (Augen schützen!). Man lasse die zu säubernden Gefäße etwa 15 Minuten mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung stehen (Büretten mit Schliiffhähnen oder Meßkolben mit Schliffstopfen dürfen nicht über Nacht mit der Permanganat-Lösung stehenbleiben, da sich die Hahnküken bzw. Stopfen festfressen). Nachdem die Permanganat-Lösung wieder ausgegossen worden ist, wird (ohne Zwischenspülen mit Wasser!) das Gefäß mit konzentrierter  $HCl$  gefüllt und wiederum etwa 15 Minuten stehengelassen (Abzug). Danach wird entleert und mit Wasser, zuletzt mit aqua dest., gespült.

Das Trocknen der Gefäße kann umgangen werden, indem sie mehrmals (fünfmal) mit je einer kleinen Menge der abzumessenden Lösung gespült werden. Vor jedem erneuten Spülen gut abtropfen lassen!

Möchte man den Verlust an Lösung nicht in Kauf nehmen, werden Pipetten oder Büretten am besten getrocknet, indem Luft hindurchgesaugt wird, wobei die Eintrittsöffnung für die Luft mit einem Stück Filtrierpapier verschlossen wird, um Staub fernzuhalten.

Auf keinen Fall dürfen Volumenmeßgefäße durch Erwärmen (z. B. im Trockenschrank) getrocknet werden (*warum nicht?*).

### 3.2.2.2. Die Kalibrierung

Im allgemeinen weicht das in einem Volumenmeßgefäß bis zur Marke enthaltene Volumen mehr oder weniger vom angegebenen Nennwert ab. Für höhere Genauigkeitsansprüche muß darum entweder das Volumen bis zur Marke gemessen oder die genau dem Nennwert entsprechende Lage der Marke neu bestimmt werden. Dieser Vorgang heißt *Kalibrierung* oder *Eichung*.

Die den volumetrischen Geräten zugrunde liegende Einheit des Volumens ist das Liter (l). Das ist dasjenige Volumen, das von reinem, luftfreiem Wasser der Masse 1 kg im Dichtemaximum des Wassers (+4 °C) unter einem Druck von 1 atm eingenommen wird. 1 l und 1 dm<sup>3</sup> sind nicht identisch! Es gilt 1 l = 1,000028 dm<sup>3</sup>.

Will man ein Gefäß kalibrieren, müßte man bei +4 °C die berechnete Wassermenge einwiegen. Zudem müßte die Wägung im Vakuum ausgeführt werden, um den Luftauftrieb auszuschalten. Da dieses Vorgehen meßtechnisch ungünstig ist, wurde 20 °C als Kalibrierungstemperatur festgelegt. Soll in einem Meßgefäß für 20 °C 1 l festgelegt werden, so muß berechnet werden, welche Masse Wasser von t °C, gewogen in Luft, bei 20 °C das Volumen 1 l einnimmt. Diese Rechnung verläuft folgendermaßen:

Nach Definition gilt: 1 l Wasser wiegt bei 4 °C im Vakuum 1 kg. Dann wiegt es bei t °C im Vakuum  $\rho_w$  kg, wenn  $\rho_w$  die Dichte des Wassers bei t °C ist.

Wird nun 1 l Wasser bei  $t$  °C auf der Balkenwaage in Luft mit Messingwäg-  
stücken ins Gleichgewicht gebracht, so gilt:

$$\varrho_w - \varrho_L = m_t - \frac{m_t}{\varrho_m} \cdot \varrho_L. \quad (1)$$

Da  $\frac{m_t}{\varrho_m} \cdot \varrho_L \ll 1$ , kann in diesem Quotienten  $m_t \approx \varrho_w$  gesetzt werden. Dann folgt:

$$m_t = \varrho_w - \varrho_L \left(1 - \frac{\varrho_w}{\varrho_m}\right). \quad (2)$$

$m_t$ , der Nennwert der Wägstücke, ist das „Luftgewicht“ von 1 l Wasser bei  $t$  °C,  $\varrho_L$  ist die Luftdichte und  $\varrho_m$  die Dichte des Messings.

Nun muß die thermische Ausdehnung des Meßgefäßes berücksichtigt werden. Dafür gilt die Beziehung

$$v_t = 1 + \beta(t - 20). \quad (3)$$

$v_t$  ist das Volumen des Gefäßes bei  $t$  °C, das bei 20 °C 1 l enthält.  $\beta$  ist der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Da nun 1 l Wasser bei  $t$  °C in Luft  $m_t$  (kg) wiegt, so wiegen  $v_t$  (l)

$$m = m_t \cdot v_t \text{ (kg)}. \quad (4)$$

Werden die Gleichungen (2) und (3) mit Gleichung (4) kombiniert, ergibt sich:

$$m = \left[ \varrho_w - \left(1 - \frac{\varrho_w}{\varrho_m}\right) \varrho_L \right] [1 + \beta(t - 20)]. \quad (5)$$

$m$  ist also diejenige Masse Wasser, die, bei 4 °C in Luft eingewogen, bei 20 °C das Volumen von 1 l einnimmt.

Meist macht man sich nicht die Mühe, das Volumen genau auf den Nennwert festzulegen und eine neue Marke anzubringen, sondern mißt mehrmals das Volumen des zu kalibrierenden Gefäßes bis zur gegebenen Marke durch Auswiegen mit Wasser oder Quecksilber und berechnet das tatsächliche Volumen (der Student leite sich selbst die entsprechende Formel ab!).

Nach dieser Methode werden Büretten kalibriert. Zu diesem Zweck wird z. B. eine 50-ml-Bürette mit Wasser gefüllt und der Meniskus auf 0 gestellt. Man läßt das Wasser langsam in ein trockenes, gewogenes Wägegglas auslaufen, bis der Meniskus auf 5 ml zu stehen kommt. Die Wassermenge wird gewogen. Aus einer ungeradzahligen Menge derartiger Bestimmungen (meist 3 oder 5) berechnet man einen Mittelwert, rechnet ihn um auf 20 °C und vergleicht ihn mit dem theoretischen Wert. Danach wägt man die Volumina von 0 bis 10 ml, 0 bis 15 ml usw. Die Abweichungen  $\Delta v$  zwischen gefundenen und berechneten Werten werden in Abhängigkeit von den Sollwerten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Es ergeben sich Kurven wie in Bild G.4. Diese Kurven sind wichtige Charakteristika von Büretten.

Vollpipetten sind wie folgt zu handhaben: Die abzumessende Flüssigkeit wird bis über die Marke angesogen. Die Spitze der Pipette wird mit einem weichen Filter vorsichtig getrocknet. Langsam läßt man den Flüssigkeitsmeniskus bis

auf die Marke absinken. Die Pipette wird nun senkrecht gegen die Wandung des schräg gehaltenen Becherglases gelehnt, entleert und 15 Sekunden in dieser Stellung gehalten. Damit ist das gewünschte Volumen abgemessen! Die Pipette darf weder ausgeblasen noch ausgeklopft werden.

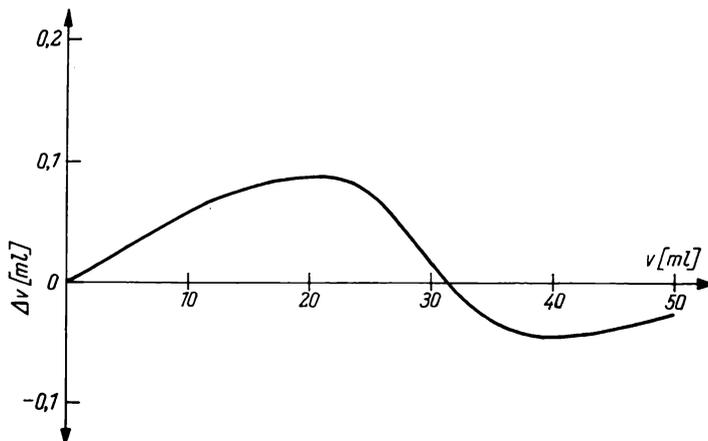


Bild G.4. Kalibrierungskurve einer Bürette

### 3.2.2.3. Fehler bei volumetrischen Titrationen

Bei volumetrischen Titrationen können folgende systematische Fehler auftreten: Eichfehler, Temperaturfehler, Ablesefehler, Ablauffehler, Benetzungsfehler, Tropfenfehler.

Eichfehler treten auf, wenn das von den Eichstrichen markierte Volumen nicht mit dem auf dem Volumenmeßgefäß befindlichen Sollwert übereinstimmt. Fehler dieser Art können durch Nacheichen beseitigt werden.

Temperaturfehler sind zu berücksichtigen, wenn Volumenmeßgefäße bei Temperaturen verwendet werden, die von den Eichtemperaturen abweichen.

Ablesefehler können durch Parallaxe und durch die undeutliche Erkennbarkeit des Niveaus dunkel gefärbter Flüssigkeiten ( $\text{KMnO}_4$ -,  $\text{KJ}_3$ -Lösungen) verursacht werden.

Ablauffehler entstehen, wenn bei auf Ausguß geeichten Volumenmeßgefäßen (Pipetten, Büretten) nicht die der Eichung zugrunde gelegte Auslaufzeit (rund 15 Sekunden) eingehalten wird oder wenn viskose Flüssigkeiten pipettiert werden. Ablauffehler sind meist Minusfehler. Wird eine Pipette ausgeblasen oder ausgeklopft, können sich auch Plusfehler ergeben.

Benetzungsfehler werden durch fettige Innenwandungen von Volumenmeßgefäßen verursacht, weshalb bei volumetrischen Bestimmungen auf peinlich saubere Meßgefäße zu achten ist.

Während die bisher besprochenen Fehlermöglichkeiten durch entsprechende Vorkehrungen praktisch beseitigt werden können, ist der Tropfenfehler unvermeidlich. Er entsteht dadurch, daß mit dem letzten zur Erreichung des Farbumschlags notwendigen Tropfen im allgemeinen mehr Maßlösung hinzugegeben wird, als die Erreichung des Äquivalenzpunktes erfordert.

### 3.2.3. Die Wägetitration<sup>1)</sup>

Bei der Wägetitration werden nicht die Volumina, sondern die Massen der Lösungen gemessen. Um z. B. die für eine Titration verbrauchte Menge Maßlösung zu bestimmen, wird die Wägebürette vor und nach der Titration gewogen. Ganz entsprechend werden bestimmte Flüssigkeitsmengen pipettiert. Die Maßlösungen werden nicht hergestellt durch Auflösen der Titratorsubstanz zu 1 l Lösung, sondern in 1 kg Lösungsmittel.

Das wichtigste Gerät der Wägetitration ist die Wägepipette, die, mit einem Schraubmechanismus zur Dosierung beliebig kleiner Volumina versehen, auch als Bürette dient. Die Funktionsweise einer Wägepipette ist mit der einer Sicherheitspipette oder der einer medizinischen Spritze zu vergleichen.

Die Vorteile der Wägetitration sind folgende: Es sind keine Kalibrierungen notwendig. Da die Massen der Lösungen gemessen werden, haben Temperaturänderungen keinen Einfluß auf das Titrationsergebnis.

Die Wägepipette kann nach der Reinigung bei höheren Temperaturen (120 °C) getrocknet werden. Geringe Verschmutzung, z. B. durch Fettfilm, hat im Gegensatz zur Volumetrie keine Auswirkung auf das Ergebnis.

Da kein Schlifffett verwendet wird, ist kein Verstopfen der Kapillare durch Fetteilchen zu befürchten, wie es bei Büretten mit Hahn häufig auftritt.

Es gibt keinen Ablauffehler! Viskose Lösungen können fehlerfrei pipettiert oder als Maßlösung verwendet werden.

Da während der Titration die Spitze der Kapillare in den Titranden eintaucht, die Maßlösung außerdem mittels Schraubenwelle dosiert wird, erreicht man eine nahezu kontinuierliche Zugabe, wodurch der Tropfenfehler wegfällt.

Die Schwierigkeiten der Meniskusablesung, wie sie in der Volumetrie durch Parallaxe oder bei tiefgefärbten Lösungen (KMnO<sub>4</sub> z. B.) eintreten, fallen weg.

Die Wägetitration gestattet gegenüber der Volumetrie eine um eine Zehnerpotenz höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Wägebüretten sind einfacher zu füllen als volumetrische Büretten, was besonders gegenüber Mikrobüretten vorteilhaft ist.

Der hauptsächlichste Nachteil der Methode liegt darin, daß viele Wägungen notwendig werden. Diese sind allerdings mit geringem Zeitaufwand zu erledigen, wenn eine moderne, halbautomatische Waage zur Verfügung steht. Mit dieser Ausrüstung ist die Wägetitration gegenüber der Volumetrie sogar zeitsparend.

### 3.2.4. Die Maßlösung

Zur Herstellung der Maßlösung wird eine bestimmte Menge der Titratorsubstanz eingewogen, im Meßkolben gelöst und zu einem bestimmten Volumen mit Lösungsmittel, meist Wasser, aufgefüllt. Die idealen Eigenschaften eines Titrators sind:

1. Er muß einfach und reproduzierbar formelgerecht darstellbar sein.
2. Er soll stabil sein und darf nicht mit den Bestandteilen der Luft reagieren. Er darf also nicht sauerstoffempfindlich oder hygroskopisch sein, soll kein Kohlendioxid binden und keine Zersetzung durch Licht erleiden.
3. Er soll eine möglichst hohe Äquivalentmasse besitzen.

<sup>1)</sup> THORBURN, I. M., J. chem. Educat. 36, 616 (1959).

4. Der Titer der Maßlösung, ihr wirksamer Gehalt, soll möglichst lange konstant bleiben.

Da nur relativ wenige chemische Verbindungen all diese Bedingungen zugleich erfüllen, ist die Auswahl idealer Titratorsubstanzen beschränkt.

Wird eine den obigen Anforderungen entsprechende Titratorsubstanz verwendet, ergibt sich der Gehalt der Maßlösung am genauesten aus der Einwaage. Bei höheren Genauigkeitsansprüchen müssen dabei kalibrierte und auf 20 °C temperierte Meßkolben und ebenso temperiertes Wasser verwendet werden. Derart ideale Titratorsubstanzen sind z. B. Natriumchlorid, Kaliumdichromat, Kaliumbromat, Natriumoxalat.

Meist jedoch erfüllt die Titratorsubstanz nicht alle oben aufgeführten Bedingungen. In diesem Fall wird der Titrator nur ungefähr eingewogen und der Titer durch „Einstellen“ ermittelt.

Die Einstellung geschieht folgendermaßen: Eine bestimmte Menge einer definierten, formelreinen Verbindung, der Urtitersubstanz, wird in Wasser gelöst und mit der einzustellenden Maßlösung titriert. Aus der bekannten Reaktionsgleichung, der Urtitereinwaage und dem Verbrauch der Maßlösung läßt sich deren Gehalt berechnen.

Für die Urtitersubstanz gelten im wesentlichen die Bedingungen, die unter 1., 2., und 3. angeführt sind. Die Bedingung 4 ist für Urtitersubstanz nicht notwendig einzuhalten, da ihre wäßrige Lösung gleich nach Herstellung titriert wird. Urtitersubstanzen brauchen nicht unbedingt wasserlöslich zu sein (z. B. ist Quecksilberoxid ein vorzüglicher Urtitersubstanz für die Einstellung von Säuren). Im allgemeinen werden also ideale Titratorsubstanzen auch als Urtitersubstanzen verwendet, diese dagegen können nicht allgemein zur Herstellung von Maßlösungen dienen.

Im Prinzip kann die Konzentration einer Maßlösung beliebig gewählt werden. Aus praktischen Gründen werden heute jedoch fast ausschließlich Normlösungen verwendet. Eine 1-normale Lösung (1 N) enthält ein Grammäquivalent pro 1 l Lösung, sie hat also die Konzentration 1 [val/l]. Entsprechend besitzen 0,1 N Lösungen die Konzentration 0,1 [val/l] usw. Durch die Einführung normaler Maßlösungen wurde erreicht, daß ein bestimmtes Volumen einer beliebigen  $a$  N Säure das gleiche Volumen einer beliebigen  $a$  N Lauge verbraucht, unabhängig von der Art der Säure bzw. Lauge. Es ist zu beachten, daß die Konzentration der Maßlösung (Dimension: val/l) temperaturabhängig ist!

Die Äquivalentmasse einer Verbindung ist keine Stoffkonstante, sondern vom Typ der Reaktion abhängig, die der entsprechenden Titration zugrunde liegt. In vielen Fällen kann eine Titratorsubstanz je nach den Bedingungen (pH-Wert, Reaktionspartner) verschieden reagieren. Sie hat dann mehrere Werte für die Äquivalentmasse. Praktisch wirkt sich das dahingehend aus, daß äquinormale Maßlösungen nicht äquimolar sind.

*Beispiel:* Folgende Reaktionen des Kaliumpermanganats lassen sich maßanalytisch verwerten:  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(II)}$  in saurer Lösung,  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$  in neutraler Lösung,  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$  in stark alkalischer Lösung. Die Konzentrationen der Maßlösungen in mol/l sind (in der eben genannten Reihenfolge):  $m/5$ ,  $m/3$  und  $m/1$ .

Im folgenden wird die Einstellung einer 0,1 N Schwefelsäure gegen Natriumcarbonat als Urtitersubstanz erläutert.

Eingewogen wurden: 245,6 mg, 250,3 mg, 249,8 mg Natriumcarbonat.

Eine ungefähr 0,1 N Schwefelsäure wird durch Verdünnen einer konzentrierten Schwefelsäure hergestellt. Mit dieser Säure werden die Sodaproben titriert. Es wurden gefunden:

$$v_{pr} = 45,70 \text{ ml}, 46,70 \text{ ml}, 46,55 \text{ ml Schwefelsäure der Konzentration } c_{pr}(\text{val/l}).^1$$

Berechnet wurden:

$$= 46,34 \text{ ml}, 47,22 \text{ ml}, 47,13 \text{ ml}.$$

Es wird also weniger verbraucht als berechnet. Das bedeutet, daß die verwendete Schwefelsäure stärker als 0,1 N ist. Ihr tatsächlicher Gehalt  $c_{pr}$  ergibt sich aus der Beziehung:

$$v_{th} \cdot c_{th} = v_{pr} \cdot c_{pr}. \quad (6)$$

Daraus folgt:

$$c_{pr} = \frac{v_{th}}{v_{pr}} \cdot c_{th}. \quad (7)$$

Berechnet man  $c_{pr}$  aus den obigen Zahlen, so ergibt sich als Mittelwert

$$\bar{c}_{pr} = 0,10049 \text{ val/l}.$$

Man könnte diese Maßlösung mit einer berechneten Menge Wasser versetzen, um eine Lösung der Konzentration 0,1000 val/l zu erhalten. Meist jedoch wird die Abweichung der verwendeten Maßlösung vom angestrebten Wert rechnerisch berücksichtigt. Dazu wird wiederum von Gleichung (6) ausgegangen. Gegeben ist das bei einer Titration gefundene Volumen  $v'_{pr}$  einer Maßlösung der Konzentration  $c_{pr}$ , gesucht wird das Volumen  $v'_{th}$  der Lösung mit der Konzentration  $c_{th}$ . Es folgt:

$$v'_{th} = \frac{c_{pr}}{c_{th}} \cdot v'_{pr}. \quad (8)$$

Ferner gilt nach Gleichung (6):

$$\frac{c_{pr}}{c_{th}} = \frac{v_{th}}{v_{pr}}. \quad (9)$$

Gleichung (8) geht damit über in

$$v'_{th} = \frac{v_{th}}{v_{pr}} \cdot v'_{pr} = f \cdot v'_{pr}. \quad (10)$$

Der Quotient  $f = v_{th}/v_{pr}$  heißt „Faktor“. Im vorliegenden Fall ergibt sich  $f = 1,0049$ .

Die Einstellung muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, da sich hier begangene Fehler auf alle mit dieser Maßlösung durchgeführten Titrationen auswirken.

Der Faktor einer Maßlösung ist eine dimensionslose Zahl, mit der alle mit dieser Lösung erhaltenen Titrationsergebnisse zu multiplizieren sind, um diejenigen

<sup>1)</sup> Der Index pr bedeutet praktisch, th theoretisch.

Titrationsergebnisse zu berechnen, die sich mit einer Maßlösung genau angestrebter Konzentration (in unserem Beispiel 0,1000 val/l) ergeben würden. Aus den obigen Gleichungen geht hervor, daß eine Maßlösung der Konzentration  $c_{th}$  den Faktor  $f = 1,0000$  besitzt.

Es ist zu empfehlen, die Vorratsgefäße für Maßlösungen mit einem Etikett mit Kalibrierungskurve, Formel, Konzentration, Faktor, dessen Logarithmus und Datum der Einstellung zu versehen.

### 3.2.5. Endpunktsanzeige

Von besonderer Bedeutung für die Maßanalyse sind die Methoden der Endpunktsanzeige, da sie oft über die Genauigkeit einer Titration entscheiden.

Für die Endpunktsanzeige können theoretisch alle chemischen und physikalischen Methoden verwendet werden, die gestatten, einen den Reaktionsablauf kennzeichnenden Parameter zu messen. Nach der Art dieses Parameters lassen sich folgende Indikationsverfahren charakterisieren:

<i>Parameter</i>	<i>Indikationsverfahren</i>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -Ionenkonzentration	Säure-Basen-Indikatoren
Ionenkonzentration anderer Anionen oder Kationen	Fällungsindikatoren, Komplexindikatoren
Elektrische Oberflächenladung eines Niederschlags	Adsorptionsindikatoren
Redoxpotential	Redoxindikatoren, Potentiometrie
Elektrische Leitfähigkeit	Konduktometrie
Kapazität, Induktion	Hochfrequenztitration
Diffusionsstromstärke	Amperometrie, Dead-stop-Methode
Spannung	Voltametrie
Extinktion	Photometrie
Durch die Reaktionsenthalpie bedingte Temperaturveränderung	Thermometrie.

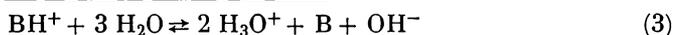
Es ist eine wichtige Aufgabe der Forschung in der analytischen Chemie, neue Indikationsmethoden aufzufinden, weil dadurch eine wachsende Zahl chemischer Reaktionen maßanalytisch verwertbar wird. Die Tendenz geht dahin, physikalische Indikationsverfahren anzuwenden, da diese, im Gegensatz zu den chemischen, nicht in das zu indizierende System eingreifen und dadurch im Prinzip genauer sind. Sie bieten außerdem die Möglichkeit, maßanalytische Bestimmungen zu automatisieren, was für die chemische Industrie von großer Bedeutung ist. Geeigneter für diesen Zweck sind allerdings Verfahren, die nicht auf der Maßanalyse beruhen, wie z. B. Anwendung markierter Verbindungen, Messung der UV- oder IR-Absorption, UV- und Röntgenemissionsspektralanalyse usw.

## G.4. Theoretische Grundlagen der quantitativen Analyse

### 4.1. Säure-Base-Gleichgewichte

Grundlegend für die Berechnung von Säure-Base-Gleichgewichten ist der pH-Wert, da durch ihn die Konzentrationen aller anderen Gleichgewichtspartner festgelegt sind. Die allgemeine Methode zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen besteht darin, daß so viele Gleichgewichtsbedingungen formuliert werden, wie Unbekannte vorhanden sind, und das System von Gleichungen explizit gelöst wird.

Der einfachste Fall ist die Reaktion einer schwachen Säure  $BH^+$  mit Wasser. In diesem System gelten folgende Reaktionsgleichungen:



Nach diesen Gleichungen sind folgende unbekannte Größen zu berechnen:  $c_{BH^+}$ ,  $c_{H_3O^+}$ ,  $c_B$  und  $c_{OH^-}$ .  $c$  = Gleichgewichtskonzentrationen. Es müssen also vier unabhängige Gleichungen mit vier Unbekannten aufgestellt werden. Dissoziationsgleichgewicht der Säure:

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_B}{c_{BH^+}} = K_s, \quad (4)$$

Aus der rechten Seite von Gleichung (3) ergibt sich:  $c_{H_3O^+} = c_{OH^-} + c_B$ . (5)

Ionenprodukt des Wassers:  $c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$  (6)

Massenerhaltungssatz:  $C_0 = c_{BH^+} + c_B$  (7)

$C_0$  ist die Totalkonzentration der schwachen Säure.

Durch Kombination der Gleichungen (4) bis (7) ergibt sich:

$$\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_B}{C_0 - c_B} = \frac{c_{H_3O^+} (c_{H_3O^+} - c_{OH^-})}{C_0 - (c_{H_3O^+} - c_{OH^-})} = \frac{c_{H_3O^+} \left( c_{H_3O^+} - \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} \right)}{C_0 - \left( c_{H_3O^+} - \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} \right)} = K_s \quad (8)$$

$$c_{H_3O^+}^2 + K_s c_{H_3O^+}^2 - (K_w + K_s C_0) c_{H_3O^+} - K_w K_s = 0. \quad (9)$$

Trägt man für verschiedene  $K_s$  die Größe  $c_{H_3O^+}$  gegen  $C_0$  auf, so erhält man ein Nomogramm, aus dem man für alle einwertigen schwachen Säuren den pH-Wert ihrer verschiedenen konzentrierten, wäßrigen Lösungen entnehmen kann.

Leichter erhältliche Beziehungen gewinnt man, wenn in die Gleichungen (4) bis (7) sinnvolle Vernachlässigungen eingeführt werden. Für die wäßrige Lösung einer schwachen Säure gilt:  $c_B \gg c_{OH^-}$  und  $c_{BH^+} \gg c_B$ . Mit diesen Vernachlässigungen ergibt sich aus Gleichungen (5) u. (7):  $c_{H_3O^+} = c_B$  und  $C_0 = c_{BH^+}$  (10).

Damit wird aus Gleichung (4):

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{C_0 \cdot K_s}. \quad (11)$$

Logarithmiert folgt:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \lg C_0 = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg C_0). \quad (12)$$

Analog zu Gleichung (12) ergibt sich für eine schwache Base in wäßriger Lösung:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg C_0), \quad (13)$$

oder, da

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w, \quad (14)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \lg C_0). \quad (15)$$

Damit sind die pH-Werte wäßriger Lösungen einwertiger schwacher Säuren und Basen berechenbar.

#### 4.1.1. pH-Diagramme

pH-Diagramme geben die Konzentrationen der an einem Säure-Base-Gleichgewicht beteiligten Partner in Abhängigkeit vom pH-Wert wieder. Meist trägt man auf der einen Achse den Säurenbruch  $\alpha_{\text{BH}^+}$  bzw. den Basenbruch  $\alpha_B$  und auf der anderen Achse den pH-Wert auf. Die Beziehung zwischen  $\alpha_{\text{BH}^+}$  und dem pH-Wert läßt sich folgendermaßen gewinnen:

Kombination von Gleichung (4) und (7) ergibt:

$$c_B = C_0 \frac{K_s}{K_s + c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{C_0}{1 + c_{\text{H}_3\text{O}^+}/K_s} = \frac{C_0}{1 + 10^{\text{p}K_s - \text{pH}}}, \quad (16)$$

$$c_{\text{BH}^+} = C_0 \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_s + c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{C_0}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_s}}. \quad (17)$$

Der Basenbruch  $\alpha_B = \frac{c_B}{c_B + c_{\text{BH}^+}}$  und der Säurenbruch  $\alpha_{\text{BH}^+} = \frac{c_{\text{BH}^+}}{c_B + c_{\text{BH}^+}}$  ergeben sich zu:

$$\alpha_B = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_s - \text{pH}}}, \quad (18)$$

$$\alpha_{\text{BH}^+} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_s}}. \quad (19)$$

Die Kurven in Bild G.5. stellen den Verlauf der Funktionen (18) und (19) dar.

Aus Bild G.5. geht hervor, daß bei  $\alpha_B = \alpha_{BH^+} = 0,5$  einer großen Schwankung des Verhältnisses  $c_{BH^+}/c_B$  eine nur geringe Schwankung des  $pH$ -Wertes entspricht. Derartige Lösungen mit  $c_{BH^+} \approx c_B$  sind geeignet,  $pH$ -Änderungen in engen Grenzen zu halten, und heißen darum „Pufferlösungen“.

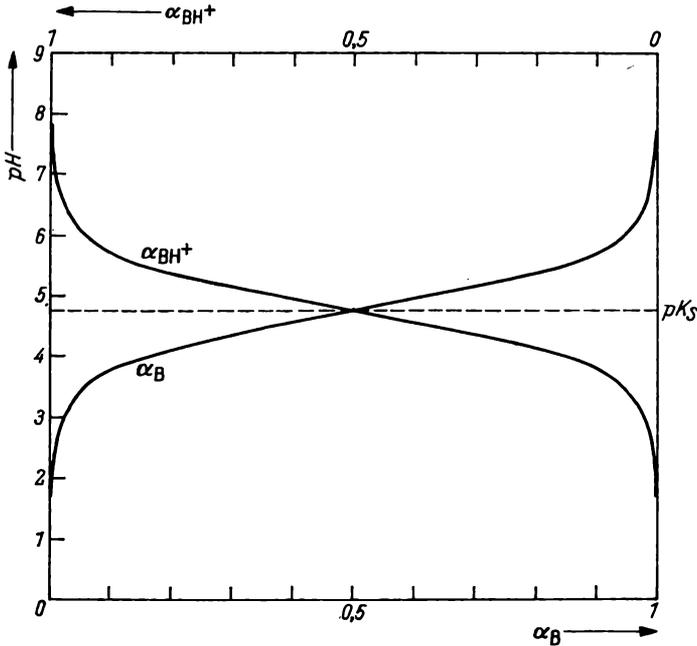


Bild G.5. Abhängigkeit des Säuren- bzw. Basenbruches vom  $pH$ -Wert

#### 4.1.1.1. Logarithmische Diagramme

##### 4.1.1.1.1. Einwertige Säuren und Basen

Eine bequeme Möglichkeit, den  $pH$ -Wert und die Konzentrationen der anderen Gleichgewichtspartner einer Säure-Base-Reaktion zu ermitteln, bieten logarithmische  $pH$ -Diagramme (G. HÄGG; F. SEEL).

Werden die Gleichungen (16) und (17) logarithmiert, so folgt:

$$\lg c_{BH^+} = \lg C_0 - \lg(1 + 10^{pH - pK_s}), \quad (20)$$

$$\lg c_B = \lg C_0 - \lg(1 + 10^{pK_s - pH}). \quad (21)$$

Diese Gleichungen beschreiben im  $\lg c/pH$ -Diagramm Hyperbeln.

Für die Bereiche  $pH < pK_s$ ,  $pH > pK_s$  und für den Punkt  $pH = pK_s$  lassen sich aus den Gleichungen (20) und (21) folgende Beziehungen gewinnen:

$$1. \quad pH < pK_s \quad \lg c_B = \lg C_0 - pK_s + pH \quad (22)$$

$$10^{pK_s - pH} \gg 1 \quad \lg c_{BH^+} = \lg C_0 \quad (23)$$

2.  $pH > pK_s$                        $\lg c_B = \lg C_0$                       (24)  
 $10^{pH-pK_s} \gg 1$                        $\lg c_{BH^+} = \lg C_0 + pK_s - pH$                       (25)
3.  $pH = pK_s$                        $\lg c_B = \lg C_0 - \lg 2$                       (26)

Die Gleichungen (22) bis (25) beschreiben im  $\lg c/pH$ -Diagramm Geraden, die die Hyperbelasymptoten darstellen und sich in den Gebieten  $(pK_s + 2) < pH < (pK_s - 2)$  hinreichend genau der Hyperbel annähern.

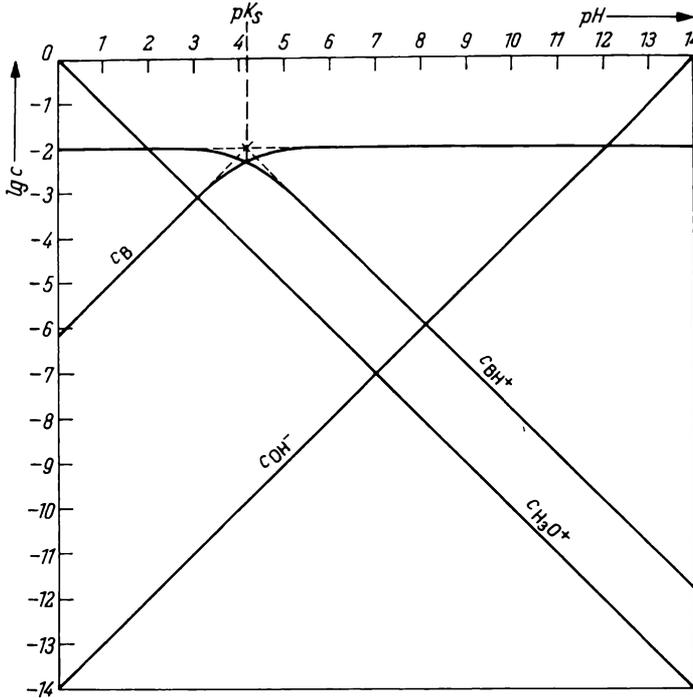


Bild G.6. Logarithmisches pH-Diagramm einer einwertigen, schwachen Säure (Benzoessäure,  $K_s = 6,67 \cdot 10^{-5} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ ;  $C_0 = 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ )

Die Beziehungen (23) und (24) stellen Parallelen zur Abszissenachse dar. Die Konstruktion der Geraden gemäß den Gleichungen (22) und (25) wird erleichtert, wenn man bedenkt, daß sie durch den Punkt mit der Abszisse  $pH = pK_s$  und der durch Gleichung (26) gegebenen Ordinate verlaufen müssen. Die Konstruktion ist am einfachsten aus Bild G.6. zu verstehen, in das außerdem die Geraden  $\lg c_{H_3O^+} = -pH$  und  $\lg c_{OH^-} = -pOH = pH - pK_W$  eingetragen sind. Die  $\lg c_{BH^+}$ -Kurven heißen „Säurelinien“, die  $\lg c_B$ -Kurven „Basenlinien“.

Die Kurven in Bild G.6. vermitteln einige wichtige Kenntnisse:

- a. Im Bereich  $pH < pK_s$  liegt hauptsächlich die Säure, im Bereich  $pH > pK_s$  hauptsächlich die Base vor. Im Gebiet  $pH \approx pK_s$  existieren beide in vergleichbaren Mengen. Diese Folgerungen ergeben sich auch aus den Kurven in Bild G.5.

- b. Der pH-Wert einer wäßrigen Säurelösung ergibt sich folgendermaßen aus dem logarithmischen Diagramm: Da im sauren Gebiet  $c_B \gg c_{OH^-}$  ist, folgt aus Gleichung (5):  $c_{H_3O^+} = c_B$ . Diese Bedingung ist nur im Schnittpunkt der Basenlinie mit der  $\lg c_{H_3O^+}$ -Linie gegeben. Das Lot von diesem Schnittpunkt auf die Abszisse kennzeichnet den pH-Wert der Lösung.

#### 4.1.1.1.2. Mehrwertige Säuren und Basen

Das logarithmische Diagramm einer zweiwertigen Säure  $BH_2^+$  zeigt Bild G.7.

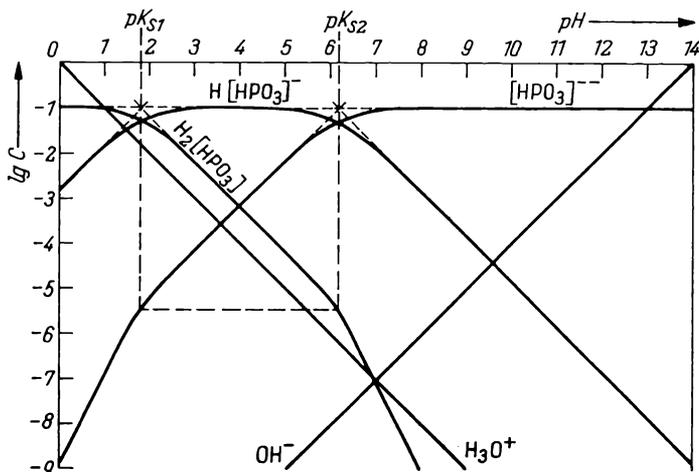
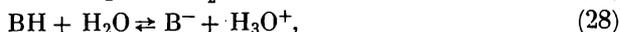
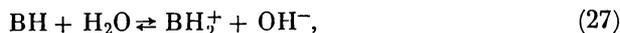


Bild G.7. Logarithmisches pH-Diagramm einer zweiwertigen, schwachen Säure mit  $pK_{s_1} = 1,8$  und  $pK_{s_2} = 6,16$  (phosphorige Säure)

Auch aus dieser Darstellung lassen sich einige wichtige Erkenntnisse entnehmen:

- Die Dissoziation einer mehrwertigen Säure verläuft stufenweise. Im Gebiet  $pH < pK_{s_1}$  ist nämlich  $c_{BH_2^+} \gg c_{BH} \gg c_{B^-}$ .
- Liegen die  $pK_s$ -Werte genügend weit auseinander (mehr als vier pH-Einheiten), so können die steilen Kurvenäste unberücksichtigt bleiben, da sie sehr niedrigen Konzentrationen entsprechen. Dann aber gleicht das resultierende Diagramm dem eines Gemisches zweier einwertiger, schwacher Säuren mit den Säurekonstanten  $K_{s_1}$  und  $K_{s_2}$ .
- In dem Gebiet  $pK_{s_1} < pH < pK_{s_2}$ , in dem vorwiegend der Ampholyt  $BH$  beständig ist, sind  $c_{H_3O^+}$  und  $c_{OH^-}$  klein gegenüber  $c_{BH_2^+}$  und  $c_{B^-}$ . Das bedeutet, daß  $BH_2^+$  und  $B^-$  nicht in erster Linie aus der Säure-Base-Reaktion mit Wasser:



sondern hauptsächlich aus der Disproportionierung des Ampholyten  $BH$  stammen müssen:



Dann gilt:

$$c_{\text{BH}_2^+} \approx c_{\text{B}^-} \quad (30)$$

Setzt man diese Beziehung in das Produkt der Säurekonstanten ein, so folgt:

$$K_{s_1} \cdot K_{s_2} = \frac{c_{\text{BH}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{BH}_2^+}} \cdot \frac{c_{\text{B}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{BH}}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \quad (31)$$

Logarithmiert ergibt sich:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{s_1} + \text{p}K_{s_2}) \quad (32)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich auch der pH-Wert wäßriger Lösungen eines binären Salzes einer schwachen Säure mit einer schwachen Base berechnen, wie z. B. Ammoniumacetat, Ammoniumcyanid usw.

Die Formeln (12), (13), (15) und (32) können natürlich auch dazu dienen, den pH-Wert im Äquivalenzpunkt von Säure-Base-Titrationsen zu berechnen. Versetzt man z. B. die schwache Säure HAc mit der äquivalenten Menge NaOH, wodurch der Äquivalenzpunkt erreicht wird, resultiert eine Lösung des Salzes NaAc, deren pH-Wert nach Gleichung (12) oder (13) berechnet werden kann. Für den pH-Wert des Äquivalenzpunktes wurde von BJERRUM die Bezeichnung „Titrierexponent“ und das Symbol pT eingeführt.

#### 4.1.2. Titrationskurven

Titrationskurven geben den pH-Wert einer titrierten Lösung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Titratorsäure oder -base wieder. Auf der Ordinatenachse wird der pH-Wert, auf der Abszissenachse der Titrationsgrad  $\tau = C/C_0$  aufgetragen ( $C =$  zugegebene Menge des Titrators,  $C_0 =$  zur Erreichung des Äquivalenzpunktes notwendige Titratormenge). Es ergeben sich Kurven des in Bild G.8. dargestellten Typs. Aus den Kurven in Bild G.8. geht folgendes hervor: Bei konstanter Ausgangskonzentration der zu titrierenden Säuren wird die Gestalt der Titrationskurven durch den  $\text{p}K_s$ -Wert bestimmt. Der pH-Sprung im Äquivalenzpunkt ist um so größer, je stärker die Säure ist. Sehr schwache Säuren lassen sich in wäßriger Lösung nicht mehr titrieren, da der Äquivalenzpunkt nicht durch einen pH-Sprung angezeigt wird. Die Lage des  $\text{p}K_s$ -Werts auf der Kurve ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$K_s = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}} \quad (33)$$

$$\text{p}K_s = \text{pH} - \lg \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}} \quad (34)$$

Nach Zugabe der halben stöchiometrischen Menge starker Base, also  $\tau = 0,5$ , gilt in guter Näherung:  $c_{\text{B}} = c_{\text{BH}^+}$  und damit  $\text{p}K_s = (\text{pH})_{1/2}$ , wobei  $(\text{pH})_{1/2}$  das pH bei  $\tau = 0,5$  ist. Zwei weitere, den Verlauf der Titrationskurve festlegende Punkte ergeben sich direkt aus den Gleichungen (12) und (13): der pH-Wert der

Ausgangslösung (auf der Ordinatenachse  $\tau = 0$ ) und der Titrere exponent (auf der Parallelen zur Ordinatenachse  $\tau = 1$ ).

Die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Ausgangskonzentration zeigt Bild G.9. Aus den Kurven in Bild G.9. läßt sich folgendes entnehmen:

- Der pH-Sprung im Äquivalenzpunkt ist um so kleiner, je niedriger die Ausgangskonzentration der Säure ist.
- Die Titrationskurven schwacher Säuren sind im Bereich  $0 < \tau < 1$  weniger konzentrationsabhängig als die starker Säuren und verlaufen alle durch den Punkt ( $\tau = 0,5$ ;  $\text{pH} = \text{p}K_s$ ) mit Ausnahme von Lösungen mit  $C_0 < K_s$ .

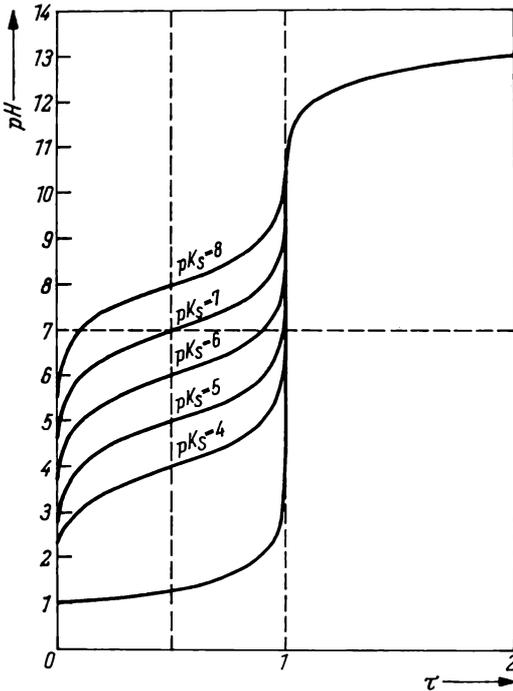


Bild G.8. Titration von 0,1 N Säuren mit einer starken Base (die an die Kurven geschriebenen Ziffern sind die  $\text{p}K_s$ -Werte)

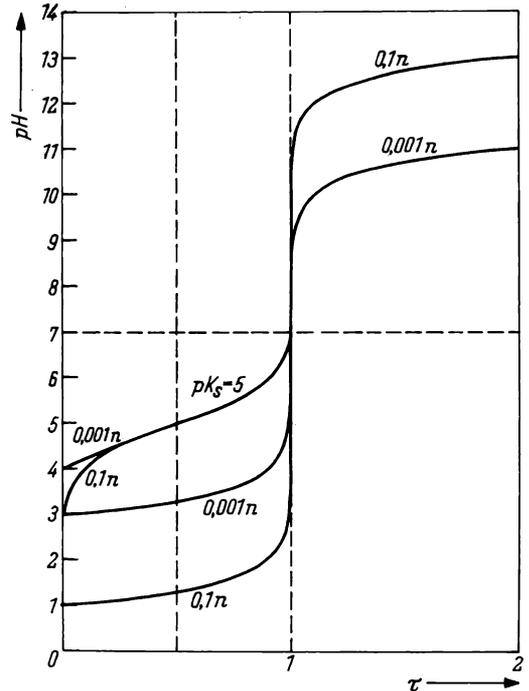


Bild G.9. Titration verschieden konzentrierter starker und schwacher Säuren mit einer starken Base

Logarithmische Diagramme ermöglichen eine besonders einfache Konstruktion von Titrationskurven, wie Bild G.10. an der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base zeigt. Die Zusammenhänge werden am besten der Abbildung entnommen.

Die Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Menge der zur Titration einer schwachen Säure zugegebenen starken Base läßt sich

durch die LINEWEAVER-BURK-Gleichung<sup>1)</sup> darstellen. Man erhält sie durch Umformen von Gleichung (16):

$$\frac{1}{c_B} = \frac{1}{C_0 K_s} \cdot c_{H_3O^+} + \frac{1}{C_0} \quad (35)$$

Die Gleichgewichtskonzentration  $c_B$  kann mit guter Näherung gleich der Menge der zugesetzten starken Base  $C$  gesetzt werden. Trägt man  $1/c_B$  gegen  $c_{H_3O^+}$  auf, so erhält man eine lineare Beziehung, die dazu dienen kann, mit zwei bis drei pH-Messungen die Säurekonstante zu bestimmen.

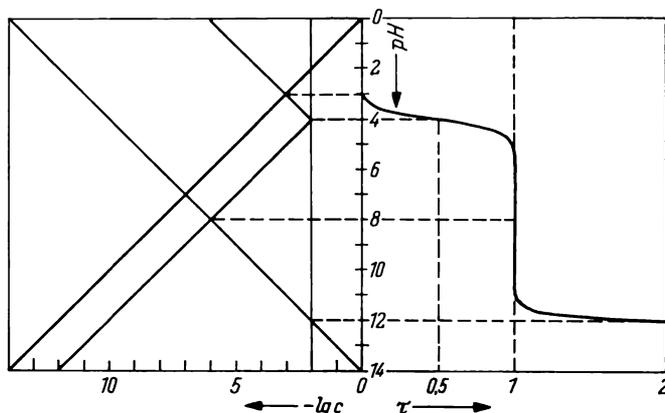


Bild G.10. Konstruktion einer Säure-Base-Titrationskurve mit Hilfe des logarithmischen pH-Diagramms

(entnommen aus: F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

### 4.1.3. pH-Indikatoren

pH-Indikatoren sind meist organische schwache Säuren oder Basen, deren Ionen anders gefärbt sind als die undissoziierten Molekeln. Absorbieren beide Gleichgewichtspartner im sichtbaren Bereich des Spektrums, spricht man von zweifarbigen Indikatoren. Absorbiert einer der beiden Partner außerhalb des sichtbaren Bereichs, so ist der Indikator einfarbig (Phenolphthalein).

Je nachdem, ob sich der Indikator innerhalb der titrierten Lösung befindet oder außerhalb angewandt wird, spricht man von interner oder externer Indizierung. Diese wird angewandt, wenn der Indikator in der titrierten Lösung derart mit einem der Reaktionspartner reagiert, daß eine Endpunktserkennung unmöglich wird. Zum Beispiel kann der Äquivalenzpunkt der Titration von Zink-Ionen mit Natriumsulfid-Maßlösung durch eine Kobaltsalz-Lösung angezeigt

<sup>1)</sup> LINEWEAVER, H., und D. BURK, J. Amer. chem. Soc. 56, 658 (1934); SOLOMONS, C. C., J. chem. Educat. 42, 225 (1965).

werden, die nach jedem Reagenzzusatz mit einem klaren Tropfen der titrierten Lösung versetzt wird und schwarzes Kobaltsulfid ergibt, sobald diese Sulfid-Ionen im geringen Überschuß enthält. Bei Zusatz des Indikators zur titrierten Lösung würde durch Reaktion zwischen Kobalt- und Sulfid-Ionen schon weit vor dem Äquivalenzpunkt Kobaltsulfid ausfallen.

Die Reaktion einer Indikatorneutralsäure läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Für diese Reaktion lautet das logarithmierte Massenwirkungsgesetz:

$$pH = pK_I - \lg \frac{c_{IH}}{c_{I^-}} - \lg \frac{\gamma_{IH}}{\gamma_{I^-}} \quad (37)$$

$pK_I$  ist der Indikatorexponent.

In verdünnter Lösung kann in erster Näherung  $\gamma_{IH} \approx \gamma_{I^-} \approx 1$  gesetzt werden. Dann entspricht jedem  $pH$  ein bestimmtes Verhältnis  $c_{IH}/c_{I^-}$ . Nimmt man an, daß gleichkonzentrierte Lösungen von  $IH$  und  $I^-$  gleiche Farbintensität aufweisen und diese der Konzentration proportional ist, sollte man erwarten, daß innerhalb eines relativ großen  $pH$ -Bereichs die reine Farbe des Ions annähernd kontinuierlich in die der undissoziierten Molekel übergeht. Danach wäre es nicht möglich, einen bestimmten  $pH$ -Wert durch scharfen Farbwechsel zu erkennen. In diesem Zusammenhang ist jedoch eine physiologische Eigenart des menschlichen Sehapparates von Vorteil: Er erkennt eine Farbe so lange als rein, bis eine hinzugemischte zweite 1/10 der Intensität der ersten Komponente überschreitet. Der reine Farbton der zweiten Komponente wird beobachtet, wenn deren Intensität zehnmal größer als die der ersten ist.

Beim Übergang aus dem sauren ins alkalische Gebiet ergibt sich für eine Indikatorneutralsäure der  $pH$ -Wert der ersten, beobachtbaren Farbänderung aus Gleichung (37) zu:

$$(pH)_1 = pK_I - \lg 10 = pK_I - 1. \quad (38)$$

Bei weiterer  $pH$ -Vergrößerung tritt die reine Farbe des Indikatoranions auf bei

$$(pH)_2 = pK_I - \lg \frac{1}{10} = pK_I + 1. \quad (39)$$

Es ergibt sich ein Umschlagbereich von  $\Delta pH = 2$ . Dieser Bereich liegt bei Gültigkeit der oben erwähnten Voraussetzungen symmetrisch um den Umschlagspunkt herum, der sich für  $c_{IH} = c_{I^-}$  ergibt. Für diese Bedingung folgt nämlich  $pH = pK_I$ .

Diese Ableitung gilt, wie aus dem Text hervorgeht, nur für zweifarbige Indikatoren. Wie aus Gleichung (37) ersichtlich, ist für diese Indikatoren das Umschlags- $pH$  nur abhängig von dem Verhältnis  $c_{IH}/c_{I^-}$  und nicht von der Indikatorgesamt-konzentration

$$C_0 = c_{IH} + c_{I^-}. \quad (40)$$

Auch für einfarbige Indikatoren gilt Gleichung (37). Wiederum soll das Verhalten beim Übergang aus dem sauren ins alkalische Medium betrachtet werden. Es gelte wieder  $\gamma_{IH} \approx \gamma_{I^-} \approx 1$ .  $IH$  sei die farblose Komponente. Diejenige Kon-

zentration der farbigen Komponente  $I^-$ , die gerade erkennbar ist, sei  $c'_{I^-}$ . Dann gilt für das pH, bei dem der erste Farbstich beobachtet wird:

$$pH = pK_I - \lg \frac{c_{IH}}{c_{I^-}} = pK_I - \lg \frac{C_0 - c'_{I^-}}{c'_{I^-}}. \quad (41)$$

$$pH = pK_I - \lg \left( \frac{C_0}{c'_{I^-}} - 1 \right). \quad (42)$$

Im allgemeinen wird die Gesamtkonzentration des Indikators groß gegen die gerade beobachtbare Minimalkonzentration der farbigen Komponente sein. Dann wird, da  $\frac{C_0}{c'_{I^-}} \gg 1$ ,

$$pH = pK_I - \lg \frac{C_0}{c'_{I^-}}. \quad (43)$$

Im Gegensatz zu Gleichung (37) geht hier die Totalkonzentration des Indikators ein. Beim Arbeiten mit einfarbigen Indikatoren muß daher auf konstante Indikatorkonzentration geachtet werden!

Ein weiterer Unterschied folgt aus einem Vergleich der Gleichungen (37) und (43): Während zweifarbige Indikatorneutralsäuren immer in erster Näherung bei  $pH = pK_I$  umschlagen, ist das bei einfarbigen nie der Fall. Bei ihnen tritt der Farbumschlag immer bei  $pH < pK_I$  ein, da  $C_0 > c'_{I^-}$  ist!

Eine umfangreiche Zusammenstellung von Säure-Basen-Indikatoren findet sich bei K. KODAMA [18].

#### 4.1.3.1. Der Salzeffekt

In den bisherigen Betrachtungen wurde der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt. Wird jedoch in konzentrierten Salzlösungen titriert oder eine kolorimetrische pH-Bestimmung durchgeführt, ist in Gleichung (37) das Glied mit den Aktivitätskoeffizienten  $F_I = \lg \gamma_{IH}/\gamma_{I^-}$  zu berücksichtigen.  $F_I$  heißt Salzfehler. Da die elektrostatischen Wirkungen neutraler Molekeln gering sind, kann mit guter Näherung  $\gamma_{IH} \approx 1$  gesetzt werden. Gleichung (37) geht dann über in

$$pH = pK_I - \lg \frac{c_{IH}}{c_{I^-}} + \lg \gamma_{I^-}. \quad (44)$$

Im Umschlagspunkt  $c_{IH} = c_{I^-}$  gilt nicht mehr  $pH = pK_I$ , sondern

$$pH < pK_I, \quad (45)$$

da in nicht zu konzentrierten Lösungen  $\gamma_{I^-} < 1$  ist.

#### 4.1.3.2. Einfluß nichtwäßriger Lösungsmittel auf den Umschlagsbereich des Indikators

In nichtwäßrigen Medien gelöste Elektrolyte haben geringere Dissoziationsgrade als in wäßrigen Lösungen, was auf die gegenüber Wasser niedrigere Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die niedrigere Solvatationsenergie der Ionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln zurückzuführen ist.

Eine Indikatorneutralsäure würde also in einer alkoholischen Lösung bei einem höheren pH umschlagen als in Wasser.

## 4.1.4. Der Indikatorfehler

## 4.1.4.1. Der systematische Indikatorfehler

Der systematische Indikatorfehler ergibt sich, wenn Titrere exponent und Indikator exponent nicht übereinstimmen (Bild G.11.). Der absolute Fehler  $F$  ist definiert als die Differenz zwischen der bis zum Endpunkt zugegebenen Menge  $C$  und der zur Erreichung des Äquivalenzpunktes nötigen Menge  $C_0$  an Maßlösung, beides in mol/l Probelösung:

$$F = C - C_0. \quad (46)$$

Die Volumenvergrößerung ist dabei nicht berücksichtigt.

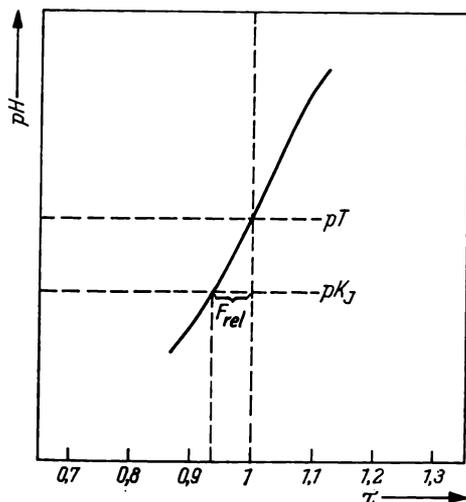


Bild G.11. Der systematische Titrationsfehler  $F_{rel}$   
(s. Quellenangabe zu Bild G.10.)

$C_0$  ist identisch mit der Ausgangskonzentration der Probelösung. Die Größe  $C - C_0$  läßt sich durch die Gleichgewichtskonzentrationen folgendermaßen darstellen:

Da keine freien Protonen in wäßriger Lösung existieren, muß die Menge der entstandenen Basen gleich der der entstandenen Säuren sein. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Wasser als Base und Säure reagiert. Wird nun mit einer starken Base titriert, gilt in jedem Stadium:



$C$  ist die Menge zugegebener starker Base und steht darum auf der „Säureseite“ der Gleichung, weil eine starke Base auch im alkalischen Medium 100%ig in ihre korrespondierende Säure übergeht. Die Totkonzentration der schwachen Säure ist

$$C_0 = c_{BH^+} + c_B. \quad (48)$$

Aus Gleichung (47) und (48) folgt:

$$F = C - C_0 = (c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}) - c_{\text{BH}^+}. \quad (49)$$

Gleichung (49) gilt für die Titration von Säuren. Für die Titration von Basen muß vor die Klammer ein Minuszeichen und anstelle von  $c_{\text{BH}^+}$  die Gleichgewichtskonzentration der Base  $c_{\text{B}}$  gesetzt werden. Die drei Konzentrationen lassen sich aus einem logarithmischen pH-Diagramm entnehmen.

Wird  $c_{\text{BH}^+}$  durch Gleichung (17) substituiert, ergibt sich:

$$F = (c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}) - C_0 \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{K_s + c_{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (50)$$

Für Basen ist in der modifizierten Gleichung (49) für  $c_{\text{B}}$  der Ausdruck aus Gleichung (16) einzusetzen.

Für die Titration einer starken Säure gilt  $K_s \gg 1$  und damit:

$$F' = c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (51)$$

Der relative Fehler ergibt sich aus der Beziehung:

$$F_{\text{rel}} = \frac{F}{C_0}. \quad (52)$$

*Beispiele:*

1. Bei der Titration einer 0,1 N starken Säure mit einer starken Base gegen Methylorange ( $pK_I = 3,8$ ) beträgt der relative Fehler:

$$F_{\text{rel}} = \frac{10^{-10,2} - 10^{-3,8}}{0,1} \approx - \frac{10^{-3,8}}{0,1} \approx -1,6 \cdot 10^{-3} = -0,16\%.$$

Gegen Phenolphthalein ( $pK_I = 8,2$ ) beträgt der Fehler:

$$F_{\text{rel}} = \frac{10^{-5,8} - 10^{-8,2}}{0,1} \approx 10 \cdot 10^{-5,8} \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \approx +0,002\%.$$

2. Innerhalb welchen pH-Bereiches müssen die Indikatorexponenten liegen, wenn eine 0,01 N Base auf 0,1% genau titriert werden soll?

$$-(c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \frac{0,1}{100} \cdot 0,01 = 10^{-5},$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} - c_{\text{OH}^-} = 10^{-5}.$$

Diese Beziehung ist näherungsweise erfüllt, wenn  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 10^{-5}$  mol/l ( $c_{\text{OH}^-}$  ist dann  $10^{-9}$  mol/l und gegen  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  zu vernachlässigen) und wenn  $c_{\text{OH}^-} \approx 10^{-5}$  mol/l (jetzt ist  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx 10^{-9}$  mol/l zu vernachlässigen). Für die beabsichtigte Titration sind also Indikatoren zu verwenden, deren Indikatorexponenten zwischen  $pH = 5$  und  $pH = 9$  liegen.

Ob sich ein Indikator für eine bestimmte Titration eignet, kann man qualitativ dadurch abschätzen, daß man das Umschlagsintervall des Indikators in das  $\tau/pH$ -Diagramm einzeichnet (Bild G.12.).

Danach kann 0,1 N Salzsäure sehr genau gegen Phenolphthalein und Methylorange, 0,1 N Essigsäure nur noch gegen Phenolphthalein titriert werden.

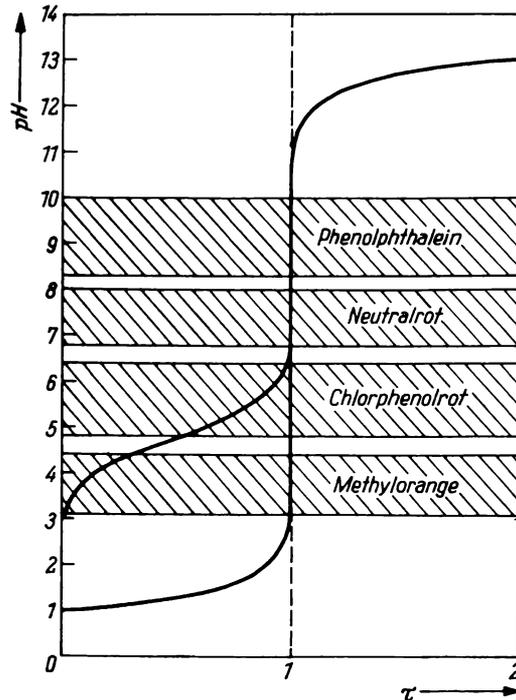


Bild G.12. Eignung verschiedener Indikatoren für die Titration 0,1 N starker Säuren und 0,1 N Essigsäure

#### 4.1.4.2. Der zufällige Indikatorfehler

Auch wenn der systematische Indikatorfehler gleich Null ist, Titrier- und Indikator exponent also übereinstimmen, tritt ein zufälliger Indikatorfehler dadurch auf, daß sich der Umschlagspunkt visuell nur innerhalb eines physiologisch bedingten Schwankungsbereiches festlegen läßt, der bis zu  $\pm 0,4$  pH-Einheiten betragen kann. Bild G.13. demonstriert die Auswirkungen dieses Fehlers. Der absolute, zufällige Fehler  $\Delta C$  hängt also von der Steigung der Titrationskurve  $dpH/dC$  ab. Betrachtet man das Kurvenstück zwischen  $pH_1$  und  $pH_2$  näherungsweise als linear, so kann formuliert werden:

$$\frac{dpH}{dC} = \frac{\Delta pH}{\Delta C} \quad (53)$$

Laut Definition ist  $\beta = dC/dpH$  die Pufferkapazität, und es folgt:

$$F = \Delta C = \beta \cdot \Delta pH. \quad (54)$$

$\beta$  wird folgendermaßen berechnet: Für die Titration einer schwachen Säure  $BH^+$  mit einer starken Base gilt Gleichung (47). Wird darin  $c_B$  durch Gleichung (16) ersetzt, so ergibt sich:

$$C = c_{OH^-} - c_{H_3O^+} + C_0 \frac{K_s}{K_s + c_{H_3O^+}}. \quad (55)$$

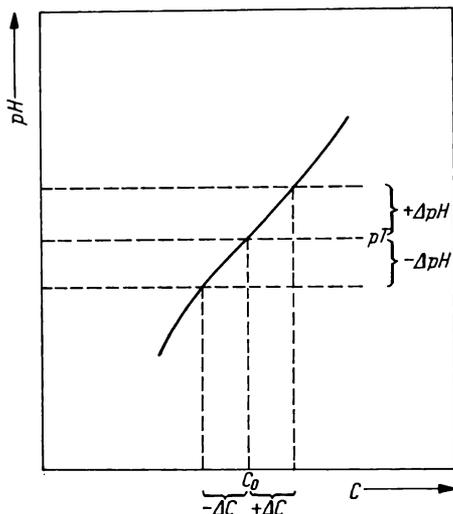


Bild G.13. Der zufällige Titrationsfehler  $\pm \Delta C$

(entnommen aus: F. SEEL, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

Aus Gleichung (55) kann der Differentialquotient  $\beta = dC/dpH$  berechnet werden. Es folgt:

$$\beta = \frac{dC}{dpH} = 2,3 \left( c_{OH^-} + c_{H_3O^+} + C_0 \frac{K_s \cdot c_{H_3O^+}}{(K_s + c_{H_3O^+})^2} \right). \quad (56)$$

Aus den Gleichungen (56) und (54) ergibt sich für den absoluten Fehler:

$$F = \pm 2,3 \cdot \Delta pH \left( c_{OH^-} + c_{H_3O^+} + C_0 \frac{K_s \cdot c_{H_3O^+}}{(K_s + c_{H_3O^+})^2} \right). \quad (57)$$

Gleichung (57) gilt sowohl für die Titration von Säuren als auch für die von Basen. Für  $K_s$  ist immer die Säurekonstante einzusetzen.

Gleichung (57) läßt sich weiter vereinfachen. Mit den Gleichungen (16) und (17) folgt:

$$F = \pm 2,3 \cdot \Delta pH \left( c_{H_3O^+} + c_{OH^-} + \frac{c_{BH^+} \cdot c_B}{c_{BH^+} + c_B} \right). \quad (58)$$

In der Nähe des Äquivalenzpunktes der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base gilt:  $c_{\text{BH}^+} \ll c_{\text{B}}$ , und aus Gleichung (58) folgt damit:

$$F = \pm 2,3 \cdot \Delta pH (c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} + c_{\text{BH}^+}). \quad (59)$$

Für die Titration schwacher Säuren mit starken Basen gilt Gleichung (47). Da ferner  $C_0 = c_{\text{BH}^+} + c_{\text{B}}$  und in der Nähe des Äquivalenzpunktes  $C \approx C_0$  sind, wird aus Gleichung (47):

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{BH}^+} = c_{\text{OH}^-}. \quad (60)$$

Wird damit in Gleichung (59) eingegangen, folgt:

$$F = \pm 2,3 \cdot \Delta pH \cdot 2(c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{BH}^+}) \quad (61)$$

oder

$$F = \pm 2,3 \cdot \Delta pH \cdot 2c_{\text{OH}^-}. \quad (62)$$

Wie erwähnt, gilt bei der Anwendung visueller Indikatoren  $\Delta pH \approx 0,4$ . Damit ergibt sich annähernd

$$F \approx \pm 2(c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{BH}^+}) \quad (63)$$

oder

$$F \approx \pm 2c_{\text{OH}^-}. \quad (64)$$

Für die Titration starker Säuren mit starken Basen folgt, da  $c_{\text{BH}^+} = 0$ , aus Gleichung (63):

$$F \approx \pm 2c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (65)$$

und der relative Fehler

$$F_{\text{rel}} \approx \pm \frac{2 \cdot 10^{-7}}{C_0}. \quad (66)$$

Starke Säuren oder Basen lassen sich also auch in hoher Verdünnung genau titrieren, wenn am Neutralpunkt umschlagende Indikatoren verwendet werden.

Der Fehler bei der Titration einer schwachen Säure ergibt sich am einfachsten aus Gleichung (64). Berücksichtigt man die Beziehung für den Titrierexponenten (Gleichung (13)), so wird aus Gleichung (64):

$$F = \pm 2 \sqrt{K_B \cdot C_0} = \pm 2 \sqrt{\frac{K_w \cdot C_0}{K_s}}. \quad (67)$$

Der relative Fehler folgt aus der Beziehung:

$$F_{\text{rel}} = \pm 2 \sqrt{\frac{K_B}{C_0}} = \pm 2 \sqrt{\frac{K_w}{K_s \cdot C_0}}. \quad (68)$$

Der zufällige relative Fehler wird also um so größer, je schwächer und je verdünnter die zu titrierende Säure ist.

### 4.1.5. Versuche

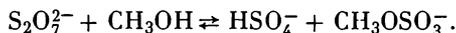
#### 4.1.5.1. Bestimmung des Hydrogensulfat- und Pyrosulfatgehaltes eines Gemisches beider Komponenten<sup>1)</sup>

In 100 ml auf  $t = 0^\circ\text{C}$  gekühlten und im Eisbad befindlichen Wassers mit 3 Tropfen Mischindikator (Methylrot-Bromkresolgrün) werden unter Rühren etwa 100 mg des zu analysierenden Gemisches schnell eingetragen, möglichst schnell mit Natronlauge neutralisiert und die aus der Hydrolyse des Pyrosulfats freiwerdenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ständig wegtitriert. Eine Stunde lang wird jede Minute der Stand des Meniskus notiert. Die Zeitzählung beginnt bei Einwurf der Substanz in das Wasser.

Man trage die verbrauchten Volumina gegen die Zeit auf und berechne aus der Kurve den Hydrogensulfat- und den Pyrosulfatgehalt der Probe. Aus der logarithmisch aufgetragenen Hydrolysegeschwindigkeitskurve berechne man die Hydrolysehalbwertszeit des Pyrosulfats.

Dieser Versuch läßt sich in interessanter Weise erweitern. Beispielsweise kann durch Verfolgen der Pyrosulfathydrolyse bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie der Hydrolyse der S—O—S-Bindung berechnet werden.

Wird bei diesen Titrationen Methylalkohol hinzugesetzt, so verändert sich die Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Methanolmenge, und es wird nicht mehr die stöchiometrisch zu erwartende Laugenmenge verbraucht. Das ist verursacht durch folgende Reaktion:



#### 4.1.5.2. Analyse eines vernetzten Phosphats

Etwa 200 mg feinpulverisierten vernetzten Phosphats werden in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung acht Stunden gekocht. Dadurch werden alle P—O—P-Bindungen hydrolysiert. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 0,1 N Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch sei  $v_1$ . Nun wird mit 0,1 N Säure gegen Mischindikator zurücktitriert, wobei  $v_2$  ml verbraucht werden.  $v_1$  gibt die Molmenge stark und schwach saurer OH-Gruppen,  $v_2$  nur die der schwach sauren OH-Gruppen an. Man leite ab, wie man aus beiden Werten den Phosphor- und Natriumgehalt und den Gehalt an Vernetzungsgruppen berechnen kann!

#### 4.1.5.3. Titrimetrische Sulfatbestimmung mit Benzidin<sup>2)</sup>

## 4.2. Die Redoxgleichgewichte

Redox titrationen beruhen auf der maßanalytischen Verwendung von Redoxreaktionen. Allen Berechnungen liegt die NERNSTsche Gleichung zugrunde, die

<sup>1)</sup> THILO, E., und F. VON LAMPE, Z. anorg. allg. Chem. 319, 387 (1963).

<sup>2)</sup> MELDRUM, W. B., und I. G. NEWLIN, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 1, 231 (1929).

im Kapitel C.III. ausführlich besprochen wurde. Der Verlauf von Redox-titrationen läßt sich durch Titrationskurven wiedergeben, deren Gestalt denen bei Säure-Basen-Reaktionen ähneln. Bild G.14. zeigt die Kurve, die sich aus der Titration von Eisen(II)- mit Cer(IV)-Ionen in schwefelsaurer Lösung ergibt.

Wie der Äquivalenzpunkt von Säure-Basen-Reaktionen durch ein definiertes pH charakterisiert ist, wird der Äquivalenzpunkt von Redox-titrationen durch ein bestimmtes Redoxpotential gekennzeichnet. Zur Durchführung von Redox-titrationen muß also die Möglichkeit bestehen, Potentiale zu indizieren.

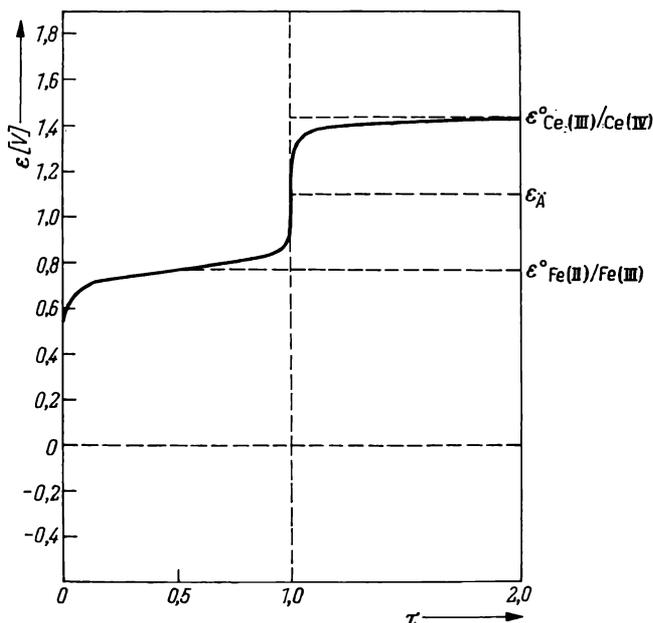


Bild G.14. Redox-titration von Fe(II)- mit Ce(IV)-Ionen

Die allgemein anwendbare Möglichkeit zur Endpunktsanzeige ist die Potentiometrie. Auf sie wird in Kapitel G.II.6. näher eingegangen. Daneben existiert eine ganze Reihe visueller Redoxindikatoren. In manchen Fällen indizieren sich die Reaktionen selbst, z. B. bei Titrationen mit Permanganat.

Im Unterschied zu Säure-Basen- und Fällungsreaktionen, die mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen, sind Redoxreaktionen häufig gehemmt. Das bedeutet: Eine Redoxreaktion, die nach Lage ihrer Gleichgewichtskonstanten ablaufen müßte, geht nicht oder, genauer, nur sehr langsam vonstatten. Diese für Redoxsysteme charakteristischen Hemmungen können dadurch bedingt sein, daß im Verlaufe der Reaktionen oft stabile Komplexe abgebaut werden müssen, z. B.  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  usw.

Diese Ursache wird auch bei den Ionen eine Rolle spielen, die normalerweise nicht als Komplexe geschrieben werden, wie z. B. Cr(III), Ti(III), Fe(III) u. a.

Grundsätzlich liegen nämlich in wäßrigen Lösungen keine freien, sondern immer hydratisierte Ionen vor, deren Stabilität und Definiertheit, ausgedrückt durch die Konstanz in der Zahl der Liganden und im Radius des hydratisierten Ions, mit zunehmendem Ionenpotential  $e/r$  wachsen. Kleine, hochgeladene Kationen bilden in wäßrigen Systemen normalerweise relativ stabile Aquokomplexe, z. B.  $\text{Cr}(\text{OH}_2)_4^{3+}$ , die um so stärker protolysiert sind, je kleiner das Zentralion ist.

Ein weiterer, wahrscheinlich noch allgemeinerer Grund für Hemmungen bei Redoxreaktionen ist die oft gleichartige elektrische Ladung der miteinander reagierenden Ionen, z. B.  $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_3^- + \text{J}^-$ ,  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$  u. a. m. In diesen Fällen erfordert der Reaktionsablauf die vorherige Überwindung der COULOMBSchen Abstoßung.

Redoxreaktionen sind außerdem dann gehemmt, wenn die Änderungen der Oxydationsstufen von Oxydations- und Reduktionsmittel nicht gleich groß sind. In diesen Fällen ist die Elektronenübertragung nicht in einem einzigen bimolekularen Schritt möglich, sondern erfordert eine Folge bimolekularer Reaktionen oder eine Reaktion höherer Ordnung. Im ersten Fall tritt intermediär ein energiereiches Zwischenprodukt auf, im zweiten Fall werden Stöße von mehr als zwei Partnern notwendig, ein Vorgang mit geringer Wahrscheinlichkeit.

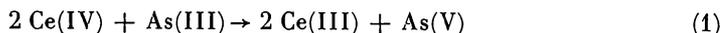
All diese Einflüsse äußern sich in einer hohen Aktivierungsenergie vieler Redoxreaktionen, die nach der ARRHENIUSschen Gleichung zu einer kleinen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten führt.

Reaktionshemmungen lassen sich auf zwei Wegen aufheben: durch Katalyse und durch Induktion.

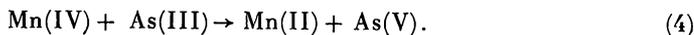
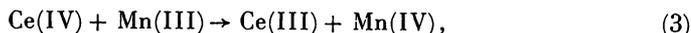
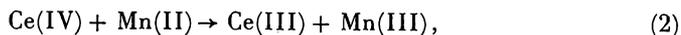
### *Katalyse*

Durch einen Katalysator wird im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Das beruht meist darauf, daß er einen Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie als die direkte Reaktion ermöglicht. Der Katalysator nimmt an dieser Umsetzung teil, wird aber durch sie wieder zurückgebildet, so daß er im Endeffekt unverändert vorliegt.

*Beispiel:* Die Reaktion



verläuft sehr langsam, da sie nicht durch einen bimolekularen Reaktionsschritt vonstatten gehen kann. Werden zu dem System jedoch  $\text{Mn(II)}$ -Ionen gegeben, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Zwischenreaktionen beträchtlich erhöht:



Diese Gleichungen stellen eine Folge ausschließlich bimolekularer Reaktionen dar. Ihre Addition ergibt die Gesamtgleichung (1).

Weitere Beispiele für katalysierte Reaktionen geben die Aufstellungen (5) bis (12) wieder.

<i>Reaktion</i>	<i>Katalysatoren</i>	
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{MnO}_4^-$	$\text{J}^-$	(5)
$\text{ClO}_3^- + \text{J}^-$	Os, Ru, V	(6)
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Ce(IV)}$	$\text{OsO}_4, \text{Mn(II)}, \text{J}^-$	(7)
$\text{Ce(IV)} + \text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	(8)
$\text{J}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{VO}_4^{3-}$	(9)
$\text{Fe(III)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{Cu(II)}$	(10)
$\text{Mn(II)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{Ag}^+$	(11)
$\text{J}_2 + \text{N}_3^-$	$\text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SCN}^-$	(12)

Oft ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer katalysierten Reaktion proportional der Katalysatorkonzentration. Derartige Reaktionen ermöglichen eine quantitative Bestimmung des Katalysators durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.

### *Induktion*

Verläuft eine Reaktion zwischen *A* und *B* erst nach Zusatz der Komponente *C* mit merklicher Geschwindigkeit und wird *C* dabei verbraucht (Gegensatz zu einer katalysierten Reaktion!), so nennt man die Reaktion zwischen *A* und *B* induziert. Die Reaktion zwischen *A* und *C* heißt Primärreaktion. *A* heißt Akteur, *B* Akzeptor und *C* Induktor.

Die Wirkungsweise der Primärreaktion  $A + C$  beruht darauf, daß sie ihre freie Enthalpie auf das System  $A + B$  überträgt, wodurch dieses leichter die Barriere der Aktivierungsenergie überschreiten kann. Beispiele für induzierte Reaktionen geben die Gleichungen (13) bis (19).

Beispiele für induzierte Reaktionen:

<i>Induzierte Reaktion</i>	<i>Primärreaktion</i>	
$\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_4^-$	(13)
$\text{Mn(II)} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Mn(III)}$	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	(14)
$\text{J}^- + \text{O}_2$	$\text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{Fe(III)}, [\text{Fe(CN)}_6]^{3-}, \text{V(V)}$	(15)
$\text{Cl}^- + \text{MnO}_4^-$	$\text{Fe(II)} + \text{MnO}_4^-$	(16)
$\text{O}_2 + \text{Sn(II)}$	$\text{Sn(II)} + \text{C}_4\text{O}_4^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}_2$	(17)
Red. + $\text{O}_2$	Red. + Ox.	(18)
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CrO}_4^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{H}_2\text{O}_2$	(19)

In der Maßanalyse sind induzierte Reaktionen im allgemeinen unerwünscht. So zeigt z. B. Reaktion (18), daß oft eine Redoxreaktion die Oxydation des Reduktionsmittels durch Luftsauerstoff induziert, was bei Redox titrationen zu Fehlern führen kann.

### 4.2.1. Redoxindikatoren

Redoxindikatoren sind Verbindungen, deren oxydierte und reduzierte Formen verschieden gefärbt sind. Meist handelt es sich um organische Verbindungen,

deren reduzierte Form farblos ist. Obwohl Redoxindikatoren formal mit Säure-Basen-Indikatoren verglichen werden können (diese zeigen ein bestimmtes pH, jene ein definiertes Potential an), ist doch ein wichtiger Unterschied zu beachten: Da Redoxgleichgewichte meist mit Protonenübertragungen gekoppelt sind, sind die Umschlagpotentiale von Redoxindikatoren pH-abhängig. Bei Titrationen mit visuellen Redoxindikatoren ist also ein bestimmter pH-Wert einzuhalten (Pufferlösungen!). Ein weiterer Unterschied zu Säure-Basen-Indikatoren besteht darin, daß Redoxindikatoren meist nicht unbegrenzt reversibel funktionieren.

Herrscht in einer Lösung im Umschlagspunkt das Potential  $\varepsilon$  und ist  $\varepsilon_i^0$  das Standardpotential des Indikatorsystems, so gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i_{\text{ox}}} \cdot a_{\text{H}^+}^y}{a_{i_{\text{red}}}}. \quad (20)$$

$a_{i_{\text{ox}}}$ ,  $a_{i_{\text{red}}}$  = Aktivitäten der oxydierten bzw. reduzierten Form des Indikatorsystems.

Gleichung (20) kann umgeformt werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{zF} \left( \ln \frac{c_{i_{\text{ox}}}}{c_{i_{\text{red}}}} + \ln \frac{\gamma_{i_{\text{ox}}}}{\gamma_{i_{\text{red}}}} - y \cdot \text{pH} \right). \quad (21)$$

$\gamma$  = Aktivitätskoeffizienten.

Es werde ein einfarbiger Redoxindikator verwendet. Die erste Färbung sei wahrnehmbar, wenn die Konzentration der gefärbten, oxydierten Form  $c_{i_{\text{ox}}}^*$  sei. Die Konzentration der reduzierten Form ist dann  $C_0 - c_{i_{\text{ox}}}^*$ , wenn  $C_0$  die Indikatorgesamt-konzentration ist. Dann geht Gleichung (21) über in:

$$\varepsilon = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{zMF} \left( \lg \frac{c_{i_{\text{ox}}}^*}{C_0 - c_{i_{\text{ox}}}^*} + \lg \frac{\gamma_{i_{\text{ox}}}}{\gamma_{i_{\text{red}}}} - y \cdot \text{pH} \right) \quad (22)$$

$M$  = Modul der natürlichen Logarithmen.

Das Umschlagspotential  $\varepsilon$  hängt also ab:

1. Von den spezifischen Eigenschaften des Indikatorsystems, ausgedrückt durch  $\varepsilon_i^0$ ,
2. von der Temperatur (auch  $\varepsilon_i^0$  ist temperaturabhängig!),
3. von der Farbintensität der oxydierten Form des Indikators, ausgedrückt durch  $c_{i_{\text{ox}}}^*$ ,
4. von der Indikatorgesamt-konzentration  $C_0$ ,
5. von den elektrostatischen Wechselwirkungen in der Lösung (Salzgehalt!), dargestellt durch  $\gamma_{i_{\text{ox}}}$  und  $\gamma_{i_{\text{red}}}$ ,
6. vom pH-Wert der Lösung.

Der Titrationsfehler wird gleich Null, wenn das Umschlagspotential des Indikators gleich dem Potential des Äquivalenzpunktes wird. Praktisch nimmt man einen relativen Fehler von  $\pm 10^{-3}$  oder  $\pm 0,1\%$  in Kauf, wodurch die Auswahl einer größeren Zahl von Redoxindikatoren möglich wird. Wird ein Reduktions-

mittel 1 mit einem Oxydationsmittel 2 titriert, so ergeben sich die Potentialgrenzen aus den Gleichungen (23) und (24):

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \cdot \lg \frac{99,9}{0,1} = \varepsilon_1^0 + \frac{0,18}{z_1}, \quad (23)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \cdot \lg \frac{0,1}{99,9} = \varepsilon_2^0 - \frac{0,18}{z_2}. \quad (24)$$

Diesen Gleichungen liegt die Tatsache zugrunde, daß das Potential vor dem Äquivalenzpunkt im wesentlichen durch das titrierte und danach durch das Titratorsystem bestimmt ist. Der Auswahlbereich  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$  ergibt sich zu:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 + 0,18 \frac{z_1 + z_2}{z_1 \cdot z_2}. \quad (25)$$

Die Größe des innerhalb  $\Delta\varepsilon$  liegenden Potentialsprungs und damit die Menge der möglichen Redoxindikatoren wird in erster Linie durch die Differenz der Standardpotentiale bedingt, da das zweite Glied der Gleichung klein ist.

#### 4.2.1.1. Spezielle Redoxindikatorsysteme

Anorganische Redoxindikatoren sind die Systeme  $J^-/J_2$  und  $J_2/JCl$ . Ersteres mit  $\varepsilon^0 = 0,535$  Volt kann z. B. zur Indizierung der Reaktion  $Ce(IV) + Sn(II)$  verwendet werden. Ein  $Ce(IV)$ -Überschuß wird durch Bildung blauer Jodstärke angezeigt.

Jodmonochlorid dient zur Indizierung von Titrationsen in stark salzsaurem Milieu, z. B. mit Jodat. Im reduzierenden Medium wird aus Jodmonochlorid Jod freigesetzt, ein geringer Überschuß des Oxydationsmittels entfärbt sofort. Das Jod wird in wenig Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform angereichert.

Ein organischer Redoxindikator ist das Ferroin, ein Tri-*o*-phenanthrolin-Eisenkomplex mit zweiwertigem (rot) oder dreiwertigem Eisen (blaßblau). Das Umschlagspotential ist  $\varepsilon = 1,20$  Volt. Das Nitroferroin, ein Nitroderivat des Ferroins, schlägt erst bei  $\varepsilon = 1,25$  Volt um. Beide Indikatoren sind demnach nur für Titrationsen mit sehr starken Oxydationsmitteln, wie  $Ce(IV)$ , zu gebrauchen.

Ebenfalls für Titrationsen mit  $Ce(IV)$  oder  $Cr_2O_7^{2-}$  bedeutsam sind Diphenylamin, Diphenylbenzidin und Diphenylaminsulfonsäure.

Diphenylamin hat besondere Bedeutung für die Titration von  $Fe(II)$  mit  $Cr_2O_7^{2-}$ . Das Umschlagspotential ist  $\varepsilon = 0,76$  Volt, liegt damit dicht bei dem Standardpotential des Systems  $Fe(II)/Fe(III)$  und würde daher unter normalen Bedingungen keine Indizierung der Titration von  $Fe(II)$  erlauben. Darum wird das Potential des  $Fe(II)/Fe(III)$ -Systems zu negativeren Werten verschoben, indem Phosphorsäure hinzugefügt wird, die mit  $Fe(III)$ -Ionen stabile Komplexe bildet. Schon Spuren Wolfram stören die Indizierung, weil sie eine einmal aufgetretene Bläuung irreversibel machen.

Günstiger als Diphenylamin ist seine Sulfonsäure, die leicht wasserlöslich und nicht wolframempfindlich ist. Bei  $\varepsilon = 0,83$  Volt schlägt die Farbe der Lösung scharf von farblos in rotviolett um.

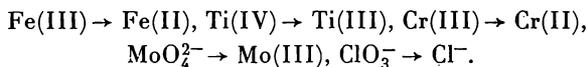
Zweifarbige, reversible Redoxindikatoren sind die Triphenylmethanfarbstoffe Erioglaucin, Eriogrün, Setoglaucin u. a. Im sauren Medium sind Farbumschläge von grün nach orange, rosa oder blaurot zu beobachten.

Irreversible Indikatoren sind Methylorange, Styphninsäure u. a. Sie werden meist bei Titrationen mit Bromat verwendet. Bei einem Bromatüberschuß entsteht freies Brom, das den Indikator oxydativ zerstört.

#### 4.2.2. Vorbereitung einer Redox titration

Soll die Gesamtmenge eines Stoffes durch Redox titration bestimmt werden, ist er vorher vollständig zu reduzieren oder zu oxydieren. Da die für Redox titrationen verwendeten Maßlösungen überwiegend Oxydationsmittel enthalten, interessiert besonders die quantitative Reduktion der zu bestimmenden Bestandteile. Das dafür verwendete Reduktionsmittel und sein Oxydationsprodukt dürfen die nachfolgende Oxydation durch die Maßlösung nicht stören oder müssen aus der Lösung leicht zu entfernen sein.

Diese Anforderungen werden durch die unedlen Metalle erfüllt. Dabei sind diejenigen mit schwach negativem Potential von höherem Wirkungsgrad für die beabsichtigte Reduktion als solche mit stark negativem Potential, da diese zusätzlich viel Wasserstoff entwickeln. Aus diesem Grunde eignet sich Cadmium sehr gut als Reduktionsmittel, besonders, wenn es als Reduktor nach JONES verwendet wird. Der Cadmiumreduktor besteht aus einem mit Spänen aus Elektrolytcadmium gefüllten Glasrohr, durch das man langsam die zu reduzierende Lösung strömen läßt. Am Cadmiumreduktor lassen sich leicht folgende Reduktionen durchführen:



Vorteilhafte Reduktionsmittel sind die flüssigen Amalgame verschiedener unedler Metalle, wie Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Wismut. Diese Amalgame entwickeln bis zu sehr hohen Wasserstoffionenkonzentrationen keinen Wasserstoff, weil Quecksilber gegenüber Wasserstoffabscheidung eine hohe Überspannung besitzt. Mit Amalgamen mögliche Reduktionen zeigt Tabelle G.1. Da man die Reduktionswirkung der Amalgame durch Variation des pH-Wertes stark verändern und scharf einstellen kann, sind mit ihnen selektive Reduktionen möglich, die die getrennte Bestimmung mehrerer Oxydationsmittel in einer Lösung gestatten.

Für die Reduktion von Fe(III) wird meist  $\text{SnCl}_2$  benutzt, dessen Überschuß durch  $\text{HgCl}_2$  oxydiert wird. Das dabei entstehende  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ist schwerlöslich und wird von dem Oxydationsmittel der Maßlösung nicht angegriffen.

Flüchtige Reduktionsmittel, deren Überschuß durch Kochen der Lösung leicht zu entfernen ist, sind Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid.

In der Maßanalyse verwendete, kräftige Oxydationsmittel sind:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{NaBiO}_3$  und  $\text{MnO}_4^-$ . Überschüssiges Wasserstoffperoxid und Persulfat lassen sich durch Kochen im alkalischen Medium, Permanganat durch Erhitzen mit Salzsäure, Alkohol oder Azid zerstören.

Am elegantesten lassen sich quantitative Reduktionen oder Oxydationen mit Elektronenaustauschern durchführen. Durch sie werden keine Fremdionen, mit

Tabelle G.1.  
Mit Amalgamen mögliche Reduktionen

Zn-Amalgam	Cd-Amalgam	Pb-Amalgam	Bi-Amalgam
Fe(III) → Fe(II) V(V) → V(II) Cr(III) → Cr(II) Mo(IV) → Mo(III)	Fe(III) → Fe(II) V(V) → V(II) — Mo(IV) → Mo(III) U(VI) → U(IV)	Fe(III) → Fe(II) V(V) → V(II) — Mo(VI) → Mo(III) U(VI) → U(IV) Ti(IV) → Ti(III) W(VI) → W(III)	Fe(III) → Fe(II) V(V) → V(IV) — Mo(VI) → Mo(V), Mo(III) W(VI) → W(V)

Ausnahme von Hydronium-Ionen, in die Lösung eingeführt. Da das Redoxpotential dieser Austauscher vom pH-Wert und der Struktur des Harzes abhängt, können sie sehr variabel eingesetzt werden. Bisher wurden folgende Reduktionen durchgeführt: Fe(III) → Fe(II), Cr(VI) → Cr(III), Mo(VI) → Mo(IV) und Mo(III), V(V) → V(IV) (s. auch Kap. G.I.4.7.3.!).

### 4.2.3. Die wichtigsten Redox titrationen

#### 4.2.3.1. Oxydationen mit Permanganat

Das Permanganat-Ion ist ein kräftiges Oxydationsmittel, dessen Redoxpotential stark von der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität abhängt. Drei Reaktionen des Permanganats werden maßanalytisch ausgenutzt.

In stark alkalischem Medium:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

$$e^0 = 0,54 \text{ Volt.} \quad (26)$$

Im schwach alkalischen bis neutralen Medium:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$

$$e^0 = 0,58 \text{ Volt.} \quad (27)$$

Im sauren Medium:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn(II)}$

$$e^0 = 1,52 \text{ Volt.} \quad (28)$$

Die Redoxäquivalentmasse des Permanganats kann also mindestens drei Werte annehmen, je nachdem, für welche Art von Titration es verwendet werden soll!

Am häufigsten wird mit Permanganat im sauren Medium titriert. Das System indiziert sich selbst durch die intensive Färbung des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions, das schon in einer Konzentration von  $10^{-6}$  mol/l deutlich wahrzunehmen ist.

Kaliumpermanganat kann nicht als Urtiter verwendet werden, da es nicht frei von niederen Oxydationsstufen ( $\text{MnO}_2$ ) herzustellen ist. Durch die hohe Oxydationskraft des Permanganats zersetzen sich seine Maßlösungen relativ schnell (Reduktion durch Staub). Sie müssen darum nach einiger Zeit immer wieder eingestellt werden.

Permanganat-Lösungen werden gegen  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  eingestellt, wobei besonders die Oxydation des  $\text{As}_2\text{O}_3$  gehemmt ist und durch Zugabe von Jodid, Jodat oder Jodchlorid beschleunigt werden muß.

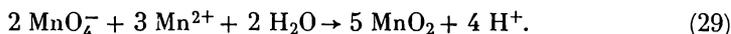
#### 4.2.3.1.1. Titration nach REINHARDT-ZIMMERMANN

Eine der wichtigsten manganometrischen Titrationen ist die Bestimmung des Fe(II) nach REINHARDT-ZIMMERMANN in salzsaurer Lösung, da in den Laboratorien der Hütten- und Stahlindustrie die zu analysierenden Metallproben meist in Salzsäure gelöst werden. Vom thermodynamischen Gesichtspunkt müßte Chlorid von Permanganat quantitativ oxydiert werden, wie die Standardpotentiale zeigen:  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$   $\epsilon^0 = 1,52$  Volt;  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$   $\epsilon^0 = 1,36$  Volt. Praktisch läuft die Reaktion aber nur in stark sauren Lösungen ab, da sie sonst gehemmt ist. Bei Anwesenheit von Fe(II)-Ionen aber wird die Hemmung aufgehoben, so daß Fe(II) nicht ohne weiteres mit Permanganat in salzsaurer Lösung titriert werden kann. Diese Schwierigkeit wird umgangen, indem der zu titrierenden Lösung relativ viel Mn(II)-Salz und Phosphorsäure zugefügt werden. Das Mn(II)-Salz hat den Zweck, die Redoxpotentiale des Systems Mn(VII)/Mn(II) und der evtl. intermediär auftretenden Systeme Mn(IV)/Mn(II) und Mn(III)/Mn(II), die Chlorid besonders schnell oxydieren ( $\epsilon^0 = 1,51$  Volt), zu senken.

Die Phosphorsäure bindet Fe(III) zu einem farblosen Komplex, setzt dadurch das Redoxpotential des Systems Fe(III)/Fe(II) herab und ermöglicht, indem sie die gelbe Farbe salzsaurer Fe(III)-Lösungen beseitigt, eine schärfere Endpunkterkennung. Darüber hinaus bildet Phosphorsäure Phosphatomanganate(III) und erniedrigt damit das Redoxpotential des Systems Mn(III)/Mn(II).

#### 4.2.3.1.2. Titration nach VOLHARD-WOLFF

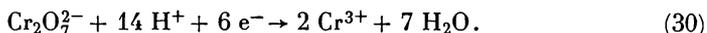
Dieser Methode liegt folgende Reaktion zugrunde:



Da auch diese Titration meist zur Analyse von Eisenlegierungen verwendet wird, enthalten die zu titrierenden salzsauren Lösungen Eisen(III)-Ionen, die die deutliche Erkennung des Endpunktes erschweren. Um diese Störung zu beseitigen, wird Zinkoxid zur Lösung gegeben, das die Eisen-Ionen als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausfällt. Außerdem drängen die Zink-Ionen die Adsorption der Mn(II)-Ionen am Mangandioxidniederschlag zurück, die einen Teil der Mn(II)-Ionen der Oxydation entzöge.

#### 4.2.3.2. Oxydationen mit Dichromat

Den Redox titrationen mit Dichromat liegt folgende Gleichung zugrunde:



Das Standardpotential des Systems Cr(VI)/Cr(III) ist  $\epsilon^0 = 1,36$  Volt. Es liegt also niedriger als das des Systems Mn(VII)/Mn(II), hat aber trotzdem demgegenüber einige Vorteile:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  läßt sich leicht urtiterrein darstellen, und die Maßlösungen sind stabil. Außerdem wird Chlorid nur in sehr stark sauren Lösungen oxydiert und stört darum nicht. Da Fe(II) keine induzierende Wirkung ausübt, kann es neben beträchtlichen Chloridkonzentrationen mit Dichromat bestimmt

werden. Neben potentiometrischer Indizierung wird am besten Diphenylamin-sulfonsäure als Redoxindikator verwendet. Auch externe Indizierung mittels  $K_3[Fe(CN)_6]$  gelingt.

#### 4.2.3.3. Oxydationen mit Cer(IV)-Salzen (Cerimetrie)

Cerimetrische Titrationsen beruhen auf der Reaktion



Das Redoxpotential von Ce(IV)-Salzlösungen hängt auf Grund der Komplexbildungstendenz des Ce(IV)-Ions stark vom Anion ab. Bei  $a_{H^+} = 1$  haben die Lösungen folgende Potentiale:

schwefelsaure  $Ce(SO_4)_2$ -Lösung:  $\varepsilon^0 = 1,44$  Volt,

salpetersaure  $Ce(NO_3)_4$ -Lösung:  $\varepsilon^0 = 1,61$  Volt,

perchlorsaure  $Ce(ClO_4)_4$ -Lösung:  $\varepsilon^0 = 1,70$  Volt.

Die perchlorsaure Lösung hat bei  $a_{H^+} = 8$

$$\varepsilon^0 = 1,87 \text{ Volt!}$$

Cersalz-Lösungen haben also z. T. höhere Redoxpotentiale als Permanganat-Lösungen und können darum zu allen Titrationsen verwendet werden, für die normalerweise  $KMnO_4$  benutzt wird. Cersalz-Lösungen sind wesentlich stabiler als die von Permanganat und oxydieren Fe(II) auch in Anwesenheit von  $Cl^-$ -Ionen ohne Störung. Vorteilhaft ist ferner der eindeutige Reaktionsmechanismus (Gl. (31)).

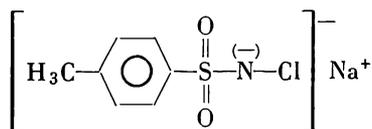
Der Endpunkt der Oxydation wird entweder potentiometrisch oder mit Ferroin oder Nitroferroin angezeigt.

Der Titer von Ce(IV)-Lösungen, die meist aus  $[NH_4]_2[Ce(SO_4)_3] \cdot 2 H_2O$  hergestellt werden, wird durch Titration gegen Oxalsäure oder Arsen(III)-oxid ermittelt.

#### 4.2.3.4. Oxydationen mit Chlor

Titrationen mit Chlor-Lösungen sind trotz des günstig liegenden Redoxpotentials ( $\varepsilon^0 = 1,36$  Volt) wegen ihrer Titerinstabilität nicht möglich. Dagegen lassen sich Hypochlorit-Lösungen für Titrationsen im alkalischen Medium verwenden. Es ist dabei vorteilhaft, Brom hinzuzusetzen, das zu Hypobromit oxydiert wird, welches schneller reagiert als Hypochlorit.

Noch besser geeignet ist p-Toluolsulfonsäurechloramid, „Chloramin T“ genannt, da es auch in saurer Lösung oxydiert<sup>1)</sup>. Es hat die Formel:



<sup>1)</sup> TOMIČEK, O., und B. SUCKARDA, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 285 (1932);  
POETHKE, W., und F. WOLF, Z. anorg. allg. Chem. 268, 244 (1952).

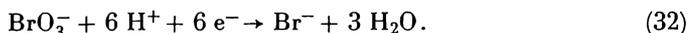
und verhält sich in wäßrigen Lösungen analog dem Hypochlorit. Beispielsweise läßt es sich in der qualitativen Analyse vorteilhaft an Stelle des Chlorwassers verwenden. Seine Lösungen werden durch Oxydation von Jodid in salzsaure Lösung und nachfolgende Titration des Jodids mit Thiosulfat eingestellt.

Die Endpunkte der Titrations mit Chloramin werden durch Jodstärke indiziert, die entsteht, wenn  $J^-$  durch den ersten Reagenzüberschuß oxydiert wird.

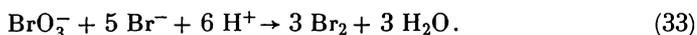
Einige mit Chloramin mögliche Bestimmungen sind:  $As(III) \rightarrow As(V)$ ,  $Sb(III) \rightarrow Sb(V)$ ,  $Sn(II) \rightarrow Sn(IV)$ ,  $N_2H_4 \rightarrow N_2$ .

#### 4.2.3.5. Oxydationen mit Bromat

Die Bromatometrie beruht auf der Reaktion:



Auch Titrations mit freiem Brom werden durch Bromat möglich:



Als Redoxindikatoren dienen Methylorange, Styphninsäure oder Indigokarmin, die zuerst bromiert und dann irreversibel oxydiert werden. Da diese Indikatoren durch einen örtlichen Reagenzüberschuß schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zerstört werden können, gibt man sie zweckmäßigerweise erst kurz vor dem Reaktionsendpunkt hinzu, den man in einer Vortitration ungefähr ermittelt.

Ein nahezu reversibler Redoxindikator für Oxydationen mit Bromat ist das  $\alpha$ -Naphthoflavon, das durch Bromierung braun wird. Die Lösungen dürfen nur 5%ig an Salzsäure sein!

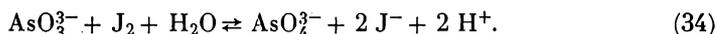
Typische bromatometrische Titrations sind die von  $As(III)$ ,  $Sb(III)$  und  $Sn(II)$ . Auf einer Oxydation von  $As(III)$  durch Bromat läßt sich eine allgemeine Methode zur Bestimmung starker Oxydationsmittel aufbauen: Die Lösung des Oxydationsmittels, wie z. B.  $Cl_2$ ,  $NaClO$ ,  $KClO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $KBrO_3$ , wird durch  $As_2O_3$  reduziert und der  $As_2O_3$ -Überschuß mit einer Bromatmaßlösung titriert.

Wichtig ist die quantitative, schnell verlaufende Bromierung des Oxins (8-Oxychinolins) durch Bromid-Bromat-Lösungen, weil dadurch alle Metallionen, die schwerlösliche Oxinate bilden, wie  $Mg(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Fe(III)$ , maßanalytisch bestimmt werden können. Die überschüssige Bromid-Bromat-Lösung wird jodometrisch zurücktitriert.

#### 4.2.3.6. Oxydationen mit Jod

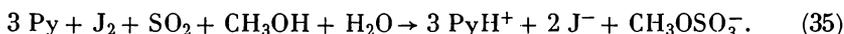
Das Standardpotential des Redoxsystems  $J_2/J^-$  ist  $\epsilon^0 = 0,535$  Volt. Jod ist also nur ein schwaches Oxydationsmittel. Darum ist die Zahl der mit ihm durchführbaren Titrations nur gering. Da Jod in Wasser nur wenig löslich ist und die Lösungen nicht genügend titerbeständig sind, verwendet man solche von  $KJ_3$  (Auflösung von Jod in einer Kaliumjodid-Lösung) oder Jodid-Jodat- oder Jodid-Bromat-Lösungen, die im sauren Medium Jod bilden und sich damit wie reine Jod-Lösungen verhalten. Die Reaktion zwischen Jodid und Bromat muß durch Molybdat katalytisch beschleunigt und in stärker sauren Lösungen als bei Reaktion mit Jodat durchgeführt werden.

Die Äquivalenzpunkte von Titrationsen mit Jod können durch die Bildung von Jodstärke angezeigt werden. Charakteristisch ist die Bestimmung von As(III) auf Grund folgender Gleichung:

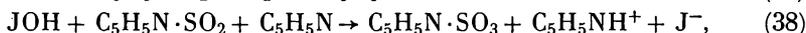
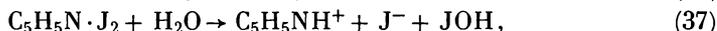
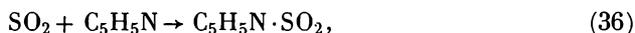


Da die Standardpotentiale beider Systeme eng beieinander liegen:  $\epsilon_{\text{J}_2/\text{J}^-}^0 = 0,53$  Volt;  $\epsilon_{\text{As(V)/As(III)}}^0 = 0,56$  Volt, wird die Lage des Gleichgewichts weitgehend durch den pH-Wert bestimmt. Quantitative Oxydation des Arsenits ist nur dann möglich, wenn die dabei freiwerdenden Hydronium-Ionen gebunden werden. Andererseits darf der pH-Wert des Systems nicht zu groß sein, da sich sonst das Gleichgewicht  $\text{J}_2 + \text{OH}^- = \text{J}^- + \text{JOH}$  einstellt, wodurch die Endpunktsindizierung (Jodstärke!) unmöglich würde. Der optimale pH-Wert kann durch Puffer eingehalten werden, meist durch Natriumhydrogencarbonat (pH = 6,5), oder auch durch  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (pH = 7).

Eine bedeutende maÑanalytische Anwendung einer Oxydation mit Jod ist die KARL-FISCHER-Titration<sup>1)</sup>. Sie dient dazu, den Wassergehalt nichtwäßriger Systeme zu bestimmen. Die braune MaÑlösung besteht aus Jod, Schwefeldioxid, Pyridin und Methanol im Molverhältnis 1:3:10:50. Dieses Gemisch ist bei Anwesenheit von Wasser instabil auf Grund folgender Reaktion:



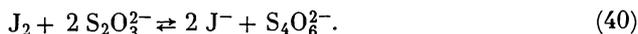
Diese Bruttoreaktion setzt sich wahrscheinlich aus folgenden Elementarreaktionen zusammen:



Durch Wasser wird die KARL-FISCHER-Lösung darum von braun nach schwach gelb entfärbt. Der Titrationsendpunkt wird durch das Auftreten der braunen Farbe der MaÑlösung indiziert. Genauer ist die potentiometrische Indikation.

#### 4.2.3.7. Reduktionen mit Jodid

Auf Grund des niedrigen Redoxpotentials des Systems Jod—Jodid lassen sich viele Stoffe durch Jodid reduzieren. Man arbeitet mit einem Jodidüberschuß und titriert das ausgeschiedene Jod in schwach saurer Lösung mit Thiosulfat. Dabei wird nach folgender Reaktion Tetrathionat gebildet:



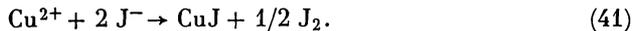
Die MaÑlösung ist instabil, da Thiosulfat-Lösungen schon durch schwache Säuren ( $\text{CO}_2$  der Luft!) und durch Bakterien zersetzt werden.

Die ThiosulfatmaÑlösung kann gegen Jod oder besser gegen  $\text{KJO}_3/\text{J}^-$  eingestellt werden. Durch Reduktion mit Jodid lassen sich alle starken Oxydationsmittel bestimmen, z. B.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  usw.

<sup>1)</sup> FISCHER, K., Angew. Chem. 48, 394 (1935).

In einigen Fällen, z. B. bei Bestimmung des Mangandioxids, muß, um die Reaktion in Gang zu bringen, relativ stark angesäuert werden. Da in diesem stark sauren Medium das Jodid schon durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, ist es günstiger, das durch Oxydation von Salzsäure entstandene Chlor in die Jodid-Lösung einzuleiten. Auf diese Weise lassen sich einige höhere Oxide und Sauerstoffverbindungen quantitativ bestimmen, z. B.  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$  u. a. (BUNSENSche Destillationsmethode).

Sehr genau läßt sich Kupfer(II) jodometrisch bestimmen:



#### 4.2.3.8. Reduktionen mit Ti(III)-Lösungen

Das Redoxpaar Ti(III)/Ti(IV) hat das niedrige Standardpotential  $\epsilon^0 = 0$  Volt und kann darum als kräftiges Reduktionsmittel verwendet werden. Die Lösungen sind bei Ausschluß von Luft stabil. Mit Hilfe von  $\text{TiCl}_3$ -Lösungen können Fe(III),  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  (!) titriert werden. Salpetersäure darf dabei nicht anwesend sein, da sie ebenfalls reduziert wird.

Die Endpunkte werden meist potentiometrisch indiziert. Als Indikatoren für die Titration von Fe(III) dienen  $\text{SCN}^-$ -Ionen oder Methylenblau, das nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes entfärbt wird.

#### 4.2.3.9. Reduktionen mit Cer(II)-Lösungen

Das Standardpotential des Systems Cr(II)/Cr(III) beträgt  $\epsilon^0 = -0,41$  Volt. Cr(II)-Salz-Lösungen reduzieren also noch kräftiger als Ti(III)-Lösungen und ermöglichen eine Reihe wichtiger Titrationsen, die allgemein potentiometrisch indiziert werden.<sup>1)</sup>

### 4.3. Komplexgleichgewichte

#### 4.3.1. Chelatometrie

Komplexgleichgewichte spielen fast überall in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle. Meist überlagern sie sich mit Säure-Basen-, Redox- und Fällungsgleichgewichten. Auf Komplexgleichgewichte wird darum an entsprechenden Stellen des Buches mehrfach eingegangen. Im vorliegenden Kapitel wird überwiegend die maßanalytische Anwendung von Komplexreaktionen, die Chelatometrie, behandelt.

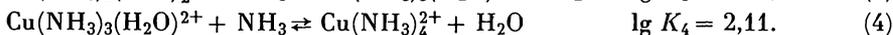
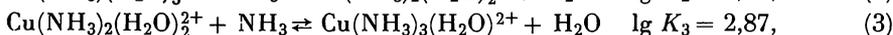
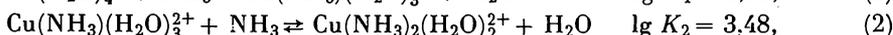
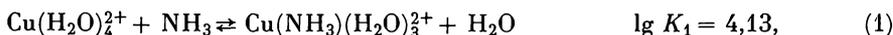
Die Chelatometrie oder Komplexometrie wurde 1945 von G. SCHWARZENBACH eingeführt [34]. Sie beruht darauf, daß gewisse organische Verbindungen, wie Nitrilotriessigsäure (NTE), Äthylendiaminotetraessigsäure (ÄDTE) u. a., von SCHWARZENBACH „Komplexone“ genannt, relativ schnell mit Metallionen stabile Chelatkomplexe bilden. Da auch auf Metallionenkonzentrationen ansprechende Farbindikatoren gefunden wurden, konnte diese neue Methode dazu dienen,

<sup>1)</sup> JERSCHKIEWITZ, H. C., und G. RIENÄCKER in: JANDER, G., Neuere maßanalytische Methoden, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956.

Metallionen mit chelatbildenden Anionen zu titrieren, genau wie Wasserstoff-Ionen mit Hydroxid-Ionen bestimmt werden.

Komplexreaktionen sind schon lange bekannt, und es fragt sich, warum sie nicht in der Maßanalyse angewandt werden und worin ihr Unterschied zu den von SCHWARZENBACH entdeckten Reaktionen besteht.

Für normale Komplexreaktionen ist ein stufenweiser Ablauf charakteristisch. Beispielsweise reagieren Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniak in folgender Weise:



Neben die Reaktionsgleichungen wurden die Logarithmen der Stabilitätskonstanten geschrieben, die folgendermaßen definiert sind:

$$K_n = \frac{c_{\text{Cu}_n}}{c_{\text{Cu}_{n-1}} \cdot c_{\text{NH}_3}}. \quad (5)$$

$c_{\text{Cu}_n}$  = Gleichgewichtskonzentration des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2+}$ . Diese Logarithmen sind relativ klein, d. h., zu jedem Zeitpunkt der Titration von Cu(II) mit Ammoniak-Lösung liegen die verschiedenen Komplexe in vergleichbaren

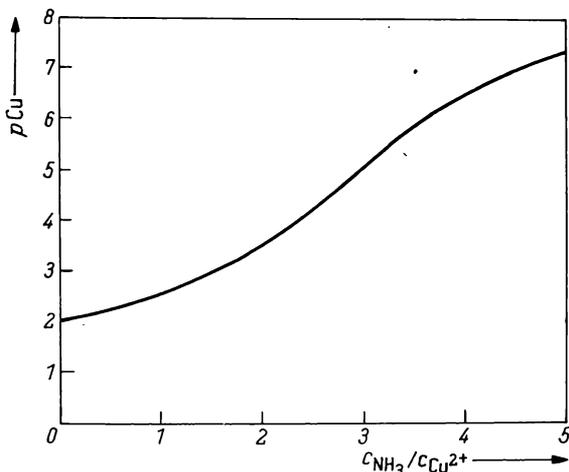


Bild G.15. Titration von Cu(II)-Ionen mit Ammoniak

Konzentrationen nebeneinander vor. Im Äquivalenzpunkt existieren nicht nur die Komplexionen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , sondern in wesentlichen Mengen auch die  $\text{NH}_3$ -ärmeren Verbindungen. Erst bei hohem Ammoniaküberschuß befindet sich der überwiegende Teil des Cu(II) im Tetramminkomplex. Das hat zur Folge, daß im Äquivalenzpunkt die Metallionenkonzentration nicht sprunghaft sinkt. Die Titrationskurve läßt keinen Endpunkt der Reaktion erkennen (Bild G.15.).

Der Logarithmus der Bruttogleichgewichtskonstanten  $K$  ergibt sich zu:

$$\lg K = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4 = 12,59. \quad (6)$$

Die Bedeutung von  $K$  geht aus Gleichung (7) hervor:

$$K = \frac{c_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}}}{c_{\text{NH}_3}^4 \cdot c_{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}}}. \quad (7)$$

Man kann diese Verhältnisse vergleichen mit der alkalimetrischen Titration eines Gemisches schwacher Säuren, deren Säurekonstanten dicht beieinander liegen.

Dagegen sind die Stabilitätskonstanten von Komplexen mit chelatbildenden Liganden wesentlich größer (Chelateffekt), wie folgende Werte für Kupferkomplexe zeigen:

$$\lg K_{\text{tri}} = 18,8 \quad (\text{tri} = (\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N})_3),$$

$$\lg K_{\text{tetra}} = 22,4 \quad (\text{tetra} = (\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2),$$

$$\lg K_{\text{ÄDTE}} = 18,8.$$

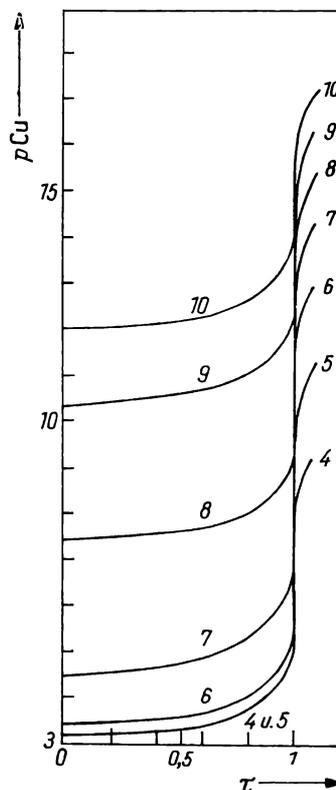
Diese höhere Stabilität und die Fähigkeit chelatbildender Liganden, schon mit einer Molekel alle Koordinationsstellen des Zentralions zu besetzen, führen zu einer einfachen Stöchiometrie der Komplexbildung:



$\text{X}^{4-}$  = Anion des Chelatbildners.

Die hohe Komplexstabilität und die einfache Stöchiometrie der Bildungsreaktion bewirken, daß im Äquivalenzpunkt der Titration von Metallionen  $\text{A}^+$  mit chelatbildenden Verbindungen sprunghafte Änderungen der  $pA$ -Werte ( $pA = -\lg c_{\text{A}^+}$ ) eintreten (Bild G.16.).

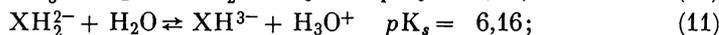
Bild G.16. Titration von Cu(II)-Ionen mit ÄDTE in Abhängigkeit vom pH-Wert (entnommen aus: G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Ferd. Enke-Verlag, Stuttgart 1965)



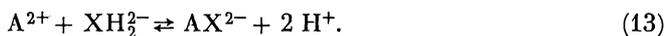
#### 4.3.1.1. Die effektive Stabilitätskonstante

Der Begriff der effektiven Stabilitätskonstante sei am Komplex eines zweiwertigen Metallions mit ÄDTE erläutert. Die ÄDTE ist eine vierwertige, schwache

Säure, die durch die Formel  $\text{XH}_4$  dargestellt werden soll. In wäßrigen Lösungen stellen sich folgende Protolysegleichgewichte ein:



Wie aus dem logarithmischen  $pH$ -Diagramm der ÄDTE abzulesen ist, existieren im  $pH$ -Bereich zwischen 3 und 6 überwiegend  $\text{XH}_2^{2-}$ -Ionen. Sie reagieren mit Metallionen nach folgender Gleichung:



Erst im stark alkalischen Medium läuft folgende Reaktion ab:



Für die folgenden Ableitungen werden einige Symbole eingeführt:

$c_{\text{X}^{4-}}, c_{\text{XH}_3^-}, c_{\text{XH}_2^{2-}}$	= Gleichgewichtskonzentration der freien, nicht an Metallionen gebundenen ÄDTE in den verschiedenen Protonierungsstufen,
$c_{\text{X}}$	= Gesamtkonzentration der freien ÄDTE,
$c_{\text{A}^{2+}}$	= Gleichgewichtskonzentration an freien Metallionen,
$\text{Y}_1, \text{Y}_2, \dots$	= Komplexbildner, außer ÄDTE (!),
$c_{\text{AY}_1}$	= Gleichgewichtskonzentration des Komplexes $\text{AY}_1$ ,
$c_{\text{A}}$	= Gesamtkonzentration des nicht an ÄDTE gebundenen Metalls,
$\alpha, \beta$	= Verteilungskoeffizienten,
$K$	= Stabilitätskonstante,
$K_E$	= effektive Stabilitätskonstante.

Für die titrierte Lösung gilt folgende Beziehung zwischen den verschiedenen Protonierungsstufen des freien Komplexons:

$$c_{\text{X}} = c_{\text{X}^{4-}} + c_{\text{XH}_3^-} + c_{\text{XH}_2^{2-}} + c_{\text{XH}^{3-}} + c_{\text{XH}_4} = \sum_{m=0}^{m=4} c_{\text{XH}_m^{4-m}} = \alpha \cdot c_{\text{X}^{4-}}. \quad (15)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß der Verteilungskoeffizient  $\alpha$  nur im stark alkalischen Medium gleich eins, sonst aber größer als eins ist.

Eine analoge Beziehung gilt für das nicht an Komplexon gebundene Metall:

$$c_{\text{A}} = c_{\text{A}^{2+}} + c_{\text{AY}_1} + c_{\text{AY}_2} \dots = \sum_{n=0}^{n=n} c_{\text{AY}_n} = \beta \cdot c_{\text{A}^{2+}}. \quad (16)$$

Diese Gleichung kommt zustande, weil Kationen in wäßriger Lösung meist als Komplexe existieren, z. B. mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ -Ionen, oder auch mit Hilfskomplexbildnern, wie  $\text{NH}_3$ , die zugesetzt werden, um ein Ausfallen der Metallhydroxide im alkalischen Medium zu verhindern.

$\beta$  ist nur dann gleich eins, wenn das Ion  $\text{A}^{2+}$  weder Hydroxo- noch Aquokomplexe bildet und wenn keine Hilfskomplexbildner zugegeben werden. Im allgemeinen ist  $\beta > 1$ .

Die Stabilitätskonstante  $K$  des ÄDTE-Metallkomplexes  $AX^{2-}$  ist folgendermaßen definiert:

$$K = \frac{c_{AX^{2-}}}{c_{A^{2+}} \cdot c_{X^{4-}}}. \quad (17)$$

Siehe Gleichung (14)!

Werden in Gleichung (17)  $c_{A^{2+}}$  und  $c_{X^{4-}}$  durch die Ausdrücke (15) und (16) substituiert, so ergibt sich:

$$K = \frac{c_{AX^{2-}}}{c_X \cdot c_A} \cdot \alpha \cdot \beta = K_E \cdot \alpha \cdot \beta, \quad (18)$$

$$K_E = \frac{K}{\alpha \cdot \beta}. \quad (19)$$

$K_E$ , die effektive Stabilitätskonstante des Chelatkomplexes, bestimmt die Gestalt der Titrationskurve und enthält die Abhängigkeit der Komplexstabilität vom pH-Wert und vom Einfluß anderer Komplexbildner. Gleichung (19) zeigt, daß im allgemeinen  $K_E < K$  ist und daß nur im stark alkalischen Medium und bei Abwesenheit anderer Komplexbildner  $\alpha \approx \beta \approx 1$  und damit  $K_E = K$  wird.  $\alpha$  und  $\beta$  sind nicht unabhängig voneinander. Zum Beispiel wird bei vielen Titrationsen, um ein Ausfallen von Metallhydroxid zu verhindern, Ammoniumsalz zugesetzt, in anderen Fällen bilden die zu bestimmenden Metalle Hydroxokomplexe. Beide Male würde  $\beta$  steigen, wenn man versucht,  $\alpha = 1$ , also einen hohen pH-Wert, zu erreichen. Man ist daher auf einen Kompromiß angewiesen. Daraus wird deutlich, daß es für das Gelingen chelatometrischer Titrationsen entscheidend ist, sorgfältig die Titrationsbedingungen einzuhalten.

#### 4.3.1.2. Die Ionenkonzentration während der Titration

$C_X$  = Gesamtkonzentration der ÄDTE in der titrierten Lösung,

$C_A$  = Gesamtkonzentration des Metalls in der titrierten Lösung.

Die sich während der Titration einstellenden Ionenkonzentrationen sind aus folgenden Beziehungen zu berechnen:

$$C_X = c_X + c_{AX^{2-}} \quad (20)$$

$$C_A = c_A + c_{AX^{2-}} \quad (21)$$

$$\frac{c_{AX^{2-}}}{c_A \cdot c_X} = K_E. \quad (22)$$

Die am Äquivalenzpunkt vorliegende, nicht im Chelatkomplex gebundene Menge Metallionen ergibt sich aus den Gleichungen (20) bis (22) und aus folgenden, am Äquivalenzpunkt geltenden Beziehungen:

$$C_X = C_A, \quad c_X = c_A \quad \text{und} \quad C_A = c_{AX^{2-}}.$$

Daraus folgt

$$c_A = \sqrt{\frac{C_A}{K_E}}. \quad (23)$$

Vor dem Äquivalenzpunkt gilt  $c_X \ll c_{AX^2}$ . Damit folgt aus den Gleichungen (20) und (21):

$$c_A = C_A - C_X. \quad (24)$$

Nach dem Äquivalenzpunkt gilt  $c_A \ll c_{AX^2}$  und weiter aus den Gleichungen (20) bis (22):

$$c_A = \frac{C_A}{K_E \cdot (C_X - C_A)}. \quad (25)$$

Werden die Gleichungen (23) bis (25) logarithmiert, so erhält man die drei Teilstücke der Titrationskurve:

$$\text{vor dem Äquivalenzpunkt: } \lg c_A = \lg(C_A - C_X), \quad (26)$$

$$\text{nach dem Äquivalenzpunkt: } \lg c_A = \lg C_A - \lg K_E - \lg(C_X - C_A), \quad (27)$$

$$\text{und im Äquivalenzpunkt: } \lg c_A = 1/2(\lg C_A - \lg K_E). \quad (28)$$

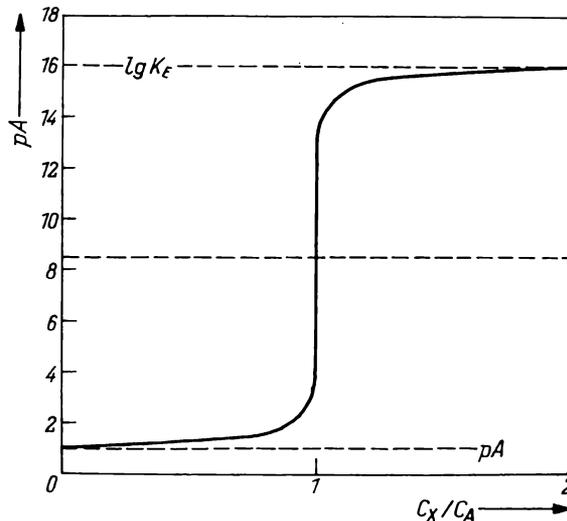


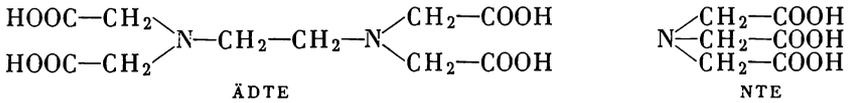
Bild G.17. Konstruktion der Titrationskurve für die komplexometrische Titration einer 0,1 N Lösung des Metallions A ( $K_E = 10^{16}$ )

Die Titrationskurve im  $\lg c_A/C_X$ -Diagramm läßt sich überschlagsmäßig folgendermaßen konstruieren (Bild G.17.): Vor Beginn der Titration ist  $C_X = 0$  und damit  $\lg c_A = \lg C_A$ . Nach Zugabe von  $C_X = 2C_A$  ist  $\lg c_A = -\lg K_E$ , und im Äquivalenzpunkt gilt Gleichung (28). Durch diese drei Punkte läuft die Titrationskurve. Den genauen Verlauf kann man nach den Gleichungen (26) und (27) berechnen.

#### 4.3.1.3. Chelatbildende Verbindungen (Komplexe)

Die meist angewendeten chelatbildenden Verbindungen sind die Äthylendiaminotetraessigsäure (ÄDTE), auch Versensäure genannt, und die Nitrilotri-

essigsäure (NTE). Darüber hinaus wurden weitere komplexbildende Verbindungen als Titrationssubstanzen untersucht, haben aber bisher noch keine größere Bedeutung erlangt.



Die Komplexe sind mehrbasige mittelstarke bis schwache Säuren. Aus den  $pK_s$ -Werten der ÄDTE (2,0; 2,67; 6,16; 10,26) geht hervor, daß zwei Protonen relativ leicht, die restlichen erst im alkalischen Medium abgegeben werden. Man nimmt heute auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen an, daß die zwei fest gebundenen Protonen intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen ausbilden.

Die  $pK_s$ -Werte der Nitrilotriessigsäure sind: 1,9; 2,5; 9,7.

Für die Komplexometrie sind fast ausschließlich die 1:1-Komplexe bedeutsam. Bei einem Komplexonüberschuß werden, besonders von hochgeladenen Kationen, wie Al(III), Fe(III), Th(IV), auch 1:2-Komplexe gebildet, jedoch ist deren Stabilität, relativ zu der der 1:1-Komplexe, gering:

$$\frac{K_{1:1}}{K_{1:2}} = \frac{C_{\text{ThX}}}{C_{\text{ThX}_2}} = 10^{14}.$$

$K_{1:1}$ ,  $K_{1:2}$  = Stabilitätskonstanten des 1:1- bzw. des 1:2-Komplexes;  $C_{\text{ThX}}$ ,  $C_{\text{ThX}_2}$  = Gleichgewichtskonzentrationen der Thoriumkomplexe.

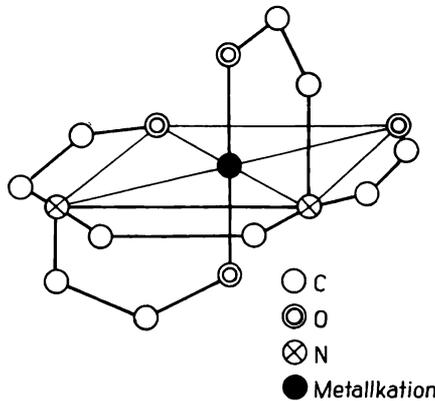


Bild G.18. Struktur eines ÄDTE-Komplexes

Im sauren Medium werden Hydrogenkomplexe gebildet. Sie sind für die Maßanalyse bedeutungslos. Hydroxokomplexe werden von zweiwertigen Metallionen erst bei  $pH > 10$ , von den höherwertigen, wie Al(III), Fe(III), Th(IV) aber auch schon im neutralen Medium gebildet, was zu beachten ist.

Die Struktur eines ÄDTE-Komplexes zeigt Bild G.18.

### 4.3.1.4. Methoden der Endpunktsanzeige

#### 4.3.1.4.1. Metallindikatoren

Für die schnelle Verbreitung der Chelatometrie war es wesentlich, daß Farbindikatoren gefunden wurden, die auf Metallionenkonzentrationen ansprechen. Diese Indikatoren sind organische Farbstoffe, die mit Metallionen Chelatkomplexe bilden, deren Farbe verschieden von der der Farbstoffe im freien Zustand ist. Eine weitere Bedingung ist die, daß die Indikatorkomplexe instabiler sein müssen als die der Komplexe.

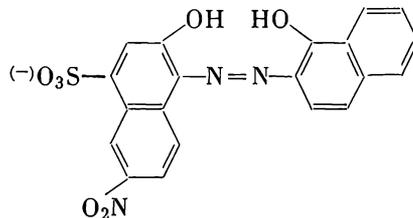
Während der Titration werden die Metallionen, die zumindest z. T. von vornherein als Indikatorkomplex vorliegen, diesem entzogen und gehen in den stabileren ÄDTE-Komplex über. Im Äquivalenzpunkt ist alles Metall (genauer: die der Stabilitätskonstanten entsprechende Menge) im ÄDTE-Komplex gebunden, und die Farbe der Lösung schlägt um.

Ähnlich wie die Komplexe bilden auch die Indikatoren eine Reihe von Gleichgewichten aus. So können Hydrogen- und Hydroxo-, 1:1-; 1:2- und 2:1-Komplexe und verschiedene Protonierungsstufen des freien Farbstoffs gebildet werden.

Bei der Wahl eines Indikators muß man die Komplexstabilitätskonstante des Indikators und des Komplexonkomplexes kennen. Diese Werte sind Tabellen zu entnehmen [11].

#### *Eriochromschwarz T*

Der meistgebrauchte Metallindikator ist Eriochromschwarz T, da er die günstigsten Stabilitätskonstanten aufweist:



In dem für die Komplexometrie interessierenden Bereich  $7 < \text{pH} < 12$  ist die Sulfonsäuregruppe vollständig protolysiert. Die  $\text{pK}$ -Werte der beiden Hydroxylgruppen sind  $\text{pK}_1 = 6,3$  und  $\text{pK}_2 = 11,6$ . Diese  $\text{pK}$ -Werte grenzen drei Bereiche ab:

1.  $\text{pH} < \text{pK}_1$ : Beide Hydroxylgruppen sind undissoziiert. Die Verbindung ist rot.
2.  $7 < \text{pH} < 11$ : Der Ampholyt liegt vor. Das Ion ist blau.
3.  $\text{pH} > 12$ : Beide OH-Gruppen sind dissoziiert. Das Ion ist gelborange.

Da die Erio-T-Metallkomplexe rot sind, beobachtet man deutliche Farbumschläge von rot nach blau, wenn der Indikator im Bereich  $7 < \text{pH} < 11$  verwendet wird. Der rote Komplex wird mit folgenden Metallionen gebildet: Mg, Ca, Sr, Y, Lanthanide, Mn, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Pb, Al, Fe, Ti, Co, Ni, Cu, Platinmetalle.

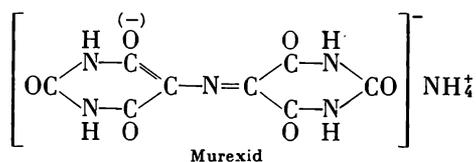
Alkalische Lösungen des Indikators sind oxydationsempfindlich. Darum gibt man den Indikator erst unmittelbar vor der Titration hinzu und versetzt evtl. die Lösung mit etwas Ascorbinsäure oder Hydroxylamin.

Da wäßrige Lösungen von Erio T nicht lange haltbar sind, stellt man sich meist trockene Gemenge mit Kochsalz (zur Verdünnung) her. Auch Triäthanolamin-Lösungen, zur Erniedrigung der Viskosität mit etwas absolutem Alkohol oder konzentriertem Ammoniak versetzt, sind haltbar.

Komplexometrische Titrationen können mißlingen, wenn das verwendete destillierte Wasser Metallionen enthält. Besonders Kupfer (z. B. aus kupfernen Destillationsapparaten!) kann den Farbumschlag des Indikators verhindern. Auch Calcium und Magnesium stören. Man benutze darum für komplexometrische Titrationen nur bidestilliertes oder deionisiertes Wasser. Dieses ist einfach zu gewinnen, indem gewöhnliches destilliertes Wasser über einen stark sauren Kationenaustauscher in der Natriumform gegeben wird. Eine Säule von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge reinigt mehr als 500 l verunreinigten destillierten Wassers.

### Murexid

Ein weiterer wichtiger Indikator ist Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure:



Es zeigt folgende Farben:

pH	Farbe
< 1	gelb
2—9	rotviolett
9—11	violett
> 11	blauviolett

Murexid bildet mit Calcium, Nickel, Kobalt, Kupfer und Seltenerdmetallen stabile Komplexe, die maßanalytisch verwendet werden können. Im Gegensatz zum Erio T sind hier auch die Metallkomplexe pH-Indikatoren. Sie sind mit den verschiedenen Metallen unterschiedlich gefärbt: mit Ca rot, Cu orange, Ni, Co gelb.

Da Murexid instabilere Komplexe bildet als Erio T, ist es auch gegen Metallspuren weniger empfindlich.

### Weitere Metallindikatoren

Metallphthalein ist ein Indikator für Ca-, Sr- und Ba-Ionen, mit denen es rote Komplexe bildet. Für Schwermetalle ist es nicht verwendbar, da deren Komplexe farblos oder nur blaß gefärbt sind.

Brenzcatechinviolett erlaubt, Bi(III) und Th(IV) zu titrieren, wobei im Äquivalenzpunkt ein brillanter Farbumschlag von gelb nach blau auftritt.

Außer den genannten gibt es noch einige speziell anwendbare Indikatoren. So kann Fe(III) mit ÄDTE titriert werden, nachdem es vorher in den roten Rhodanidkomplex überführt worden war. Das gleiche gilt für Co(II).

## 4.3.1.4.2. Redoxindikatoren

In einigen komplexometrischen Titrationsen tritt im Äquivalenzpunkt ein Sprung im Redoxpotential auf, der mit einem Redoxindikator sichtbar gemacht werden kann. Wird z. B. Fe(III) titriert, so sinkt am Äquivalenzpunkt sprunghaft das Redoxpotential, und die oxydierte Form des Variaminblau B wird durch Spuren Fe(II), die immer in der Lösung vorhanden sind, zur farblosen Leukoform reduziert.

Ganz ähnlich läßt sich Zn(II) gegen Dimethylnaphthidin und Hexacyanoferrat-(III) titrieren. In dieser Lösung herrscht ein hohes Redoxpotential, da mit dem Cyanoferrat(III) nur eine Spur Cyanoferrat(II) im Gleichgewicht steht, die zum größten Teil von Zink-Ionen gebunden wird. Infolge des hohen Redoxpotentials wird der Indikator oxydiert, die Lösung ist rotviolett gefärbt. Durch Titration mit ÄDTE werden die Zink-Ionen in den Chelatkomplex überführt, und im Äquivalenzpunkt wird das Cyanoferrat(II) frei, das Redoxpotential der Lösung sinkt schlagartig, und der Indikator wird reduktiv entfärbt.

## 4.3.1.4.3. Andere Indikationsverfahren

Neben den genannten Verfahren lassen sich Endpunkte komplexometrischer Titrationsen auch optisch durch Messung der Extinktion der Lösung erkennen. Bei 225 nm absorbieren die Ionen  $HX^{3-}$  und  $X^{4-}$  der ÄDTE stark, die Komplexe nicht.

Besonders geeignet ist die amperometrische Endpunktsanzeige. Die potentiometrische Indizierung ist folgendermaßen möglich:

1. Mit einer für das zu bestimmende Ion spezifischen Indikatorelektrode, z. B. Ag/Ag<sup>+</sup>.
2. Mit der Platinelektrode bei reversiblen Redoxpaaren, z. B. Fe(II)/Fe(III).
3. Allgemein mit der ÄDTE-Hg(II)-Hg-Elektrode:

Das Potential einer Quecksilberelektrode in einer Hg(II)-Lösung beträgt:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{Hg^{2+}}. \quad (29)$$

Enthält die Lösung außerdem das Metallion  $A^{2+}$  und ÄDTE, so gelten folgende Beziehungen:

$$K_{AX} = \frac{c_{AX^{2-}}}{c_{A^{2+}} \cdot c_{X^{4-}}}, \quad (30)$$

$$K_{HgX} = \frac{c_{HgX^{2-}}}{c_{Hg^{2+}} \cdot c_{X^{4-}}}. \quad (31)$$

Aus den Gleichungen (29) bis (31) ergibt sich:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{A^{2+}}}{c_{AX^{2-}}} \cdot c_{HgX^{2-}} \cdot \frac{K_{AX}}{K_{HgX}}. \quad (32)$$

$c_{HgX^{2-}}$  ist praktisch konstant, da der  $HgX^{2-}$ -Komplex sehr stabil ist und hier in nur geringer Konzentration ( $\approx 3 \cdot 10^{-6}$  M) vorliegt. Damit folgt

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{c_{A^{2+}}}{c_{AX^{2-}}}. \quad (33)$$

Die Quecksilberelektrode spricht also auf die  $A^{2+}$ -Ionen an. Eine weitere Möglichkeit bietet die Anwendung der Hochfrequenzindikation.

#### 4.3.1.5. Titrationsarten

##### 4.3.1.5.1. Die direkte Titration

Die gepufferte und mit einem Metallindikator versetzte Lösung des Metallions  $A^{2+}$  wird mit einer Komplexonmaßlösung titriert. Dabei entreibt das Komplexon dem Indikatorkomplex das Metallion. Im Äquivalenzpunkt steigt der  $pA$ -Wert sprunghaft, und die Farbe der Lösung schlägt um.

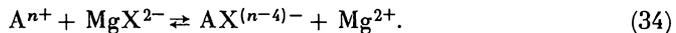
##### 4.3.1.5.2. Die Rücktitration

Die zu titrierende Lösung des Metallions wird mit einem gemessenen Überschuß einer Komplexonmaßlösung versetzt, der mit einer  $Mg(II)$ - oder  $Zn(II)$ -Lösung zurücktitriert wird.

Dieses Verfahren kann angewendet werden, wenn es für das zu bestimmende Metall keinen geeigneten Indikator gibt. Ist die direkte Titration wegen der Bildung von Hydroxidniederschlägen (hoher  $pH$ -Wert) unmöglich, wird die Metallionen-Lösung mit einem Komplexonüberschuß versetzt, jetzt erst gepuffert und dann zurücktitriert.

##### 4.3.1.5.3. Verdrängungstitration

Diese Methode kann anstelle der Rücktitration angewendet werden. Zu diesem Zweck wird die Lösung des zu bestimmenden Metallions mit einem Überschuß einer Magnesiumkomplexonat-Lösung versetzt. Da der Magnesiumkomplex meist weniger stabil ist als der der anderen Metalle, wird  $Mg(II)$  verdrängt und kann sehr genau mit ÄDTE gegen Erio T titriert werden:



##### 4.3.1.5.4. Alkalimetrische Titration

Verwendet man anstelle des  $Mg$ -ÄDTE-Komplexes das ÄDTE-Ion  $XH^{3-}$  oder  $XH_2^{2-}$ , so werden durch die Komplexbildung Wasserstoff-Ionen verdrängt. Sie können mit Lauge gegen Bromkresolgrün-Methylenblau oder gegen Methylrot titriert werden. Nachteilig ist, daß die Lösung vor der Titration genau neutralisiert werden muß, was manchmal wegen der Protolyse der solvatisierten Metallionen schwierig ist.

## 4.4. Die Fällung

### 4.4.1. Die Löslichkeit

Steht ein Bodenkörper  $AX$  mit der Lösung seiner Ionen  $A^+$  und  $X^-$  nach der Gleichung



im Gleichgewicht, so gilt für die Aktivitäten  $a$  der Ionen das Löslichkeitsprodukt:

$$a_{A^+} \cdot a_{X^-} = c_{A^+} \cdot c_{X^-} \cdot \gamma_{A^+} \cdot \gamma_{X^-} = K_L. \quad (2)$$

Es bedeuten:  $c$  = Konzentration,  $\gamma$  = Aktivitätskoeffizienten,  $K_L$  = thermodynamisches Löslichkeitsprodukt.

In der reinen, gesättigten Lösung gilt  $c_{A^+} = c_{X^-} = L$  ( $L$  = Löslichkeit des Niederschlags AX) und

$$L = \frac{K_L}{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{X^-}}. \quad (3)$$

In Lösungen schwerlöslicher Verbindungen ist  $c_{A^+} = c_{X^-} \ll 1$  und  $\gamma_{A^+} \approx \gamma_{X^-} \approx 1$  und damit

$$L = \sqrt{K_L}. \quad (4)$$

#### 4.4.1.1. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Elektrolytzusatz

Je nach der Art des zur gesättigten Lösung AX zugefügten Elektrolyten sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Der zugefügte Elektrolyt reagiert nicht mit den Ionen des Bodenkörpers.
  - a. Der zugesetzte Elektrolyt enthält kein mit dem Niederschlag gemeinsames Ion (fremdioniger Zusatz).
  - b. Der zugesetzte Elektrolyt enthält ein mit dem Niederschlag gemeinsames Ion (gleichioniger Zusatz).
2. Der zugefügte Elektrolyt reagiert mit den Ionen des Bodenkörpers
  - a. unter Bildung wenig dissoziierter Verbindungen,
  - b. unter Bildung eines leicht löslichen Komplexes,
  - c. unter Reduktion oder Oxydation.

##### 4.4.1.1.1. Der zugefügte Elektrolyt reagiert nicht mit den Ionen des Bodenkörpers

###### a. Fremdioniger Zusatz

Der Zusatz eines fremdionigen Elektrolyten, der nicht mit dem Bodenkörper reagiert, erhöht die Löslichkeit des Niederschlags durch verstärkte interionische Wechselwirkung. Für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  gilt in verdünnter wäßriger Lösung nach DEBYE-HÜCKEL:

$$\ln \gamma_i = - \frac{e^3}{(\epsilon \cdot k \cdot T)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_L}{1000}} \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}. \quad (5)$$

Es bedeuten:  $e$  = Elementarladung,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $k$  = BOLZMANN-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl,  $z_i$  = Ionenladung,  $\mu = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$  = Ionenstärke.

Mit steigendem Elektrolytzusatz  $c_i$  wächst  $\mu$  und sinkt  $\gamma_i$ . Damit nimmt aber nach Gleichung (3) die Löslichkeit  $L$  zu, denn  $K_L$  ist bei konstanter Temperatur konstant.

###### b. Gleichioniger Zusatz

Werden zu der gesättigten Lösung der Verbindung AX  $C_0$  mol/l eines Salzes BX hinzugesetzt, so gelten mit  $a \approx c$  folgende Beziehungen:

$$L = c_{A^+}, \quad (6)$$

$$c_{A^+} \cdot c_{X^-} = K_L, \quad (7)$$

$$c_{X^-} = c_{A^+} + c_{B^+} = c_{A^+} + C_0. \quad (8)$$

Durch Kombination der Gleichungen (6), (7) und (8) ergibt sich:

$$c_{A^+}(c_{A^+} + c_{B^+}) = K_L, \quad (9)$$

und da  $c_{A^+} \ll c_{B^+}$ :

$$L \approx \frac{K_L}{C_0}. \quad (10)$$

Ohne Vernachlässigung folgt:

$$L = \sqrt{\frac{1}{4} C_0^2 + K_L} - \frac{1}{2} C_0. \quad (11)$$

Es sollen zwei Fälle betrachtet werden:

a.  $C_0 \approx K_L$ . Damit folgt aus Gleichung (11), da  $C_0^2 \ll K_L$ :

$$L \approx \sqrt{K_L} - \frac{1}{2} \cdot C_0. \quad (12)$$

b.  $C_0 \gg K_L$ . Damit ergibt sich aus Gleichung (11):

$$L \approx 0. \quad (13)$$

Zusatz steigender Mengen eines gleichionigen Elektrolyten, der mit dem Bodenkörper nicht reagiert, sollte also die Löslichkeit dieses Bodenkörpers von  $L = \sqrt{K_L}$  auf  $L \approx 0$  erniedrigen. In Wirklichkeit wird  $L = 0$  niemals erreicht, weil es absolut unlösliche Salze nicht gibt. Außerdem macht sich mit steigender Ionenkonzentration die interionische Wechselwirkung bemerkbar, die nach Abschnitt 1.a. zu einem Ansteigen der Löslichkeit führt. Im Endergebnis durchläuft die Löslichkeit einer schwerlöslichen Verbindung bei steigendem gleichionigem Zusatz ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum.

Die bei gravimetrischen Bestimmungen zur Löslichkeitserniedrigung angewendeten Überschüsse an Fällungsmittel sind also gering zu halten, da sonst die Löslichkeit wieder erhöht werden kann.

#### 4.4.1.1.2. Der zugefügte Elektrolyt reagiert mit den Ionen des Bodenkörpers

a. *Es entsteht eine wenig dissoziierte Verbindung*

Reaktionen dieser Art sind für den Aufschluß schwerlöslicher Verbindungen in der qualitativen und der quantitativen Analyse von Bedeutung. Meist entstehen dabei schwache Säuren.

Der größte Teil der für die Analyse wichtigen schwerlöslichen Salze besteht aus zweiwertigen Kationen und zweiwertigen Anionen schwacher bis mittelstarker Säuren, wie z. B. PbS, FeS, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> usw. Wird ein derartiges Salz AX mit einer starken Säure übergossen und bildet sich dabei die schwache Säure HX<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>X, so gelten für die resultierende Lösung, solange noch Bodenkörper vorhanden ist, folgende Beziehungen:

$$c_{A^{2+}} \cdot c_{X^{2-}} = K_L, \quad (14)$$

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{HX^-}}{c_{H_2X}} = K_{s1}, \quad (15)$$

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{X^{2-}}}{c_{HX^-}} = K_{s2}, \quad (16)$$

$$c_{A^{2+}} = c_{X^{2-}} + c_{HX^-} + c_{H_2X} = L. \quad (17)$$

Das sind vier unabhängige Gleichungen mit vier Unbekannten, die sich in Abhängigkeit vom pH explizit berechnen lassen. Da die exakte Rechnung mühevoll ist und die sich ergebenden Formeln umständlich zu handhaben sind, berechnet man Näherungswerte.

Aus der Theorie der Säure-Basen-Gleichgewichte ist bekannt, daß im logarithmischen Diagramm einer zweiwertigen schwachen Säure drei pH-Bereiche durch die Werte  $pK_{s_1}$  und  $pK_{s_2}$  eingegrenzt sind. Im Bereich  $pH < pK_{s_1}$  gilt:

$$c_{XH_2} \gg c_{XH^-} + c_{X^{2-}}; \quad (18)$$

im Bereich  $pK_{s_1} < pH < pK_{s_2}$  ist:

$$c_{XH^-} \gg c_{XH_2} + c_{X^{2-}}; \quad (19)$$

und im Bereich  $pH > pK_{s_2}$  gilt:

$$c_{X^{2-}} \gg c_{XH_2} + c_{XH^-}. \quad (20)$$

Diese Vernachlässigungen sind um so eher berechtigt, je weiter der pH-Wert von den  $pK_s$ -Werten entfernt liegt. Mit den Ungleichungen (18) bis (20) lassen sich aus der Beziehung (17) drei Teilgleichungen gewinnen:

$$\begin{array}{lll} pH < pK_{s_1} & pK_{s_1} < pH < pK_{s_2} & pH > pK_{s_2} \\ c_{A^{2+}} = c_{XH_2} & (21); & c_{A^{2+}} = c_{XH^-} & (22); & c_{A^{2+}} = c_{X^{2-}} & (23). \end{array}$$

Durch Kombination mit den Gleichungen (14) bis (16) ergeben sich:

$$L = c_{H^+} \sqrt{\frac{K_L}{K_{s_1} \cdot K_{s_2}}} \quad (24); \quad L = \sqrt{c_{H^+} \cdot \frac{K_L}{K_{s_2}}} \quad (25); \quad L = \sqrt{K_L} \quad (26).$$

Logarithmiert folgt:

$$\lg L = -pH + \frac{1}{2}(pK_{s_1} + pK_{s_2} - pK_L) \quad (27);$$

$$\lg L = -\frac{1}{2}pH + \frac{1}{2}(pK_{s_2} - pK_L) \quad (28); \quad \lg L = -\frac{1}{2}pK_L \quad (29).$$

Im  $\lg L/pH$ -Diagramm beschreiben die Gleichungen (27) bis (29) Geraden mit den Neigungen  $-1$ ,  $-1/2$  und  $0$ . Zur Konstruktion muß beachtet werden, daß die drei Teilgeraden an den Abschnittsgrenzen  $pH = pK_{s_1}$  und  $pH = pK_{s_2}$  ineinander übergehen müssen. Bild G.19. macht die Konstruktion deutlich. In Bild G.20. sind die logarithmischen Geraden einiger schwerlöslicher Verbindungen wiedergegeben.

Gleichung (24) allein reicht aus, um die Frage zu beantworten, bei welcher Säurekonzentration sich ein gegebener Niederschlag auflöst. Sie kann noch auf eine andere Weise hergeleitet werden: Die Bruttoreaktion bei der Auflösung eines Niederschlags in starker Säure lautet:



Das Massenwirkungsgesetz dafür lautet:

$$\frac{c_{A^{2+}} \cdot c_{H_2X}}{c_{H^+}^2} = K. \quad (31)$$

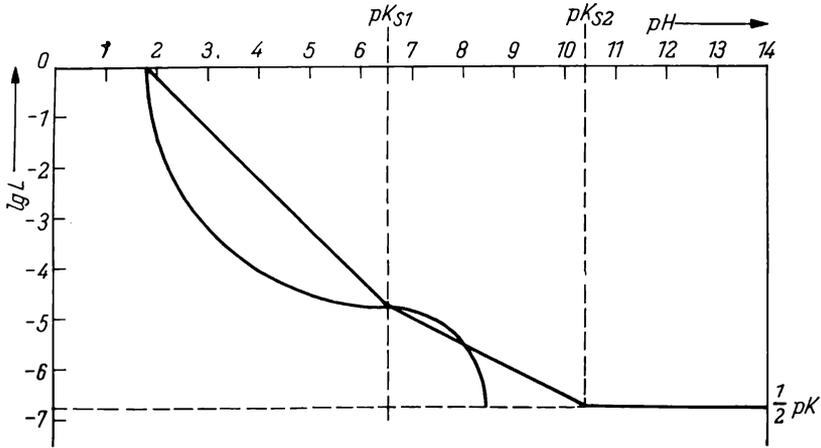


Bild G.19. Löslichkeit einer schwerlöslichen Verbindung AX in Abhängigkeit vom pH-Wert.  $K_{s1}$  und  $K_{s2} = 1$  und 2. Säurekonstante der schwachen Säure  $H_2X$  (entnommen aus: F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

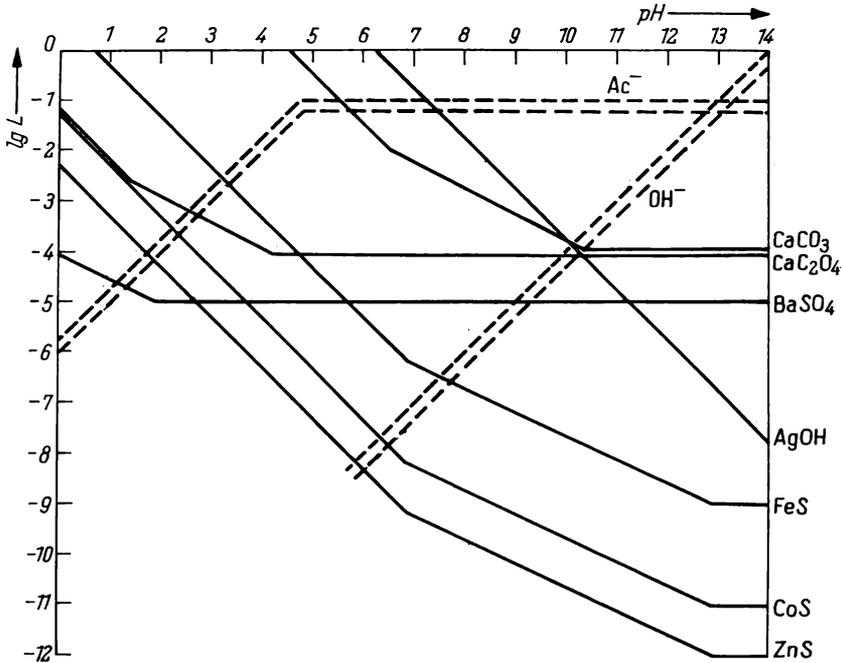


Bild G.20. Löslichkeit einiger schwerlöslicher Stoffe AX in Abhängigkeit vom pH-Wert (entnommen aus: F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

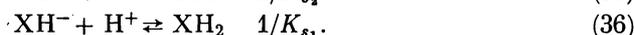
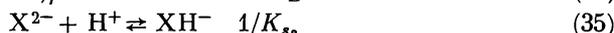
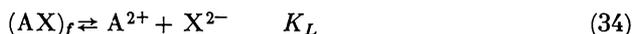
Aus der Bruttoreaktion geht hervor:

$$c_{A^{2+}} = c_{XH_2} = L, \quad (32)$$

und es folgt aus Gleichung (31):

$$L = c_{H^+} \cdot \sqrt{K}. \quad (33)$$

Die Bruttoreaktion Gleichung (30) läßt sich wie folgt in Einzelreaktionen zerlegen:



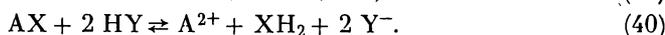
Die Gleichgewichtskonstanten der Einzelreaktionen multiplizieren sich zu der der Bruttoreaktion, also gilt:

$$K = \frac{K_L}{K_{s_1} \cdot K_{s_2}}. \quad (37)$$

Damit folgt

$$L = c_{H^+} \sqrt{\frac{K_L}{K_{s_1} \cdot K_{s_2}}}. \quad (38)$$

Aus Bild G.20. läßt sich auch die Wechselwirkung der Niederschläge mit schwachen Säuren entnehmen. Wird z. B. ein Niederschlag AX mit der schwachen Säure HY übergossen, so gilt je nach dem pH:



Aus den Gleichungen (39) und (40) lassen sich folgende Beziehungen gewinnen: Aus Gleichung (39):  $c_{A^{2+}} = c_{Y^-}$ ; aus Gleichung (40):  $c_{A^{2+}} = 1/2 \cdot c_{Y^-}$ . Wird also die Basenlinie der schwachen Säure HY in das Diagramm eingetragen (logarithmisches Diagramm der Säure-Basen-Gleichgewichte Kapitel G.1.4.1.), so gibt ihr Schnittpunkt mit der Ampholytgeraden ( $\text{tg } \varphi = -1/2$ ) die Löslichkeit des Niederschlags in dieser Säure an. Um im stark sauren Gebiet der Löslichkeitskurven den Einfluß der schwachen Säure zu ermitteln, muß der Schnittpunkt der stark geneigten Kurvenstücke ( $\text{tg } \varphi = -1$ ) mit der Kurve  $\lg c_{Y^-} - \lg 2$  aufgesucht werden.

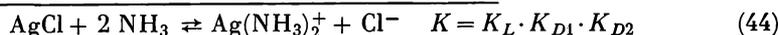
Diese Überlegungen gelten auch für die schwache Säure Wasser. Die Schnittpunkte der Löslichkeitsgeraden mit der Kurve  $\lg c_{OH^-}$  bzw.  $\lg c_{OH^-} - \lg 2$  geben die durch Protolyse erhöhten Löslichkeiten der Niederschläge an. Wie man aus Bild G.20, entnimmt, sind die Löslichkeitserhöhungen für AgOH, FeS und ZnS recht erheblich.

#### b. Es entsteht ein löslicher Komplex

In vielen Fällen ist es möglich, einen schwerlöslichen Niederschlag durch Zugabe eines gleich- oder fremdionigen Elektrolyten aufzulösen, wenn ein Bestandteil des Niederschlags, meist das Kation, mit dem zugesetzten Elektrolyten einen löslichen Komplex bildet. Diese Reaktion tritt ein z. B. zwischen AgCl, AgBr und NH<sub>3</sub>, AgJ und KCN, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und NH<sub>4</sub>HS u. a. m. Da die bei diesen Reaktionen

entstehenden Komplexe meist recht stabil sind, ist die auch hier denkbare Ausbildung eines Minimums in der Löslichkeitskurve (analog Abschnitt G. I. 4.4.1.1.1.b.) im allgemeinen nicht zu beobachten.

Wird ein Silberhalogenid durch Ammoniak gelöst, spielen sich folgende Reaktionen ab:



Für diese Reaktionen lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}{c_{\text{NH}_3}^2} \quad (45)$$

Die Löslichkeit  $L$  des Silberchlorids ist:

$$L = c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = c_{\text{Cl}^-} \quad (46)$$

Da der Diamminkomplex sehr stabil ist, gilt:

$$c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \gg c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} \quad (47)$$

und

$$L = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \quad (48)$$

Aus Gleichung (45) wird damit:

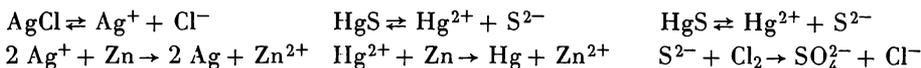
$$L = c_{\text{NH}_3} \sqrt{K} = c_{\text{NH}_3} \sqrt{K_L \cdot K_{D1} \cdot K_{D2}} \quad (49)$$

Da die Konzentrationsänderung des Ammoniaks bei der Komplexbildung klein ist, kann  $c_{\text{NH}_3} \approx C_0$  ( $C_0$  = Totalkonzentration des  $\text{NH}_3$ ) gesetzt werden, und die endgültige Gleichung lautet:

$$L = C_0 \sqrt{K_L \cdot K_{D1} \cdot K_{D2}} \quad (50)$$

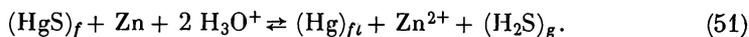
*c. Ein Bestandteil des Niederschlags wird oxydiert oder reduziert*

Eine dritte Möglichkeit, einen schwerlöslichen Niederschlag zu lösen, besteht darin, daß man eine Ionenart des Niederschlags durch Oxydation oder Reduktion aus dem Gleichgewicht entfernt. Dafür einige Beispiele:



Will man berechnen, ob eine derartige Reaktion quantitativ verläuft, zerlegt man sie in die Einzelreaktionen, schreibt jeder ihren Gleichgewichtsexponenten zu und summiert diese zum Bruttogleichgewichtsexponenten.

*Beispiel:* Auflösung von Quecksilbersulfid durch Reduktion der  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen mit Zink. Die Bruttoreaktion lautet:



Die Teilreaktionen und ihre Gleichgewichtsexponenten sind ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ):



Für die Gesamtreaktion ergibt sich  $pK = -23,1$ . Da die Grundreaktionsarbeit direkt proportional dem Gleichgewichtsexponenten ist, bedeutet der stark negative Wert, daß die Reaktion vollständig nach rechts verläuft. Die Gleichgewichtsexponenten der Reaktionen 2 und 3 heißen auch Redoxexponenten. Sie ergeben sich aus der Beziehung  $pK = \frac{zMF}{RT} \varepsilon^0 = 16,95 \cdot z \cdot \varepsilon^0$  ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 4.4.1.2. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird im wesentlichen durch die des Löslichkeitsprodukts bestimmt. Der Temperatureinfluß auf die Aktivitätskoeffizienten kann vernachlässigt werden. Das Löslichkeitsprodukt hängt nach der VAN'T HOFF'schen Reaktionsisobare folgendermaßen von der Temperatur ab:

$$\frac{\partial \ln K_L}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (57)$$

Da die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  für die Fällungsreaktion bei schwerlöslichen Stoffen immer positiv ist, nimmt  $K_L$  und damit die Löslichkeit  $L$  mit steigender Temperatur zu.

#### 4.4.1.3. Abhängigkeit der Löslichkeit vom Zusatz nichtwäßriger Lösungsmittel

Wird zu einer wäßrigen Lösung eines Salzes ein mit Wasser mischbarer Nichtelektrolyt, z. B. Aceton, Alkohol o. a., hinzugesetzt, so wird die Löslichkeit des Salzes im allgemeinen herabgesetzt. Das ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Molekeln des Nichtelektrolyten hydratisiert werden, wodurch mit steigender Menge an Nichtelektrolyt die Hydrathüllen der Ionen abgebaut werden. Dieser Vorgang führt schließlich zur Ausfällung des Salzes.

Manche Salze jedoch sind auch in organischen Lösungsmitteln löslich. Das tritt dann ein, wenn die den festen oder flüssigen Elektrolyten zusammenhaltenden Kräfte nur gering sind, so daß sie schon durch die relativ niedrigen Solvatisierungsenergien organischer Lösungsmittel überwunden werden (z. B.  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  in Aceton), oder wenn die Ionen ein besonders hohes Solvatisierungsbestreben haben (z. B.  $\text{Li}^+$  in Alkohol oder  $\text{Na}^+$  ebenfalls in Alkohol ( $\text{NaClO}_4$ ) u. a. m.).

Dieses unterschiedliche Verhalten anorganischer Verbindungen gegenüber organischen Lösungsmitteln wird in der Analyse oft ausgenutzt. Zum Beispiel läßt sich  $\text{LiCl}$  durch Extraktion mit Alkohol und Äther von den anderen Alkalihalogeniden trennen. Bei der quantitativen Kaliumbestimmung als  $\text{KClO}_4$  wird

dessen Löslichkeit durch Alkohol verringert, während  $\text{NaClO}_4$  in Lösung geht. Erdalkalien lassen sich über die Nitrate und Chloride mit Alkohol-Äther-Gemischen trennen usw. (s. auch Kap. G.I. 4.5.).

#### 4.4.2. Bildung von Niederschlägen

Zu den Eigenschaften, die einen Niederschlag für eine quantitative Bestimmung geeignet machen, gehört u. a., daß er möglichst rein ausfällt und sich gut filtrieren läßt. Beide Bedingungen sind nur zu erfüllen, wenn optimale Fällungsverhältnisse (Konzentration und Temperatur der Lösungen, Geschwindigkeit der Fällung usw.) eingehalten werden.

Die Filtrierbarkeit eines Niederschlags hängt von der Größe seiner Teilchen ab. Diese wiederum wird bestimmt durch zwei Faktoren:

1. die Keimbildungsgeschwindigkeit und
2. die Keimwachstumsgeschwindigkeit.

##### 4.4.2.1. Keimbildung

Die Bildung eines Niederschlags ist eine Phasenbildung und folgt damit ähnlichen Gesetzen wie die Kondensation kleiner Tröpfchen aus der Dampfphase oder die Entstehung von Dampfblasen beim Sieden einer Flüssigkeit.

In allen diesen Fällen sind die primär entstehenden Teilchen der neuen Phase sehr klein ( $< 1 \text{ nm}$ ), das Verhältnis Oberfläche zu Volumen und damit die freie Oberflächenenergie groß. Das bedeutet, daß auch das chemische Potential und damit die Aktivität dieser hochdispersen Phase größer ist als die der kompakten Phase. Anders ausgedrückt: Die Gleichgewichtskonstante des Phasenübergangs hängt von der Oberflächenentwicklung der Phasen ab.

Für die Niederschlagsbildung heißt das: Je kleiner der Radius des entstehenden Kristallkeims, desto größer das Löslichkeitsprodukt und damit die Löslichkeit. Die Löslichkeit  $L_r$  der Keime und ihr Radius  $r$  hängen, analog der Gleichung für den Dampfdruck kleiner Tröpfchen, folgendermaßen zusammen:

$$\ln \frac{L_r}{L} = \frac{2}{RT} \cdot \frac{\sigma \cdot V}{r}. \quad (58)$$

Es bedeuten:  $L$  = Löslichkeit des makroskopischen Kristalls,  $\sigma$  = Oberflächenspannung des festen Stoffes,  $V$  = Molvolumen. Gleichung (58) kann folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\ln \frac{L_r}{L} = \ln \frac{L + L_r - L}{L} = \ln \left( 1 + \frac{L_r - L}{L} \right) \approx \frac{L_r - L}{L}. \quad (59)$$

Damit folgt:

$$\frac{L_r - L}{L} = \frac{2\sigma V}{RT \cdot r}. \quad (60)$$

Der Quotient  $\frac{L_r - L}{L}$  heißt relative Übersättigung oder relative Löslichkeitserhöhung. Aus Gleichung (60) geht folgendes hervor:

1. Bei gegebenem Niederschlag ( $\sigma \cdot V = \text{const}$ ) ist die relative Löslichkeitserhöhung um so größer, je kleiner der Radius der Keime ist. Teilchen des Radius  $r_1$  stehen im Gleichgewicht mit einer Lösung der Konzentration  $L_{r_1}$  ( $L_{r_1} > L(!)$ ) (Bild G.21.). Teilchen mit kleinerem Radius als  $r_1$  sind in dieser Lösung löslich, solche mit größerem Radius unlöslich.

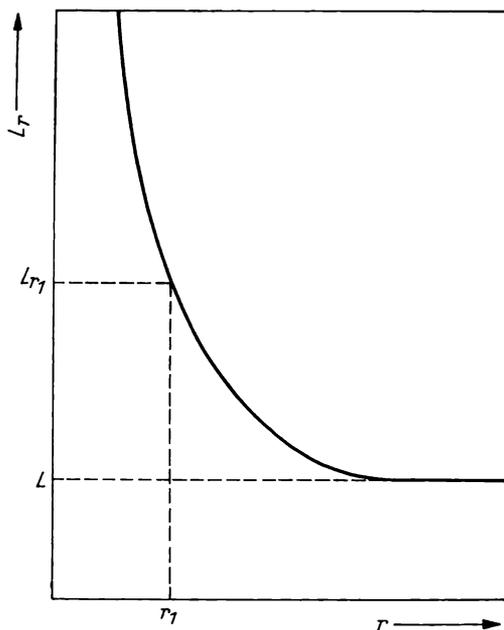


Bild G.21. Zusammenhang zwischen Teilchenradius  $r$  und der Löslichkeit  $L_r$  ( $L$  = Löslichkeit des makroskopischen Kristalls)

Die in der Literatur angegebenen Löslichkeitswerte beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf den makroskopischen, möglichst gut kristallisierten Niederschlag. Darum sind Folgerungen aus diesen Löslichkeitswerten für die Analyse mit Vorsicht zu ziehen, da bei analytischen Fällungen zuerst feinteilige oder pseudo-amorphe Niederschläge entstehen.

2. Bei gegebenem Teilchenradius ( $r = \text{const}$ ) ist die relative Löslichkeitserhöhung der Oberflächenspannung des festen Stoffes proportional. Kleine Oberflächenspannung bedeutet kleine relative Löslichkeitserhöhung, d. h., daß die einmal entstandenen Keime keine große Gelegenheit mehr zum weiteren Wachstum haben, da ihre Löslichkeit von der der kompakten Phase nur wenig ver-

schieden ist. Die Niederschläge dieser Verbindungen bestehen im allgemeinen aus schlecht ausgebildeten, kleinen Kristallen und erscheinen oft amorph. Schwerlösliche Verbindungen mit hoher Oberflächenspannung dagegen ergeben eine hohe relative Löslichkeit, sie wachsen, und es resultieren gut ausgebildete, große Kristalle. Ein Beispiel für eine Verbindung mit geringer Oberflächenspannung ist Silberchlorid, für hohe Oberflächenspannung Bariumsulfat.

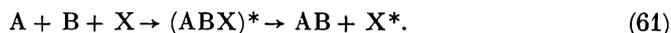
#### 4.4.2.1.1. Keimbildungsgeschwindigkeit

Die Entwicklung größerer Kristalle im Verlauf der Fällung erklärt sich folgendermaßen (Bild G.21.): Durch die Bildung der ersten Keime vom Radius  $r$  wird die ursprüngliche Konzentration der Lösung  $L_r$  vermindert. Dadurch wächst der Radius der Teilchen, die mit dieser Lösung im Gleichgewicht stehen. Zur Bildung dieser größeren Teilchen sind im Prinzip zwei Wege denkbar:

- a. Die größeren Teilchen bilden sich spontan aus vielen Teilchen mit unterkritischem Radius oder
- b. die größeren Teilchen entstehen, indem sich kleine Teilchen mit unterkritischem Radius an größere anlagern.

Möglichkeit a scheidet auf Grund von Wahrscheinlichkeitserwägungen aus: Es ist ein höchst unwahrscheinliches Ereignis, daß eine größere Zahl von Ionenpaaren (etwa 10) zur gleichen Zeit an einem Ort zusammenstoßen. Möglichkeit b erfordert jedoch immer nur Zweierstöße, sie ist um vieles wahrscheinlicher. Daraus ergibt sich, daß die größeren Keime auf Kosten der kleinen bzw. des gelösten Stoffes wachsen. Dieser Prozeß entspricht der isothermen Destillation kleiner Tröpfchen.

Prinzipiell kann ein Keim niemals durch einen Zweierstoß entstehen, da er neben der Bildungsenergie die relative kinetische Energie beider Stoßpartner, also insgesamt mehr Energie enthalten müßte, als die Lösung der Bindung benötigt, und darum sofort zerfallen würde. Der Keim kann sich jedoch bilden, wenn es gelingt, die Überschussenergie rechtzeitig abzuführen. Das kann durch einen für die Reaktion indifferenten Dreierstoßpartner geschehen:



X = Dreierstoßpartner, der Stern \* bezeichnet einen angeregten Zustand.

Als Dreierstoßpartner können Fremdkeime oder die Wand fungieren.

Aus den erwähnten Gründen können sorgfältig von Fremdkeimen gereinigte Systeme hohe, weit über den Gleichgewichtszustand liegende Energiegehalte erreichen, ohne daß ein Übergang in das Gleichgewicht stattfindet. Beispiele für derartige metastabile Systeme sind überhitzte oder unterkühlte Flüssigkeiten und übersättigte Lösungen.

Die Größe der wachsenden Kristalle ist um so größer, je weniger Keime primär gebildet werden. Die Zahl der in der Zeit- und Volumeneinheit entstandenen Keime heißt Keimbildungsgeschwindigkeit. Nach P. VON WEIMARN gilt:

$$w = \frac{2}{RT} \cdot \frac{L' - L}{L}. \quad (62)$$

Es bedeuten:  $w$  = Keimbildungsgeschwindigkeit,  $L'$  = Konzentration der Lösung im Augenblick der Keimbildung,  $L$  = Sättigungskonzentration der Lösung im Gleichgewicht mit dem makroskopischen Bodenkörper.

Gleichung (62) gibt einen Überblick über wichtige Einflüsse bei der Fällung.

Die Zahl der Keime wächst mit zunehmender Übersättigung der Lösung und mit abnehmender Löslichkeit des Niederschlags. Um einen grobkristallinen, gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, muß die Übersättigung klein gehalten werden. Das Fällungsreagens ist also langsam hinzuzugeben. Außerdem wird in der Siedehitze gefällt, wodurch  $L$  vergrößert und damit  $w$  nochmals verkleinert wird.

Diese Erkenntnisse werden am vollkommensten durch die Technik der homogenen Fällung ausgenutzt [12]. Dabei werden zu der Fällungslösung Verbindungen gegeben, die das Fällungsreagens nur in dem Maße erzeugen, wie es verbraucht wird. Zur Fällung schwerlöslicher Sulfate wird z. B. Dimethylsulfat oder Amidosulfat, zur Sulfidfällung Thioacetamid oder Thiocarbamid verwendet. Auf der gleichen Grundlage beruht die Verwendung von Urotropin zur Fällung der dreiwertigen Hydroxide oder von Thiosulfat, Nitrit oder eines Gemisches von Jodid und Jodat zur Fällung eines leicht filtrierbaren Aluminiumhydroxids. Bei all diesen Methoden wird die Konzentration  $L'$  der übersättigten Lösung möglichst klein gehalten.

Wesentlich ist, daß bei der Fällung keine Fremdkeime eingeschleppt werden. Das kann z. B. durch Kratzen an der Becherglaswandung oder durch Verunreinigung mit Staub geschehen.

Manchmal sind übersättigte Lösungen sehr stabil. Das tritt bei leichtlöslichen Stoffen ein, z. B. Alaunen, Chrom(III)-nitrat u. ä. (großes  $L$  führt zu kleinem  $w$  nach Gleichung (62)). In diesen Fällen löst man die Kristallisation durch Einbringen von Keimen in die Lösung aus (impfen). Am besten eignen sich dazu kleine Kriställchen der abzuscheidenden Verbindung.

Die für die spontane Kristallisation nötige relative Übersättigung ist u. a. stark vom Formeltyp abhängig. Während bei der Bariumsulfatfällung mindestens zwei Ionen zusammentreten müssen, um den Bau eines Keimes zu beginnen, beträgt die Mindestzahl von Ionen bei Alaunen und Chrom(III)-nitrat vier, bei Bariumtrimetaphosphat sogar fünf, was die Keimbildungswahrscheinlichkeit stark erniedrigt.

Weitere grundlegende Arbeiten zur Keimbildung stammen von VOLMER und WEBER<sup>1)</sup>, BECKER und DÖHRING<sup>2)</sup> und CHRISTIANSEN und NIELSEN<sup>3)</sup>.

#### 4.4.2.2. Keimwachstumsgeschwindigkeit

Größe und Struktur der Teilchen eines Niederschlags hängen nicht allein von der Bildungs-, sondern auch von der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime ab. Jeder Keim ist von einer adhärierenden Schicht seiner gesättigten Lösung umgeben. Im Augenblick der Bildung der ersten Keime ist die Gesamtlösung übersättigt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist proportional der Transportgeschwindigkeit aus der übersättigten Lösung in die gesättigte der adhärierenden Schicht. Die

<sup>1)</sup> VOLMER, M., und A. WEBER, Z. Physik. Chem. 119, 277 (1926); VOLMER, M., Kinetik der Phasenbildung, Edwards Bros. Ann Arbor 1945.

<sup>2)</sup> BECKER, R., und W. DÖHRING, Ann. Physik (5) 24, 719 (1935).

<sup>3)</sup> CHRISTIANSEN, J. A., und A. E. NIELSEN, Z. Elektrochem. 56, 465 (1952).

Konzentrationsänderung der übersättigten Lösung in der Zeiteinheit  $dc/dt$  ergibt sich aus der Gleichung von NOYES-NERNST

$$\frac{dL'}{dt} = \frac{D \cdot O}{\delta \cdot v} (L - L'). \quad (63)$$

Es bedeuten:  $L$  = Konzentration der gesättigten Lösung,  $L'$  = Konzentration der übersättigten Lösung,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $O$  = Oberfläche des Kristalls,  $\delta$  = Dicke der adhärierenden Schicht (bei 25 °C etwa  $10^{-3}$  cm),  $v$  = Lösungsvolumen.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  ist:

$$u = -k \cdot \frac{dL'}{dt}. \quad (64)$$

Daraus folgt

$$u = k \cdot \frac{D \cdot O}{\delta \cdot v} (L' - L), \quad (65)$$

es bedeutet:  $k$  = Proportionalitätsfaktor.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist also proportional der absoluten Übersättigung. Sollen grobkristalline Niederschläge entstehen, muß die Kristallwachstumsgeschwindigkeit gegenüber der Keimbildungsgeschwindigkeit groß sein.<sup>1)</sup> Das kann durch Rühren erreicht werden, wodurch einerseits eine lokale Verarmung der die wachsenden Partikeln umgebenden Lösung (lokales Absinken von  $L'$ ) verhindert und andererseits die Dicke der adhärierenden Schicht  $\delta$  erniedrigt wird.

Gleichung (65) kann im allgemeinen nur dazu dienen, einen qualitativen Überblick über einige das Keimwachstum beeinflussende Größen zu erhalten, quantitativ richtig vermag sie jedoch die komplizierten Prozesse meist nicht wiederzugeben. Das liegt daran, daß das Kristallwachstum eben nicht nur durch Diffusionseffekte in der flüssigen Phase bestimmt wird, sondern auch von Struktureigenschaften des wachsenden Kristalls, wie z. B. Fehlstellen, Versetzungen u. a., von Zusätzen zur Lösung, die den Einbau der Ionen in das Gitter beeinflussen usw.

Wichtige Beiträge zum Kristallwachstum stammen von VOLMER, KOSSEL und STRANSKI<sup>2-4)</sup>.

#### 4.4.3. Kolloide

Nach dem oben Gesagten ist es verständlich, daß schwerlösliche Niederschläge, wie Sulfide oder Hydroxide, bei normalen Fällungsbedingungen sehr feinteilig ausfallen. Sie besitzen eine große Oberfläche mit einem beträchtlichen Adsorptionsvermögen. Dabei werden die Ionen des eigenen Gitters, die im Überschuß vorliegen,

<sup>1)</sup> HABER, F., Ber. 55, 1717 (1922).

<sup>2)</sup> VOLMER, M., Z. physik. Chem. 102, 267 (1922), Z. Elektrochem. 35, 555 (1929).

<sup>3)</sup> KOSSEL, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Jahresber. Math.-physik. Kl. 1927, 135.

<sup>4)</sup> STRANSKI, J. N., Z. physik. Chem. 136, 259 (1928).

bevorzugt adsorbiert. Beispielsweise ist ein aus einer Jodid-Lösung mit weniger als der stöchiometrischen Menge Silber-Ionen gefällter Niederschlag negativ aufgeladen, da er vorwiegend Jodid-Ionen an seiner Oberfläche fixiert. Diese kleinen, elektrisch gleichsinnig geladenen Teilchen stoßen sich gegenseitig ab, sie können durch Vereinigung nicht oder nur sehr langsam wachsen und bleiben darum in der Lösung schweben. Es ist eine kolloide Lösung entstanden.

Als kolloid werden Teilchen mit einem Durchmesser zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-4}$  cm bezeichnet. Da die kolloiden Teilchen unterschiedliche Formen haben, für die eine Längenangabe z. T. sinnlos ist, schlug STAUDINGER vor, die Teilchengröße durch die Zahl der Atome pro Teilchen zu beschreiben. Sie schwankt zwischen  $10^3$  und  $10^9$ .

In der analytischen Chemie sind Kolloide meist unerwünscht, da sie durch ihre hohe Adsorptionsfähigkeit Trennungen erschweren und andererseits kaum filtrierbar sind. In einigen Fällen werden bewußt kolloide Fällungen erzeugt, z. B. in der Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren, in der Nephelometrie u. a. m.

Kolloide, deren Stabilität auf der Existenz elektrischer Oberflächenladungen beruht, heißen hydrophob. Sie können durch Zugabe von Elektrolyten ausgeflockt werden, die folgendermaßen wirken: Die entgegengesetzt zum Kolloid geladenen Ionen schirmen z. T. die Oberflächenladungen der kolloiden Teilchen ab, so daß diese sich so weit nähern können, daß die VAN-DER-WAALSschen Adhäsionskräfte wirksam werden, wodurch die Teilchen zusammenwachsen, sich vergrößern und ausfallen (koagulieren). Die Menge an Gegenionen, die zur Ausflockung nötig ist, nimmt mit steigender Ladung dieser Ionen ab.

Ein ausgeflocktes, hydrophobes Kolloid kann oft durch Auswaschen des Elektrolytgehaltes wieder gelöst, peptisiert, werden. Das tritt besonders leicht bei Sulfid- und Hydroxidniederschlägen ( $\text{NiS}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ein. Um Peptisation zu vermeiden, wäscht man mit verdünnten Elektrolytlösungen, meist mit Ammoniumnitrat, da sich dieses bei nachfolgendem Glühen des Niederschlags rückstandslos verflüchtigt.

#### 4.4.4. Verunreinigungen von Niederschlägen

Die Forderung, daß durch die Fällung eine reine Verbindung abgeschieden wird, ist nur angenähert zu erfüllen. Der Niederschlag ist immer mehr oder weniger durch gittereigene Ionen, Fremdionen und Lösungsmittelmolekeln verunreinigt. Diese Verunreinigungen können durch Mitfällung und Nachfällung bewirkt werden. Dieses wichtige Gebiet der analytischen Chemie ist besonders durch die Anwendung radioaktiver Nuklide erfolgreich bearbeitet worden. Wesentliche Beiträge dazu leisteten O. HAHN, F. PANETH, K. FAJANS und I. M. KOLTHOFF.

##### 4.4.4.1. Mitfällung

Mitfällung kann durch verschiedene Vorgänge stattfinden: durch Adsorption, Okklusion und durch Bildung fester Lösungen. Diese drei Begriffe sind in der Literatur nicht immer scharf voneinander abgegrenzt und stiften dadurch oft Verwirrung. Meist ist auch gar nicht klar zu entscheiden, welcher der genannten Prozesse für die Verunreinigung eines bestimmten Niederschlags ausschlaggebend

ist. Darum werden auch hier keine Definitionen gegeben, sondern es wird versucht, die Wechselwirkung dieser Vorgänge bei der Niederschlagsbildung zu erläutern.

#### 4.4.4.1.1. Adsorption

Die Adsorption ist entscheidend für die Verunreinigung von Niederschlägen. Besonders stark tritt sie naturgemäß bei Niederschlägen mit großer spezifischer Oberfläche, z. B. Hydroxiden und Sulfiden, auf.

Daß Hydroxidniederschläge in erster Linie durch Adsorption und nicht durch Okklusion verunreinigt werden, bewies Koltzoff dadurch, daß er Eisen(III)-hydroxid einmal mit und einmal ohne Zusatz eines zweiwertigen Ions fällte und den ohne Zusatz erhaltenen Niederschlag nach der Fällung mit einer Lösung desselben zweiwertigen Ions zusammenbrachte. Beide Niederschläge enthielten beträchtliche Mengen des zweiwertigen Ions!

Adsorptionsprozesse sind aber auch für die Fällung kristalliner Bodenkörper bedeutsam, da jeder Niederschlag nach der Keimbildung den Zustand einer hochdispersen Phase durchläuft. Allerdings wird bei Kristallen die Adsorption infolge des Kristallwachstums durch weitere Vorgänge, wie Okklusion und Bildung fester Lösungen, ihrer Bedeutung nach zurückgedrängt.

Prinzipiell werden alle in der Lösung vorhandenen Ionen und Molekeln adsorbiert, wobei die Festigkeit der Adsorption (bei konstanter Konzentration) im allgemeinen in folgender Reihe abnimmt:

1. gittereigene Ionen;
2. Fremdionen, die mit einem Gitterbestandteil eine schwerlösliche Verbindung geben;
3. Fremdionen mit hoher deformierender Wirkung (hochgeladene, kleine Kationen) bzw. hoher Deformierbarkeit (große Anionen);
4. undissoziierte Molekeln.

Von zwei Ionensorten gleicher Art, z. B. den unter 1. aufgeführten, wird die Sorte mit der höheren Konzentration bevorzugt adsorbiert.

Beispielsweise adsorbiert ein mit Ammoniak gefälltes Metallhydroxid bevorzugt Hydroxid-Ionen in erster Sphäre, deren Ladung durch eine zweite Sphäre Kationen kompensiert wird. Das ist bei der Trennung der dreiwertigen von den zweiwertigen Metallionen zu beachten, da diese in beträchtlichem Umfang in zweiter Sphäre adsorbiert werden können, z. B. Ca-Ionen an  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Um diese Mitfällung zu vermeiden, sollte man bei möglichst niedrigem pH und großem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Überschuß arbeiten. Durch den niedrigen pH-Wert werden weniger  $\text{OH}^-$ -Ionen adsorbiert, und der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Überschuß bewirkt, daß in die zweite Sphäre überwiegend Ammonium-Ionen eintreten, die sich durch Glühen leicht entfernen lassen. Diese Erkenntnisse werden bei der Urotropintrennung der drei- von zweiwertigen Kationen angewendet.

Ein anderes Beispiel ist die Fällung der Silberhalogenide. Ein aus KJ-Lösung gefälltes Silberjodid enthält an seiner Oberfläche adsorbierte Kalium- und Silber-Ionen, die sich durch Waschen mit Salpetersäure gegen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen austauschen lassen. In zweiter Sphäre sind Nitrat-Ionen gebunden. Beim Trocknen des Niederschlags ( $120^\circ\text{C}$ ) entweicht die adsorbierte Salpetersäure, so daß bei Silberhalogeniden normalerweise durch Adsorption kein Fehler entsteht.

Die Adsorption undissoziierter Molekeln ist an Sulfidniederschlägen zu beobachten. Sie enthalten große Mengen Schwefelwasserstoff, und zwar um so mehr, je kleiner der pH-Wert der Fällung war, weil mit sinkendem pH die Konzentration an undissoziiertem Schwefelwasserstoff zunimmt.

Ein Beispiel für die Adsorption großer, deformierbarer Ionen ist die Verwendung der Adsorptionsindikatoren in der Fällungstitration.

#### 4.4.4.1.2. Okklusion

Wenn die kleinen, adsorbierenden Partikeln schnell wachsen, wie es bei Keimen von Niederschlägen mit hoher Oberflächenspannung oder bei großer Fällungsgeschwindigkeit eintritt, werden die adsorbierten Fremdionen oder Molekeln von Gitterionen umhüllt und schließlich eingebaut. Auf diese Weise entstehen stark gestörte, energiereiche Kristalle mit vielen Verunreinigungen. Am bekanntesten ist die Okklusion größerer Mengen Mutterlauge in Hohlräumen großer Kristalle. Diese Art des Einschlusses ist analytisch von geringer Bedeutung. Wichtiger ist die Okklusion von Fremdionen.

Die Okklusion spielt eine wichtige Rolle bei der Fällung des Bariumsulfats. Wird z. B. Bariumchlorid-Lösung langsam zu einer angesäuerten Lösung eines Sulfats gegeben, so werden überwiegend Kationen, bei der Zugabe von Sulfat zu einer Bariumsalz-Lösung vorwiegend Anionen okkludiert. Darauf ist es zurückzuführen, daß aus Alkalisulfat-Lösungen durch tropfenweisen Bariumchlorid-zusatz gefällte Niederschläge immer Alkalisulfat enthalten, woraus sich Minusfehler ergeben. Wird jedoch „in einem Guß“ gefällt, bildet sich der Niederschlag in einer Lösung mit Bariumchloridüberschuß und okkludiert die in erster Sphäre adsorbierten Barium- und Alkali- und die in zweiter Sphäre adsorbierten Chlorid-Ionen. Das durch mitgerissenes Alkalisulfat verursachte Defizit wird gerade durch das schwerere Bariumchlorid kompensiert, so daß nach dieser Methode annähernd richtige Werte erzielt werden (Kompensationsverfahren).

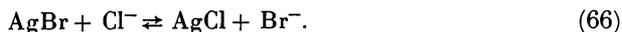
Wird aus einer verdünnten Schwefelsäure durch langsamen Bariumchlorid-zusatz Bariumsulfat gefällt, so werden u. a.  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen okkludiert und beim nachfolgenden Glühen des Niederschlags  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben. Dieser Fehler kann klein gehalten werden, indem in verdünnter Lösung gefällt wird, da hier die  $\text{HSO}_4^-$ -Konzentration durch Dissoziation abnimmt und außerdem bei geringer Hydrogensulfatkonzentration auch geringe Adsorption stattfindet.

#### 4.4.4.1.3. Bildung fester Lösungen

Eine besondere Art der Mitfällung findet statt, wenn die Fremdionen bzw. -molekeln die Gitterionen isomorph vertreten können. Isomorphie im engeren Sinne liegt vor, wenn die gelösten und die Wirtsgitterionen gleiche Ladung und gleichen Radius (mit  $\pm 10$  bis  $15\%$  Toleranz) und wenn beide Salze denselben Gittertyp besitzen.

Sind diese Bedingungen gegeben, bildet sich eine feste Lösung als Gleichgewichtszustand! Das ist prinzipiell verschieden von der Okklusion, die auf Grund kinetischer Gegebenheiten stattfindet und immer zu energiereichen, metastabilen Kristallen führt. Daraus geht hervor, daß die Bestandteile fester Lösungen nicht durch Altern getrennt werden können.

Für feste Lösungen kann ein Verteilungssatz formuliert werden. Beispielsweise können sich Bromid- und Chlorid-Ionen in ihren Silbersalzen isomorph vertreten:



Der Verteilungssatz lautet:

$$K = \frac{c_{\text{Br}^-} \cdot x_{\text{AgCl}}}{c_{\text{Cl}^-} \cdot x_{\text{AgBr}}} \quad (67)$$

Es bedeuten:  $K$  = Verteilungskoeffizient,  $c$  = Konzentrationen in der Lösung,  $x$  = Molenbrüche im Bodenkörper.

Analytisch wichtige Beispiele für die Bildung fester Lösungen sind:  $\text{AgBr}—\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4—\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4—\text{PbSO}_4$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4—\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4—\text{MgKPO}_4$ ,  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4—\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]—\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ,  $\text{BaSO}_4—\text{SrSO}_4$  u. a. m.

Ein anderer Typ fester Lösungen entsteht, wenn sich Ionenpaare gegenseitig vertreten. Das ist dann möglich, wenn zwei Salze den gleichen Formeltyp haben, im gleichen Gittertyp kristallisieren und die Gitterkonstanten nicht allzu verschieden sind. Beispiele dafür sind:  $\text{BaSO}_4—\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaSeO}_4—\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4—\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4—\text{KBF}_4$ .

Über die gegebenen Regeln hinaus wurde eine große Vielfalt fester Lösungen beobachtet. Es scheint, daß als einzige Voraussetzung für die Bildung fester Lösungen die Bedingung gilt, daß die einzubauenden Teilchen innerhalb eines großen Schwankungsbereiches Platz im Wirtsgitter finden. So bildet Bariumsulfat feste Lösungen mit Bariumnitrat, Ammonium-, Kalium- und Natriumhydrogensulfat,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{OMnO}_4$  und sogar Wasser. Auch Phosphat wird wahrscheinlich in fester Lösung von Bariumsulfat aufgenommen.

Der Einbau von Nitrat-Ionen in das Bariumsulfatgitter in Form fester Lösungen erklärt die außerordentlich störende Wirkung von Nitraten bei der Bariumsulfatfällung. Sie müssen darum vor der Fällung unbedingt durch Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure entfernt werden.

Interessant ist die Bildung fester Lösungen von Wasser in  $\text{BaSO}_4$ , wobei drei Molekeln Wasser ein Ionenpaar  $\text{BaSO}_4$  ersetzen. Analytisch wirkt sich das dahingehend aus, daß das in fester Lösung vorhandene Wasser im Gegensatz zum adsorbierten und okkludierten auch durch Glühen nur schwierig zu entfernen ist.

Ob ein Niederschlag ein Fremdion in fester Lösung aufnimmt oder nicht, hängt nicht nur von geometrischen und energetischen, sondern auch von kinetischen Gegebenheiten ab, z. B. von der Einstellgeschwindigkeit des Verteilungsgleichgewichtes. Diese ist im System  $\text{AgBr}—\text{AgCl}$  fast unmeßbar groß, im System  $\text{BaSO}_4—\text{PbSO}_4$  jedoch gering.

#### 4.4.4.2. Nachfällung

In einigen Fällen wird die Abscheidung eines schwerlöslichen Niederschlags erst durch den schon vorhandenen Bodenkörper eines anderen Salzes ausgelöst.

So wird bei der Trennung des Calciums von Magnesium mit Oxalat die Löslichkeit von  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  leicht überschritten, ohne daß es ausfällt. Erst nach der Fällung des Calciumoxalats scheidet sich das Magnesiumsalz langsam darauf ab.

Ähnlich wie Magnesiumoxalat neigt Zinksulfid zu Übersättigung. Das macht sich besonders bei der Ausfällung von HgS in Anwesenheit von  $Zn^{2+}$ -Ionen bemerkbar, die ohne Quecksilbersulfid nicht ausfallen würden. An der Oberfläche des HgS-Niederschlags sind  $S^{2-}$ - und  $Zn^{2+}$ -Ionen adsorbiert, so daß in der Adsorptionsschicht das Konzentrationsprodukt  $c_{Zn^{2+}} \cdot c_{S^{2-}}$  viel höhere Werte als in der Lösung erreicht und sich Kristallkeime demzufolge leichter an der Niederschlagsoberfläche bilden. Im Endergebnis scheidet sich auf der Oberfläche des Quecksilbersulfids Zinksulfid ab. Dieses ist danach nicht mehr vollständig mit Salzsäure herauszulösen, was auf die Bildung einer festen Lösung von ZnS in HgS zurückzuführen ist. Die Nachfällung ist durch höhere Säurekonzentration zurückzudrängen, da dann die  $Zn^{2+}$ -Ionen aus der zweiten Sphäre durch  $H_3O^+$ -Ionen verdrängt werden und außerdem die Sulfidionenkonzentration der Lösung und damit auch der Grenzschicht abnimmt.

#### 4.4.5. Alterung

Unter Alterung werden alle Prozesse verstanden, die nach der Fällung eines Niederschlags ablaufen und dessen Energieinhalt vermindern. Nach den zugrunde liegenden Vorgängen können vier Gruppen von Alterungsprozessen unterschieden werden: Die Rekristallisation, die OSTWALD-Reifung, die Temperung und chemische Alterung.

Die Rekristallisation beruht darauf, daß auch nach Beendigung der Fällung ständig Ionen aus dem Kristallverband in die Lösung und andererseits aus der Lösung in das Kristallgitter eintreten. Dabei haben nicht alle Teile eines Kristalls dieselbe „Löslichkeit“. Vielmehr sind die an Kanten und Spitzen sitzenden Ionen in höherem Maße bestrebt, in die Lösung überzugehen als die Ionen in den Flächen. Die gelösten Ionen diffundieren in der adhärierenden Schicht gesättigter Lösung zu den Stellen des Kristalls, wo die Anlagerung den höchsten Energieeffekt gibt. Diese Stellen liegen dort, wo Gitterzeilen und Gitterschichten vollendet werden. Durch den Rekristallisationsprozeß sinkt die Zahl der Kanten und Ecken, der Kristall wird kompakter, seine spezifische Oberfläche verringert sich. Damit nimmt aber zwangsläufig auch die Menge der adsorbierten Fremdionen ab.

Mit den Gitterionen verlassen auch okkludierte Fremdionen das Gitter. In bezug auf sie ist die adhärierende Schicht ungesättigt. Sie werden darum nicht wieder abgeschieden.

Die Rekristallisation bewirkt eine Selbstreinigung des Niederschlags. Die Rekristallisationsgeschwindigkeit wird durch Temperaturerhöhung vergrößert (Löslichkeitserhöhung und Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit in der adhärierenden Schicht). Sie wird außerdem stark beeinflusst vom Lösungsmittel und von der Art der gelösten und der adsorbierten Ionen. Besonders fest adsorbierte Ionen oder Molekeln, wie z. B. organische Farbstoffe, können die Rekristallisation verhindern.

Als OSTWALD-Reifung wird das geordnete Wachstum größerer Kristalle unter gleichzeitiger Auflösung kleinerer Kristalle verstanden. Diese Vorstellung ist das klassische Konzept über die Alterung von Niederschlägen. Nach neueren Untersuchungen hat dieser Mechanismus jedoch nicht die allgemeine Bedeutung, wie früher angenommen. Das wurde durch die Beobachtung belegt, daß die Alterungs-

geschwindigkeit bei vielen schwerlöslichen Niederschlägen unabhängig vom Rühren ist.

Dagegen findet in AgBr-Niederschlägen unter Bromid-Lösungen und in kolloidalen AgCl-Niederschlägen intensive OSTWALD-Reifung statt. Man kann danach annehmen, daß diesem Alterungsmechanismus nur bei erhöhter Löslichkeit des Niederschlags Bedeutung zukommt.

Unter Temperung sollen diejenigen Prozesse verstanden werden, die zu einem energieärmeren Zustand des Niederschlags ohne Beteiligung des Lösungsmittels führen. Sie bestehen darin, daß die durch Zufuhr thermischer Energie mobil gewordenen Gitterbestandteile von Plätzen höherer zu solchen niederer Energie diffundieren. Diese Vorgänge werden gemäß der geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten in Festkörpern und der hohen Gitterenergie meistens erst bei höheren Temperaturen merklich, die häufig den TAMMANNschen „Relaxationstemperaturen“ entsprechen, die etwa gleich den halben absoluten Schmelztemperaturen sind. Jedoch können auch schon bei niedrigeren Temperaturen unter Vermittlung der gesättigten Lösung, die sich durch Adsorption von Luftfeuchtigkeit als Oberflächenfilm ausbildet, energievermindernde Ordnungsprozesse ablaufen.

Beispielsweise findet die Temperung eines Silberbromidniederschlags schon bei Zimmertemperatur statt, was durch die hohe Beweglichkeit der Ionen, bedingt durch starke Gitterbaufehler, verursacht ist. Auch  $\text{PbSO}_4$ -Kristalle ordnen sich langsam bei Zimmertemperatur, wenn sie sich in einer Atmosphäre mit 85% relativer Feuchtigkeit befinden. Bariumsulfat dagegen zeigt erst bei 500 °C Temperatureffekte.

Alterung unter Ablauf chemischer Reaktionen tritt bei verschiedenen Salzhidraten auf. Zum Beispiel wird Calciumoxalat bei Zimmertemperatur als ein Gemisch von Di- und Trihydrat gefällt, die sich beim Digerieren bei erhöhter Temperatur in das Monohydrat umwandeln. Diese Rekrystallisation verursacht eine intensive Selbstreinigung.

Ein anderer Typ von Alterungsprozessen wurde für einige schwerlösliche Hydroxide, wie z. B.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , angenommen: Durch Kondensation sollten Fe—O—Fe-Bindungen und damit Molekeln mit wachsender Kettenlänge und abnehmender Löslichkeit gebildet werden. Experimentelle Belege dafür wurden bis jetzt allerdings nicht gefunden. Ein derartiger Kondensationsprozeß könnte auch bei der Alterung ausgefallter Kieselsäure (mehrmaliges Eindampfen mit  $\text{HNO}_3$ ) eine Rolle spielen.

## 4.4.6. Die Fällungstiteration

### 4.4.6.1. Allgemeines

Reaktionen, in deren Verlauf definierte schwerlösliche Verbindungen entstehen und für die die in Kapitel G.I.3.2.1. angegebenen Bedingungen gelten, können für Fällungstiterationen verwendet werden. In der Fällungstiteration tritt, genau wie in der Acidimetrie, im Äquivalenzpunkt eine sprunghafte Änderung des  $pM$ -Werts ein ( $pM = -\lg c_{M^+}$ ), die meist elektrometrisch, aber auch visuell angezeigt werden kann.

## 4.4.6.2. Die symmetrische Fällungstitration

Um die Änderung der Ionenkonzentration während einer Fällungstitration zu verfolgen, soll die Bestimmung eines Ions  $X^-$  mit dem Ion  $A^+$  unter Bildung der schwerlöslichen Verbindung  $AX$  diskutiert werden.

Von dem Zeitpunkt der ersten Niederschlagsbildung an gelten für die Lösung folgende Bedingungen:

$$\text{das Löslichkeitsprodukt: } c_{A^+} \cdot c_{X^-} = K_{AX}, \quad (68)$$

$$\text{die Massenerhaltungssätze: } n_A = n_{A^+} + n_{AX}, \quad (69)$$

$$n_X = n_{X^-} + n_{AX}. \quad (70)$$

$c_{A^+}$  und  $c_{X^-}$  sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen  $A^+$  und  $X^-$  in der gesättigten Lösung.  $n_A$  und  $n_X$  sind die Gesamtanzahlen von  $A$  und  $X$  in der Lösung,  $n_{A^+}$  ist die Anzahl der in der Lösung befindlichen Ionen  $A^+$ ,  $n_{X^-}$  die der Ionen  $X^-$  und  $n_{AX}$  ist die Niederschlagsmenge in mol/l.

Wird Gleichung (70) von Gleichung (69) subtrahiert, so folgt:

$$n_A - n_X = n_{A^+} - n_{X^-}. \quad (71)$$

Ist  $v_X$  das Volumen der Ausgangslösung von  $X^-$  und  $v_A$  das hinzugefügte Volumen der Lösung von  $A^+$ , so ergibt sich aus Gleichung (71):

$$\frac{n_A - n_X}{v_A + v_X} = \frac{n_{A^+} - n_{X^-}}{v_A + v_X} = c_{A^+} - c_{X^-}. \quad (72)$$

Bezeichnet man die Konzentration der zu titrierenden Lösung mit  $C_0 = n_X/v_X$  und die der Maßlösung mit  $C = n_{A^+}/v_A$  und setzt man voraus, daß beide Konzentrationen gleich sind, also  $C = C_0$ , so folgt aus Gleichung (72):

$$c_{A^+} - c_{X^-} = C_0 \cdot \frac{n_A - n_X}{n_A + n_X}. \quad (73)$$

Trägt man  $c_{A^+} - c_{X^-}$  gegen  $n_A$  graphisch auf, so erhält man Bild G.22, welches zeigt, daß sich mit steigendem Zusatz von Maßlösung die Konzentrationsdifferenz  $c_{A^+} - c_{X^-}$  stetig (!) dem Wert  $C$  asymptotisch annähert.

Titriert man ein großes Volumen der Ausgangslösung  $X^-$  mit einer konzentrierten Lösung von  $A^+$ , so läßt sich die Volumenzunahme bis zum Äquivalenzpunkt vernachlässigen. Für diesen Fall gilt also  $v_X \gg v_A$ . Damit wird aus Gleichung (72):

$$c_{A^+} - c_{X^-} = \frac{n_A - n_X}{v_X} = C - C_0. \quad (74)$$

$C_0$  ist die Ausgangskonzentration an  $X$ , die nach Einführung obiger Vernachlässigung konstant bleibt.  $C$  ist die Menge des zugegebenen Titrators in mol/l Probelösung.

Trägt man Gleichung (74) graphisch auf, so ergibt sich die Gerade  $-C_0P$  in Bild G.22. Sie zeigt, daß durch Vernachlässigung der Volumenzunahme nur ein geringer Fehler in der Berechnung der Ionenkonzentration bis zum Äquivalenzpunkt entsteht.

Praktisch interessiert aber nicht die Änderung einer Konzentrationsdifferenz, sondern die der Konzentration des titrierten oder des fällenden Ions. Sie ergibt sich, indem in Gleichung (74) das Löslichkeitsprodukt eingeführt wird.

$$C - C_0 = c_{A^+} - \frac{K_{AX}}{c_{A^+}}. \quad (75)$$

Isolierung von  $c_{A^+}$  ergibt:

$$c_{A^+} = \frac{1}{2} (C - C_0 + \sqrt{(C - C_0)^2 + 4K_{AX}}). \quad (76)$$

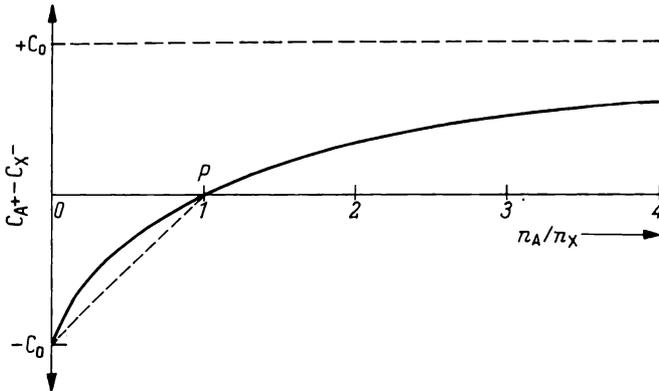


Bild G.22. Änderung der Konzentrationsdifferenz  $c_{A^+} - c_{X^-}$  bei der Titration von  $X^-$  mit  $A^+$ .

Durch Substitution von  $c_{A^+}$  in Gleichung (74) folgt:

$$c_{X^-} = \frac{1}{2} (C_0 - C + \sqrt{(C_0 - C)^2 + 4K_{AX}}). \quad (77)$$

Bei Vernachlässigung der Volumenvergrößerung ist der Titrationsgrad definiert als

$$\tau = C/C_0. \quad (78)$$

$\tau$  ist vor Beginn der Titration Null ( $C = 0$ ) und im Äquivalenzpunkt 1 ( $C = C_0$ ). Wird  $\tau$  in Gleichung (76) und (77) eingeführt, ergibt sich:

$$\frac{c_{A^+}}{C_0} = \frac{1}{2} \left( \tau - 1 + \sqrt{(1 - \tau)^2 + \frac{4K_{AX}}{C_0^2}} \right), \quad (79)$$

$$\frac{c_{X^-}}{C_0} = \frac{1}{2} \left( 1 - \tau + \sqrt{(1 - \tau)^2 + \frac{4K_{AX}}{C_0^2}} \right). \quad (80)$$

In Analogie zum Dissoziationsgrad kann ein Fällungsgrad  $\alpha$  definiert werden:

$$\alpha = \frac{C_0 - c_{X^-}}{C_0} = 1 - \frac{c_{X^-}}{C_0}. \quad (81)$$

Vor der Titration ist  $c_{X^-} = C_0$  und  $\alpha = 0$ , im Äquivalenzpunkt ist  $c_{X^-} = 0$  (angenähert) und  $\alpha = 1$ . Exakt erhält man  $\alpha$  für den Äquivalenzpunkt durch Einführung des Löslichkeitsprodukts:

$$\alpha_A = 1 - \frac{\sqrt{K_{AX}}}{C_0} \quad (82)$$

Aus Gleichung (82) lassen sich die Bedingungen für eine genaue Fällungstitation ( $\alpha \rightarrow 1$ ) ablesen:

Kleines Löslichkeitsprodukt des Niederschlags und hohe Ausgangskonzentration der Probelösung.

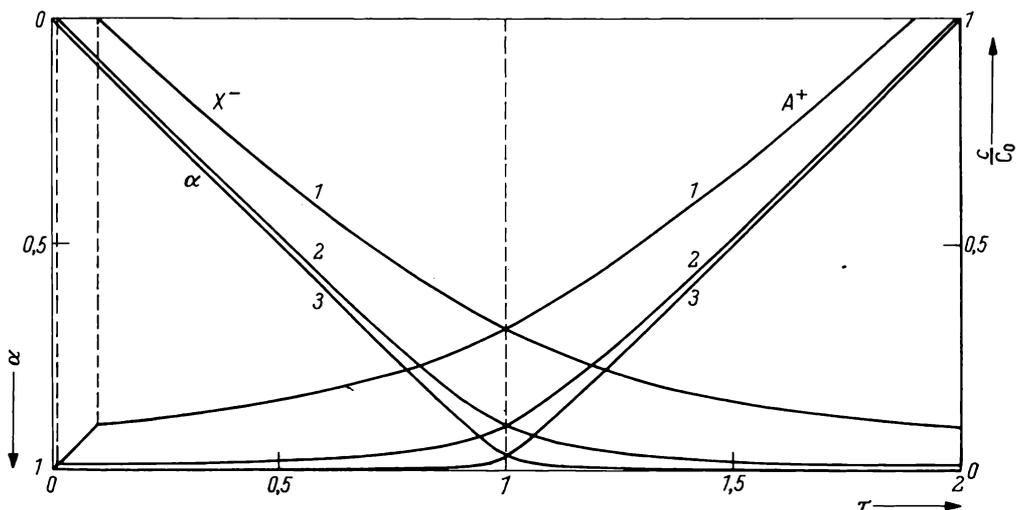


Bild G.23. Abhängigkeit des Fällungsgrads  $\alpha$  und der relativen Konzentration  $c/C_0$  vom Titrationsgrad  $\tau$  bei der Titration von  $X^-$ - mit  $A^+$ -Ionen unter Ausfällung der schwerlöslichen Verbindung  $AX$

Kurve 1  $K_{AX}/C_0^2 = 0,1$   
 Kurve 2  $K_{AX}/C_0^2 = 0,01$   
 Kurve 3  $K_{AX}/C_0^2 = 0,001$

(entnommen aus: F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963).

Wird Gleichung (81) in (80) eingeführt, so folgt:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 1 + \tau - \sqrt{(1 - \tau)^2 + \frac{4K_{AX}}{C_0^2}} \right) \quad (83)$$

Setzt man in Gleichung (83)  $\tau = 1$ , so folgt Gleichung (82).

Trägt man die Gleichungen (79), (80) und (83) graphisch auf, so erhält man die Kurven in Bild G.23. Sie zeigen deutlich, wie sich die einzelnen Größen auf die Genauigkeit einer Fällungstitation auswirken.

Um zu einer einfachen Konstruktion der Titrationskurve zu gelangen, wird eine weitere Vernachlässigung eingeführt: Vor dem Äquivalenzpunkt ist die

Konzentration der hinzugegebenen Ionen  $A^+$  und nach dem Äquivalenzpunkt die der gefällten Ionen  $X^-$  vernachlässigbar klein. Dann gilt also:

$$c_{A^+} \ll c_{X^-} \quad \text{vor dem Äquivalenzpunkt und} \quad (84)$$

$$c_{A^+} \gg c_{X^-} \quad \text{nach dem Äquivalenzpunkt.} \quad (85)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (74):

$$C_0 - C = c_{X^-} \quad \text{vor dem Äquivalenzpunkt und} \quad (86)$$

$$C - C_0 = c_{A^+} \quad \text{nach dem Äquivalenzpunkt.} \quad (87)$$

Im Äquivalenzpunkt gilt:

$$\sqrt{K_{AX}} = c_{X^-} = c_{A^+}. \quad (88)$$

Logarithmierung dieser Beziehungen liefert:

$$\lg c_{X^-} = \lg (C_0 - C), \quad (89)$$

$$\lg c_{A^+} = \lg (C - C_0), \quad (90)$$

$$\lg c_{X^-} = -\frac{1}{2} pK_{AX}. \quad (91)$$

Aus Gleichung (90) ergibt sich mit dem Löslichkeitsprodukt:

$$\lg c_{X^-} = -pK_{AX} - \lg(C - C_0). \quad (92)$$

Trägt man die Gleichungen (86) und (87) in ein  $c_{A^+} - c_{X^-}/C$ -Diagramm ein, so ergibt sich Bild G.24.a. Beachtet man, daß hier die Ordinaten der  $X^-$ -Kurve die Werte  $C_0 - C$ , die der  $A^+$ -Kurve die Werte  $C - C_0$  darstellen, so läßt sich die Titrationskurve leicht konstruieren, indem man diese Werte logarithmiert und aus den Gleichungen (89), (91) und (92)  $\lg c$  berechnet. Die so erhaltenen Werte beschreiben die Kurven in Bild G.24.b.

Sie besagen: Der Sprung des  $pX^-$ - bzw.  $pA^+$ -Werts im Äquivalenzpunkt ist um so schärfer, je höher die Ausgangskonzentration der zu titrierenden Lösung und je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist.

#### 4.4.6.3. Die asymmetrische Fällungstiteration

Die Titrationskurve in Bild G.24.b. ist symmetrisch. Das ist nur der Fall bei schwerlöslichen Verbindungen vom Typ  $AX$ . Wird z. B. Phosphat mit  $Ag^+$ -Ionen

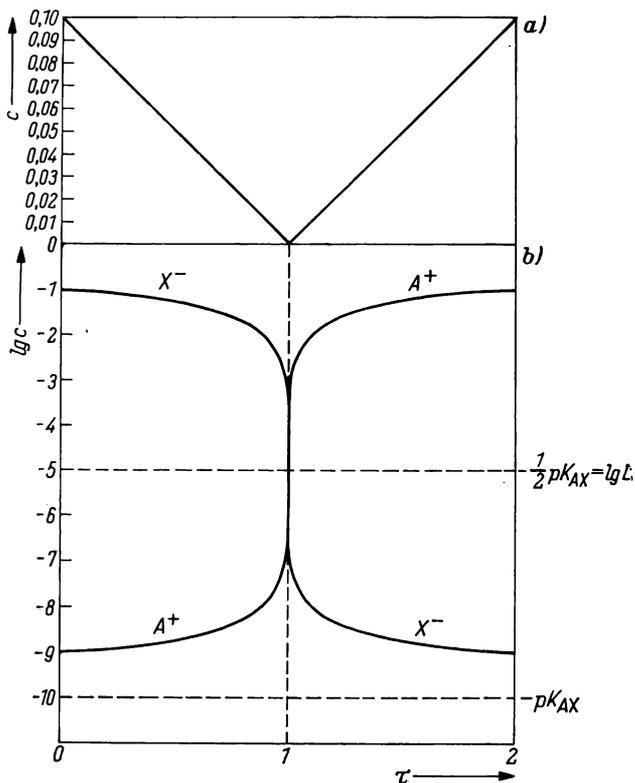
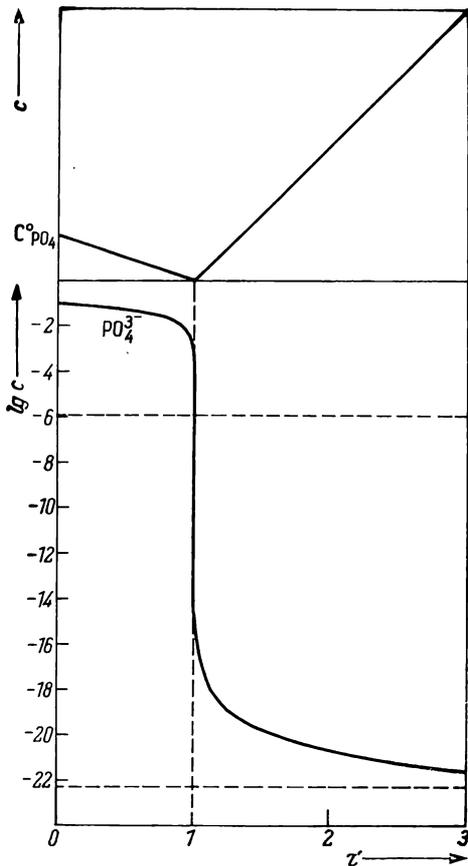


Bild G.24. Konstruktion des Diagramms einer Fällungstiteration des Ions  $X^-$  mit dem Ion  $A^+$  ( $L$  = Löslichkeit)



titriert, ergibt sich die asymmetrische Titrationskurve in Bild G.25. Im Äquivalenzpunkt gilt die Beziehung

$$c_{Ag^+} = 3c_{PO_4^{3-}}. \quad (93)$$

Wird das Löslichkeitsprodukt darin eingeführt, so folgt:

$$c_{PO_4^{3-}} = \left(\frac{K}{27}\right)^{1/4}, \quad (94)$$

$$-\lg c_{PO_4^{3-}} = 1/4 pK + 1,5. \quad (95)$$

Wie Bild G.25. zeigt, stimmen Äquivalenz- und Wendepunkt nicht überein. Dadurch entstehen bei potentiometrisch indizierten, „asymmetrischen“ Fällungstitrations prinzipiell Titrationsfehler (Kap. G.I.4.4.6.5.5.).

Bild G.25. „Asymmetrische“ Fällungstiterkurve von  $PO_4^{3-}$  mit Ag-Ionen

#### 4.4.6.4. Die Simultanfällung

Bilden die Ionen  $X^-$  und  $Y^-$  mit dem Ion  $A^+$  die schwerlöslichen Verbindungen  $AX$  und  $AY$ , so können  $X^-$  und  $Y^-$  unter bestimmten Bedingungen in einer einzigen Titration bestimmt werden. Dabei gelte  $K_{AX} \ll K_{AY}$ . Der Verlauf dieser Simultanfällung kann in zwei Abschnitte eingeteilt werden:

1. Das kleinere Löslichkeitsprodukt  $K_{AX}$  wird überschritten, das größere  $K_{AY}$  aber noch nicht erreicht. Es fällt allein die Verbindung  $AX$  aus. Für diesen Abschnitt gelten die Gleichungen (76) und (77), als sei das Ion  $Y^-$  nicht vorhanden.
2. Auch das Löslichkeitsprodukt  $K_{AY}$  wird überschritten.  $AX$  und  $AY$  fallen gemeinsam aus. In diesem Abschnitt gelten folgende Beziehungen:

$$c_{A^+} \cdot c_{X^-} = K_{AX} \quad (96); \quad c_{A^+} \cdot c_{Y^-} = K_{AY} \quad (97); \quad n_X = n_{X^-} + n_{AX} \quad (98); \quad n_Y = n_{Y^-} + n_{AY} \quad (99);$$

$$n_A = n_{A^+} + n_{AX} + n_{AY}. \quad (100)$$

Analog zu den Gleichungen (76) und (77) folgt hier:

$$c_{A^+} = 1/2 [C - (C_{0X} + C_{0Y}) + \sqrt{(C_{0X} + C_{0Y} - C)^2 + 4(K_{AX} + K_{AY})}]. \quad (101)$$

Vergleicht man die Gleichung (101) mit Gleichung (76) und berücksichtigt man die Beziehung  $K_{AX} \ll K_{AY}$ , so besagt Gleichung (101), daß im zweiten Abschnitt der Fällungstiteration  $c_{A^+}$  sich verhält, als würde allein AY aus einer Lösung der Ausgangskonzentration  $C_{0x} + C_{0y}$  gefällt.

Damit lassen sich, analog zu Bild G.24., die Titrationskurven konstruieren: Vom Ordinatenpunkt  $C_{0x}$  aus wird eine Gerade mit  $45^\circ$  Gefälle gezogen. Sie schneidet die Abszisse im Punkt  $C = C_{0x}$ , dem ersten Äquivalenzpunkt, und gibt die Abnahme der  $X^-$ -Ionenkonzentration  $c_{X^-}$  während der Fällung wieder. Währenddessen bleibt  $c_{Y^-}$  konstant, was durch eine die Ordinate im Punkt  $C_{0x}$  schneidende Parallele zur Abszisse dargestellt wird. Im Punkt  $C = C_{0x}$  geht diese Parallele in eine mit  $45^\circ$  Gefälle verlaufende Gerade über, die die Fällung der  $Y^-$ -Ionen darstellt und, gemäß den Schlußfolgerungen aus Gleichung (101), die Abszissenachse im Punkt  $C = C_{0x} + C_{0y}$  schneidet (Bild G.26.a.).

Aus diesen Geraden läßt sich nach dem am Bild G.24. erläuterten Verfahren die Titrationskurve konstruieren (Bild G.26.b.).

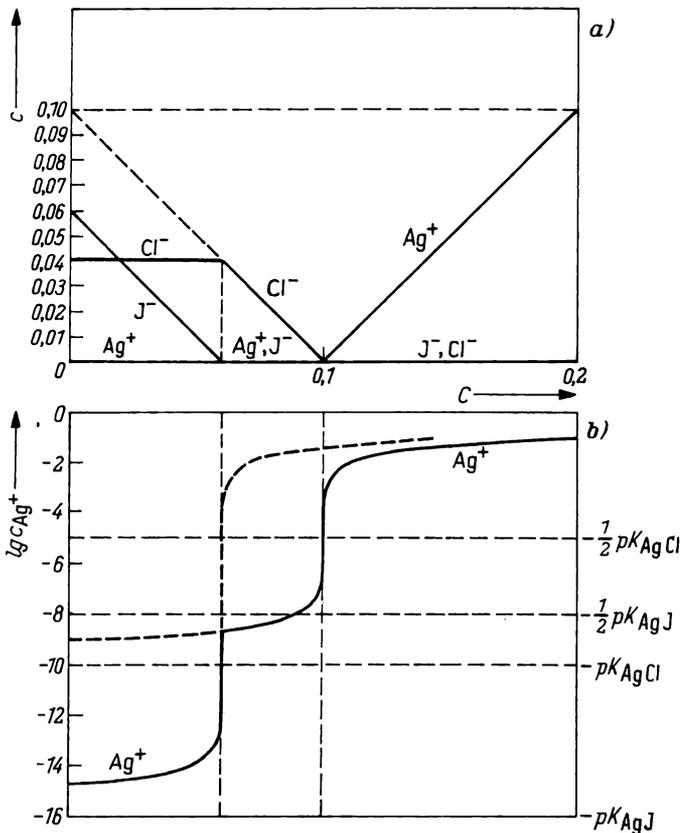


Bild G.26. Simultantiteration einer Lösung, die 0,06 mol/l  $J^-$ - und 0,04 mol/l  $Cl^-$ -Ionen enthält, mit  $Ag^+$ -Ionen

(entnommen aus: F. Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

## 4.4.6.5. Titrationsfehler bei Fällungstitrationen

Der absolute Fehler ist nach Kapitel G.I.4.1.:

$$F = C - C_0. \quad (102)$$

Es bedeuten:  $C$  = Menge an Titratorsubstanz in mol/l, die bis zum Titrationsendpunkt verbraucht wurde;  $C_0$  = zur Erreichung des Äquivalenzpunktes benötigte Menge Titratorsubstanz in mol/l.

Der relative Titrationsfehler ist:

$$F_r = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{C}{C_0} - 1. \quad (103)$$

Da nach Gleichung (78)

$$\frac{C}{C_0} = \tau \quad (104)$$

ist, gilt:

$$F_r = \tau - 1. \quad (105)$$

Am zuverlässigsten läßt sich der Titrierfehler durch eine größere Zahl von Testbestimmungen experimentell ermitteln. Das ist notwendig, wenn eine neue Analysenmethode ausgearbeitet werden soll. Da diese Arbeiten sehr zeitaufwendig sind, bemüht man sich, den Titrationsfehler aus den Gleichgewichtsbedingungen des jeweiligen Systems zu berechnen. Die so berechneten Größen sind Minimalfehler, da sich zu ihnen andere systematische Fehler, wie Tropfenfehler, Kalibrierfehler, Temperaturfehler und andere addieren. Da diese Rechnungen lehrreiche Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes auf wäßrige Lösungen sind, werden im folgenden einige Beispiele gegeben.

## 4.4.6.5.1. Titrationsfehler bei Fällung der Verbindung AX

Für diese Fällung gilt folgende Reaktionsgleichung:



$A^+$  sei der Titrator. Dann gelten die Massenerhaltungssätze:

$$\frac{C_A \cdot v_A}{v_A + v_X} = c_{A^+} + c_{AX}, \quad (107)$$

$$\frac{C_0 \cdot v_X}{v_A + v_X} = c_{X^-} + c_{AX}. \quad (108)$$

Es bedeuten:  $C_A$ ,  $C_0$  = Konzentration der Maßlösung bzw. der Ausgangslösung;  $v$  = die entsprechenden Volumina;  $c_{A^+}$ ,  $c_{X^-}$ ,  $c_{AX}$  = Gleichgewichtskonzentrationen.

Wird Gleichung (108) von (107) subtrahiert, ergibt sich:

$$\frac{C_A \cdot v_A}{v_A + v_X} - \frac{C_0 \cdot v_X}{v_A + v_X} = c_{A^+} - c_{X^-}. \quad (109)$$

Bei Berücksichtigung der Volumenvergrößerung wird der Titrationsgrad folgendermaßen definiert:

$$\tau = \frac{C_A \cdot v_A}{C_0 \cdot v_X}. \quad (110)$$

Damit und mit dem Löslichkeitsprodukt wird Gleichung (109) zu:

$$(\tau - 1) \frac{C_0 \cdot v_X}{v_A + v_X} = c_{A^+} - \frac{K_{AX}}{c_{A^+}}. \quad (111)$$

In der Nähe des Äquivalenzpunktes kann  $\tau \approx 1$  gesetzt werden. Dann folgt aus Gleichung (110):

$$\frac{v_A}{v_X} = \frac{C_0}{C_A} \quad (112)$$

und weiter:

$$\frac{v_A + v_X}{v_X} = \frac{C_0 + C_A}{C_A}. \quad (113)$$

Wird diese Beziehung in Gleichung (111) eingeführt und dabei  $F_r = \tau - 1$  benutzt, so folgt:

$$F_r = \frac{C_A + C_0}{C_A \cdot C_0} \left( c_{A^+} - \frac{K_{AX}}{c_{A^+}} \right). \quad (114)$$

Das ist der Ausdruck für den relativen Fehler mit Berücksichtigung der Volumenänderung während der Titration von  $X^-$  mit  $A^+$ .

#### 4.4.6.5.2. Simultanfällungen

Wie aus Bild G.26. hervorgeht, wird der erste Äquivalenzpunkt in der Titration nicht erfaßt. Er läßt sich nur angenähert bestimmen, indem der steile und der flache Kurvenast bis zu ihrem gemeinsamen Schnittpunkt extrapoliert werden, der erster Endpunkt genannt werden soll. Weil der erste Endpunkt nicht identisch ist mit dem ersten Äquivalenzpunkt, entsteht ein Titrationsfehler in der Bestimmung des zuerst gefällten Ions  $X^-$ .

Zu seiner Bestimmung wird Gleichung (114) benutzt.  $c_{A^+}$  ist hier diejenige Konzentration an  $A^+$ -Ionen, die im Zeitpunkt der ersten  $AY$ -Fällung vorliegt. Diese Konzentration ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von  $AY$ . Damit geht Gleichung (114) in Gleichung (115) über:

$$F_r = \frac{C_A + C_0}{C_A \cdot C_0} \left( \frac{K_{AY}}{c_{Y^-}} - \frac{K_{AX}}{K_{AY}} \cdot c_{Y^-} \right). \quad (115)$$

$c_{Y^-}$  ist die Konzentration der  $Y^-$ -Ionen im Zeitpunkt der ersten  $AY$ -Fällung, also nicht die  $Y^-$ -Ausgangskonzentration!

*Beispiel:* Eine Lösung von Chlorid und Jodid mit der Jodidausgangskonzentration 0,1 mol/l und der Chloridkonzentration im ersten Endpunkt von 0,1 mol/l werde

mit 0,1 N Silbernitrat-Lösung titriert. Der Titrationsfehler in der Bestimmung des Jodids beträgt dann:

$$F_r = \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} \left( \frac{10^{-10}}{0,1} - \frac{10^{-16}}{10^{-10}} \cdot 0,1 \right), \quad (116)$$

$$F_r = -2 \cdot 10^{-4} \%. \quad (117)$$

Im allgemeinen braucht man die während der Titration eintretende Volumenvergrößerung nicht zu berücksichtigen, da sie die Größenordnung der Fehler nicht beeinflußt. Man rechnet dann mit Gleichung (102) und (109) und erhält:

$$F = C - C_0 = c_{A^+} - c_{X^-} = c_{A^+} - \frac{K_{AX}}{c_{A^+}}. \quad (118)$$

Gleichung (118) ergibt sich folgendermaßen: Vernachlässigung der Volumenvergrößerung bedeutet  $v_A \ll v_X$ . Dann geht Gleichung (109) über in:

$$\frac{C_A \cdot v_A}{v_X} - C_0 = \frac{n_A}{v_X} - C_0 = C - C_0 = c_{A^+} - c_{X^-}. \quad (119)$$

Im ersten Endpunkt einer Simultanfällung gilt dann:

$$F_r = \frac{1}{C_{0X}} \left( \frac{K_{AY}}{C_{0Y}} - \frac{K_{AX}}{K_{AY}} \cdot C_{0Y} \right). \quad (120)$$

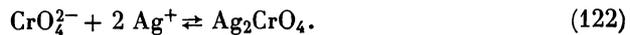
Ein Vergleich mit Gleichung (115) zeigt, daß in Gleichung (120) der die Volumenänderung darstellende Faktor  $\frac{C_A + C_0}{C_A}$  gleich eins geworden ist und daß anstelle der im ersten Endpunkt vorliegenden Gleichgewichtskonzentration  $c_Y$ - die Ausgangskonzentration  $C_{0Y}$  getreten ist.

#### 4.4.6.5.3. Bestimmung der Halogenide nach МОНН

Die der Titration zugrunde liegende Reaktion lautet:



Der Endpunkt wird durch die rotbraune Fällung von Silberchromat angezeigt:



Der relative Fehler ergibt sich zu:

$$F_r = \frac{C_{\text{Ag}} + C_{\text{Cl}}}{C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Cl}}} \left( c_{\text{Ag}^+} - \frac{K_{\text{AgCl}}}{c_{\text{Ag}^+}} \right). \quad (123)$$

Diese Titration stellt eine Simultanfällung von Chlorid und Chromat mit Silber-Ionen dar. Mit dem Löslichkeitsprodukt des Silberchromats geht Gleichung (123) in Gleichung (124) über:

$$F_r = \frac{C_{\text{Ag}} + C_{\text{Cl}}}{C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Cl}}} \left[ \frac{K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{c_{\text{CrO}_4^{2-}}} - K_{\text{AgCl}} \cdot \frac{c_{\text{CrO}_4^{2-}}}{K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} \right]. \quad (124)$$

Werden Halogenid-Lösungen bei einer Indikatorkonzentration von  $0,01 \text{ mol/l CrO}_4^{2-}$ , der in vielen Arbeitsvorschriften angegebenen Menge, mit  $0,1 \text{ N AgNO}_3$ -Lösung titriert, so ergeben sich die in Tabelle G.2. zusammengestellten Titrationsfehler. Zur Berechnung wurden folgende Werte verwendet:

$$K_{\text{AgCl}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2, K_{\text{AgBr}} = 6 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2, K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3.$$

Nach Tabelle G.2. lassen sich also  $0,01 \text{ N}$  Halogenid-Lösungen noch mit befriedigender Genauigkeit bei der angegebenen Indikatorkonzentration titrieren.

Tabelle G.2.

Relative Titrationsfehler bei der Halogenidbestimmung nach MOHR bei einer  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -Konzentration von  $0,01 \text{ mol/l}$

Halogenid- konzentration [mol/l]	$F_r$ [%]		
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{J}^-$
0,1	0,02	0,04	0,04
0,01	0,2	0,4	0,4
0,001	2	4	4

#### 4.4.6.5.4. Titration nach VOLHARD

Diese Titration beruht auf folgender Reaktion:



Der Endpunkt wird durch die Bildung eines roten Rhodanatokomplexes mit zugesetzten Eisen(III)-Ionen indiziert.

Experimentell wurde festgestellt, daß bei einer Menge von  $2 \text{ ml}$  gesättigter  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ -Lösung pro  $100 \text{ ml}$  zu titrierender Lösung die erste wahrnehmbare Färbung bei einer Rhodanidkonzentration von  $c_{\text{SCN}^-} = 10^{-5} \text{ mol/l}$  auftritt. Da das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{AgSCN}} = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  ist, beträgt der absolute Titrationsfehler:

$$F = C - C_0 = c_{\text{SCN}^-} - c_{\text{Ag}^+} = 10^{-5} - 10^{-7} \approx 10^{-5} \text{ mol/l}. \quad (126)$$

#### 4.4.6.5.5. Titrationsfehler bei potentiometrischen Fällungstiterationen

Wird der Wendepunkt der Titrationskurve als Äquivalenzpunkt angesehen, so erhält man nur bei binären schwerlöslichen Verbindungen richtige Resultate. Bei asymmetrischen Titrationsen, d. h. bei Fällungen von Verbindungen des Typs  $\text{A}_m\text{X}_n$  ( $m \neq n$ ), sind Äquivalenz- und Wendepunkt nicht miteinander identisch, woraus ein Titrationsfehler resultiert<sup>1)</sup> (s. Kap. G.I.4.4.6.3.). Er ergibt sich zu:

$$F_r = \frac{n(m^2 - n^2)}{m^3 C_X} \sqrt[m+n]{K_{\text{A}_m\text{X}_n} \left(\frac{m}{n}\right)^{3n}}. \quad (127)$$

Aus Gleichung (127) geht hervor, daß nur für Verbindungen des Typs AX der Titrationsfehler gleich Null wird. Für Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{X}$  ergibt sich:

$$F_r = -\frac{3}{2 C_X} \sqrt[3]{K_{\text{A}_2\text{X}}}. \quad (128)$$

<sup>1)</sup> CHRISTOPHERSON, H. L., J. chem. Educat. 40, 63 (1963).

## 4.4.6.5.6. Die Titration der Cyanide nach LIEBIG



Im Zeitpunkt der ersten Niederschlagsbildung gelten folgende Gleichgewichtsbeziehungen:

$$\frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}} = K, \quad (131)$$

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = K_L, \quad (132)$$

$$C_{\text{Ag}} = c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}, \quad (133)$$

$$C_{\text{CN}} = c_{\text{CN}^-} + 2c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}. \quad (134)$$

Wird wieder die Volumenvergrößerung bei der Titration vernachlässigt, so ist  $C_{\text{CN}}$  die Ausgangskonzentration an Cyanid,  $C_{\text{Ag}}$  die Menge zugefügten Titrators in mol/l Probelösung.

Der Titrationsfehler ergibt sich zu:

$$F = 2(C_{\text{Ag}} - C_{0_{\text{Ag}}}), \quad (135)$$

wenn  $C_{0_{\text{Ag}}}$  die Menge Maßlösung zur Erreichung des Äquivalenzpunktes ist. Auf Grund von Gleichung (129) gilt im Äquivalenzpunkt:

$$C_{0_{\text{Ag}}} = \frac{1}{2} C_{\text{CN}}, \quad (136)$$

und aus den Gleichungen (131) bis (135) folgt:

$$\begin{aligned} F &= 2C_{\text{Ag}} - C_{\text{CN}} = 2(c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}) - C_{\text{CN}} = \\ &= 2 \left[ \frac{K_L}{C_{\text{CN}}} \left( \sqrt{\frac{K}{K_L}} + 2 \right) + \frac{C_{\text{CN}}}{\sqrt{\frac{K}{K_L}} + 2} \right] - C_{\text{CN}}; \end{aligned} \quad (137)$$

$$F_r = \frac{2K_L}{C_{\text{CN}}^2} \left( \sqrt{\frac{K}{K_L}} + 2 \right) - \frac{\sqrt{\frac{K}{K_L}}}{\sqrt{\frac{K}{K_L}} + 2}. \quad (138)$$

Da im vorliegenden Fall  $K = 10^{-21} \text{ (mol/l)}^2$  und  $K_L = 4 \cdot 10^{-12} \text{ (mol/l)}^2$  sind, gilt  $\sqrt{\frac{K}{K_L}} \ll 2$ .

Damit geht Gleichung (138) über in:

$$F_r \approx \frac{4K_L}{C_{\text{CN}}^2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{K_L}}. \quad (139)$$

Bei allen praktisch durchgeführten Titrationsen ist  $10^{-4} < C_{\text{CN}} < 1$ . Damit wird aber

$$\frac{4 K_L}{C_{\text{CN}}^2} \ll \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{K_L}} \quad (140)$$

und

$$F_r \approx -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{K_L}}. \quad (141)$$

Der Titrationsfehler bei der LIEBIGSchen Cyanidbestimmung ist praktisch konzentrationsunabhängig. Er ergibt sich zu  $F_r = -8 \cdot 10^{-4} \%$ . Die LIEBIG-Titration indiziert sich also sehr genau.

Nach LIEBIG läßt sich Cyanid auch neben Halogeniden und Rhodanid bestimmen. Der Endpunkt wird dann von dem ausfallenden Silberhalogenid angezeigt, wenn dessen Löslichkeitsprodukt kleiner ist als das des Silbercyanids.

In diesen Fällen errechnet sich der Titrationsfehler folgendermaßen:

Ist  $K_{\text{AgX}}$  das Löslichkeitsprodukt des Silberhalogenids, so gilt im Augenblick der ersten AgX-Fällung:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{AgX}}}{c_{\text{X}^-}} = \frac{K_{\text{AgX}}}{C_{\text{X}}} \quad (142)$$

Zusammen mit den Gleichungen (131) und (134) folgt:

$$c_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = \frac{1}{2} \left( C_{\text{CN}} - \sqrt{\frac{K}{2 K_{\text{AgX}}} C_{\text{CN}} \cdot C_{\text{X}}} \right) \quad (143)$$

Werden Gleichungen (142) und (143) in Gleichung (137) eingesetzt, so ergibt sich

$$F_r = \frac{2 K_{\text{AgX}}}{C_{\text{CN}} \cdot C_{\text{X}}} - \sqrt{\frac{K}{2 K_{\text{AgX}}} \cdot \frac{C_{\text{X}}}{C_{\text{CN}}}} \quad (144)$$

Für Bromid wird daraus  $F_r \approx -3,5 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{C_{\text{Br}}}{C_{\text{CN}}}}$

und für Jodid  $F_r \approx -2,2 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{C_{\text{J}}}{C_{\text{CN}}}}$ .

Die LIEBIG-Titration kann also auch in Anwesenheit von Halogeniden mit befriedigenden Ergebnissen durchgeführt werden. Allerdings muß besonders gegen Ende langsam und unter kräftigem Schütteln titriert werden, da sich das an der Eintropfstelle ausfallende Silbercyanid nur langsam wieder löst. Diese Schwierigkeit kann durch Zusatz einer bestimmten Menge Ammoniak behoben werden, in dem sich das Silbercyanid schneller löst.

Die LIEBIG-Titration kann verwendet werden, um den Ag-Gehalt von Silberhalogeniden zu bestimmen. Diese werden in überschüssiger Standard-KCN-Lösung gelöst und der Cyanidüberschuß nach LIEBIG zurücktitriert.

#### 4.4.6.6. Adsorptionsindikatoren

Eine weitere Möglichkeit, den Endpunkt von Fällungstitationen zu indizieren, besteht in der Anwendung von Adsorptionsindikatoren, die von FAJANS eingeführt wurden. Ihre Wirkungsweise beruht auf folgendem:

Wird aus wäßriger Lösung eine schwerlösliche Verbindung AX ausgefällt, so adsorbiert sie bevorzugt die Ionen des eigenen Gitters, die im Überschuß vorliegen.

Wird z. B. eine NaJ-Lösung mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert, so liegen vor dem Äquivalenzpunkt Jodid-Ionen im Überschuß in der Lösung vor und werden dadurch bevorzugt adsorbiert, wodurch der Niederschlag eine negative Oberflächenladung erhält. Nach dem Äquivalenzpunkt sind Silber-Ionen überschüssig, und der Niederschlag ist positiv geladen. Diese Oberflächenladungen werden durch eine diffuse Schicht Gegenionen z. T. abgesättigt, im erwähnten Beispiel von Natrium- bzw. Nitrat-Ionen.

Enthält die Lösung gefärbte Anionen oder Kationen organischer Farbstoffe, wie z. B. Eosin, Fluorescein, Dichlorfluorescein, Rhodamin G u. a., werden diese an der Niederschlagsoberfläche gebunden. Dabei wird das Elektronensystem der Farbstoffionen beeinflusst, wodurch sich ihre Farbe gegenüber der der gelösten Ionen ändert. Im Äquivalenzpunkt wechselt also durch Adsorption oder Desorption der Farbstoffionen die Farbe des Niederschlags.

Da der Farbumschlag am Äquivalenzpunkt um so deutlicher ist, je mehr Farbstoff adsorbiert wird und die Farbstoffmenge wiederum proportional der Oberflächengröße des Niederschlags ist, strebt man in der Fällungstitration feinteilige Niederschläge an. Zu diesem Zweck werden der zu titrierenden Lösung Stoffe zugesetzt, die die Koagulation und Sedimentation der schwerlöslichen Verbindung verhindern, z. B. Stärke.

Daß die Adsorptionsindikatoren nicht die breite Anwendung gefunden haben, die man bei ihrer Einführung erhoffte, liegt in erster Linie an zwei wesentlichen Störmöglichkeiten:

- a. Adsorptionsvorgänge sind im allgemeinen nicht für eine bestimmte Ionensorte spezifisch und darum stark abhängig von der Art und der Konzentration von Fremdionen. Bei hohem Fremdsalzgehalt der Lösung kann der Farbumschlag ausbleiben.
- b. Da die Farbstoffionen schwache Säuren oder Basen sind, nehmen sie an Protolysegleichgewichten teil. Ein Farbstoffanion wird in stark saurer Lösung als undissoziierte Säure vorliegen, die nicht mehr im erforderlichen Ausmaß adsorbiert wird.

Aus diesen Gründen ist bei der Anwendung von Adsorptionsindikatoren auf die Einhaltung bestimmter Ionenkonzentrationen zu achten.

Eine umfangreiche Zusammenstellung von Adsorptionsindikatoren und der durch sie zu indizierenden Reaktionen bringt K. KODAMA [18].

#### *Versuche:*

1. Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Silberacetat (titrimetrische Silberbestimmung und pH-Messung).
2. Zinktitration mit Cyanoferrat(II) und Diphenylamin als Redoxindikator.
3. Sulfattitration mit  $\text{Ba}^{2+}$  und Rhodizonsäure.
4. Fluoridtitration mit Thorium und Alizarinsulfonsäure.
5. Titration von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Silber-Ionen-Zusatz, Indikator: Methylrot.
6. Jodidtitration mit Silber-Ionen, Indikator: Jodstärke.

*Fragen:*

1. Wie groß muß bei der Titration der Halogenide nach МОНЯ die Chromat-konzentration sein, damit der Titrationsfehler Null wird?
2. Berechne und konstruiere die Titrationskurve, die sich ergibt, wenn eine 0,1 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lösung mit einer 0,1 M  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_n$ -Lösung potentiometrisch titriert wird! Wie groß ist der relative Titrationsfehler?
3. Wie groß ist der relative Titrationsfehler, wenn eine an Chlorid und Bromid 0,01 N Lösung mit 0,01 N Silbernitrat-Lösung titriert wird?
4. Wie groß ist der Einfluß auf die berechnete Fehlergröße, wenn die Volumenzunahme bei der Titration vernachlässigt wird?
5. Berechne die bei potentiometrischen Titrationen auftretenden relativen Fehler für einige schwer lösliche Verbindungen des Typs  $A_mX_n$  mit  $m \neq n$ , unabhängig davon, ob die Titrationsen praktisch durchführbar sind!

#### 4.5. Verteilungsverfahren

Löst sich ein Stoff X in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln A und B, so wird er beim Schütteln einer Lösung von X in A mit reinem Lösungsmittel B auf beide Phasen verteilt. Der Phasenübergang von X läßt sich als chemische Reaktion formulieren:



Für diese Reaktion lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{a_{X''}}{a_{X'}} \quad (2)$$

$a$  sind die Aktivitäten des Stoffes X in den Phasen '' und ',  $K$  ist der Verteilungskoeffizient.

Die Gleichung (2) ist der NERNSTSCHE Verteilungssatz. Man schreibt ihn definitionsgemäß so, daß die Aktivität in der leichteren Phase, der Oberphase, im Zähler des Verteilungsquotienten zu stehen kommt. Der Einfachheit halber soll im folgenden geschrieben werden:  $a_{X''} = a_o$  und  $a_{X'} = a_u$ .

Bei idealem Verhalten des verteilten Stoffes oder bei sehr geringer Konzentration  $c$  kann  $c \approx a$  gesetzt werden. Dann folgt aus Gleichung (2):

$$K = \frac{c_o}{c_u} \quad (3)$$

$c_o$  und  $c_u$  sind die Gleichgewichtskonzentrationen des verteilten Stoffes in der leichteren bzw. schwereren Phase des Lösungsmittelsystems.

Der Verteilungskoeffizient ist nur dann eine Konstante, wenn der Zustand des verteilten Stoffes in beiden Phasen für alle Konzentrationen gleich ist. Dissoziiert oder assoziiert er jedoch in einer der beiden Phasen, wird der Verteilungskoeffizient konzentrationsabhängig. Sind die Dissoziations- oder Assoziationsgleichgewichte bekannt, so lassen sie sich in Gleichung (3) einbeziehen. Diese enthält dann neben

den Totalkonzentrationen beider Phasen noch weitere Parameter, wie Dissoziationsgrad und -konstante und anderes mehr. Der sich daraus ergebende Verteilungskoeffizient ist wieder konzentrationsunabhängig.

Da in den wenigsten Fällen alle Gleichgewichte der verteilten Stoffe in beiden Phasen bekannt sind, hat in der Praxis nur der durch Gleichung (3) definierte Verteilungskoeffizient Bedeutung.

Trägt man die Gleichgewichtskonzentrationen  $c_o$  und  $c_u$  gegeneinander auf, so ergibt sich die Verteilungsisotherme. Sie ist eine Gerade, wenn der verteilte Stoff in beiden Phasen in derselben Molekülart vorliegt oder wenn die Assoziation bzw. Dissoziation und ihre Konzentrationsabhängigkeit in beiden Phasen gleichartig ist. Der Anstieg dieser Geraden ergibt den Verteilungskoeffizienten.

Treffen diese Voraussetzungen nicht zu, weicht die Isotherme von der Geraden ab. Bei anorganischen Verbindungen kann diese Abweichung durch die interionische Wechselwirkung schon bei relativ niedrigen Konzentrationen auftreten.

Um die Verteilung effektiv zu gestalten, ist man bestrebt, lineare Verteilungsisothermen zu erhalten. Das läßt sich durch Wahl eines entsprechenden Lösungsmittelsystems meist erreichen. Der resultierende, konzentrationsunabhängige Verteilungskoeffizient ist, ähnlich wie Siedepunkt, Brechungsindex u. a., eine Stoffkonstante und kann zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung verwendet werden. Wird der Verteilungskoeffizient zur Charakterisierung einer Substanz angegeben, so müssen zusätzlich Temperatur und Lösungsmittelsystem erwähnt werden, also z. B.: Stoff X,  $K_{20^\circ\text{C}} = 0,3$  (Essigester/Wasser).

Für die schubweise Verteilung ist das Verhältnis der Massen des verteilten Stoffes in beiden Phasen und das Volumenverhältnis beider von praktischer und theoretischer Bedeutung. Zur Einführung dieser Größen formt man den NERNSTschen Verteilungssatz um:

$$K = \frac{c_o}{c_u} = \frac{m_o}{m_u} \cdot \frac{v_u}{v_o} = \frac{G}{V}, \quad (4)$$

$$G = K \cdot V, \quad (5)$$

Es bedeuten:  $m_o$ ,  $m_u$  = Massen des gelösten Stoffes in der Ober- und Unterphase;  $v_o$ ,  $v_u$  = Volumen der Ober- bzw. Unterphase;  $G$  = Verteilungszahl;  $V$  = Volumenverhältnis.

Zur Charakterisierung eines Stoffes kann anstelle des Verteilungskoeffizienten auch die Verteilungszahl dienen. In diesem Fall ist zusätzlich die Angabe des Volumenverhältnisses notwendig.

Die Verteilungszahl gibt direkt das Verhältnis der Massenanteile des gelösten Stoffes in beiden Phasen an, wie aus Gleichung (6) hervorgeht:

$$G = \frac{m_o}{m_u} = \frac{\frac{m_o}{m}}{\frac{m_u}{m}} = \frac{p}{q}. \quad (6)$$

$m$  ist die Gesamtmenge des zu verteilenden Stoffes.

Von der Verteilungszahl  $G$  leiten sich zwei für Trennungen zweier gelöster Stoffe X und Y wichtige Größen ab: Der Trennungsfaktor  $Q$  und der Volumenfaktor  $P$ . Sie sind folgendermaßen definiert:

$$Q = \frac{G_X}{G_Y} = \frac{K_X}{K_Y} > 1, \quad (7)$$

$$P = G_X \cdot G_Y = K_X \cdot K_Y \cdot V^2. \quad (8)$$

Der Trennungsfaktor  $Q$  ist ein Maß für die Selektivität eines Lösungsmittelsystems bei der Trennung des Stoffpaares X/Y. Eine Trennung ist besonders leicht möglich, wenn  $Q \gg 1$  oder  $Q \ll 1$ , sie ist unmöglich bei  $Q = 1$ .

Der Volumenfaktor ist für das Volumenverhältnis bei Trennungen wichtig. Es sollen z. B. die beiden Stoffe X und Y durch Verteilung getrennt werden. Nach dem ersten Ausschütteln befinden sich in der leichten Phase die Massenanteile  $p_X$  und  $p_Y$ , in der schweren Phase  $q_X$  und  $q_Y$ . Die Trennung ist optimal, wenn gilt:

$$p_X = q_Y. \quad (9)$$

Mit den Gleichungen (6) und (8) ergibt sich daraus:

$$P = 1, \quad (10)$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{K_X \cdot K_Y}}. \quad (11)$$

Gleichung (11) gibt das für die Trennung optimale Volumenverhältnis an.

#### 4.5.1. Die Arten der Verteilungsverfahren

Nach der Technik des Verteilungsprozesses unterscheidet man die schubweise und die gleichförmige Verteilung. Innerhalb beider Arten muß die einfache und die multiplikative Verteilung unterschieden werden.

Die schubweise Verteilung ist dadurch charakterisiert, daß die einzelnen Operationen, wie Zugabe frischer Phase, Gleichgewichtseinstellung und Phasentrennung, in Einzelschritten, diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Methode der gleichförmigen Verteilung verwendet kontinuierlich arbeitende Apparaturen.

##### 4.5.1.1. Die einfache Verteilung

Das bekannteste Beispiel für die einfache, schubweise Verteilung ist das Ausschütteln im Scheidetrichter. Diese Operation wird meist angewendet, wenn ein Stoff aus seiner Lösung extrahiert werden soll. Die Wirksamkeit der Extraktion läßt sich aus dem NERNSTschen Verteilungssatz ableiten: Nach der ersten Gleichgewichtseinstellung gilt:

$$K = \frac{m_{o1}}{m_{u1}} \frac{v_u}{v_o}, \quad (12)$$

$$m_{u1} = \frac{m_{o1} \cdot v_u}{K \cdot v_o} = \frac{1}{K \cdot V} (m - m_{u1}), \quad (13)$$

$$m_{u1} = \frac{m}{1 + KV} = q \cdot m. \quad (14)$$

Nach der zweiten Extraktion gilt sinngemäß:

$$m_{u2} = \frac{m_{u1}}{1 + KV} = q \cdot m_{u1}, \quad (15)$$

$$m_{u2} = \frac{m}{(1 + KV)^2} = q^2 \cdot m. \quad (16)$$

Nach der  $n$ -ten Extraktion enthält die Unterphase:

$$m_{un} = \frac{m}{(1 + KV)^n} = q^n \cdot m. \quad (17)$$

Die erste Oberphase enthält:  $m_{o1} = p \cdot m$ , die zweite Oberphase:  $m_{o2} = p \cdot q \cdot m$ , die dritte:  $m_{o3} = p \cdot m_{u2} = p \cdot q^2 \cdot m$  und die  $n$ -te:  $m_{on} = p \cdot q^{n-1} \cdot m$ .

Bezeichnet man den Bruchteil der Ausgangsmenge, der sich nach dem  $n$ -ten Ausschütteln noch in der schweren Phase befindet, mit  $\varphi_u$ , und denjenigen, der in der  $n$ -ten Oberphase enthalten ist, mit  $\varphi_o$ , so gilt:

$$\varphi_u = q^n, \quad (18)$$

$$\varphi_o = pq^{n-1}. \quad (19)$$

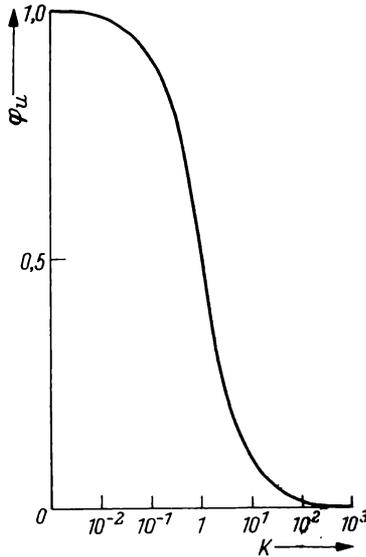


Bild G.27. Einfluß des Verteilungskoeffizienten  $K$  auf  $\varphi_u$ , den in der Unterphase nach einmaligem Ausschütteln zurückbleibenden Massenanteil des zu extrahierenden Stoffes (Volumenverhältnis  $V = 1$ )

Vollständige Extraktion ist gekennzeichnet durch  $\varphi_u \rightarrow 0$ . Nach den Gleichungen (17) und (18) ist das durch einen großen Verteilungskoeffizienten zu erreichen, ein großes Volumenverhältnis  $V = v_o/v_u$  und durch häufiges Ausschütteln, also hohes  $n$ . Da  $n$  im Exponenten steht, hat es auf  $\varphi_u$  größeren Einfluß als  $V$ , das heißt, es ist wirksamer, eine Lösung zehnmal mit je 1 ml als einmal mit 10 ml auszuschütteln! Diese Gesetzmäßigkeit ist nicht nur für die Extraktion flüssig-flüssig, sondern allgemein dann von Bedeutung, wenn ein Stoff durch Verteilung zwischen zwei Phasen angereichert werden soll, also z. B. beim Auswaschen eines Niederschlags, bei der fraktionierten Destillation u. a. m.

Den Einfluß der Verteilungskoeffizienten auf den Bruchteil  $\varphi_u$  zeigt Bild G.27. Die Kurve ergibt sich, wenn  $\varphi_u = \frac{1}{1 + KV}$  gegen  $K$  aufgetragen wird (in Bild G.27. ist  $V = 1$ ). Sie besagt, daß bei  $V = 1$  und  $K = 100$  die Extraktion schon nach einmaligem Ausschütteln quantitativ ist.

In Tabelle G.3. ist die Zahl der Extraktionen, die notwendig ist, um 99% der zu extrahierenden Komponente auszuschütteln, in Abhängigkeit von der Verteilungszahl zusammengestellt. Danach reichen für  $G = 1$  sieben Extraktionen

aus, um 99% auszuschütteln. Die Verteilungszahl  $G \geq 1$  läßt sich durch Vergrößerung des Volumenverhältnisses fast immer einstellen. In der Praxis ist es wichtig, einen Kompromiß zwischen dem Volumenverhältnis und der Extraktionszahl zu finden, da sowohl häufiges Ausschütteln als auch das Abdampfen großer Lösungsmittelmengen (zur Gewinnung des extrahierten Stoffes) viel Zeit erfordert.

Tabelle G.3.

Zahl der Extraktionen  $n$ , die notwendig sind, um 99% der ursprünglich gelösten Substanz aus der Unterphase auszuschütteln, in Abhängigkeit von der Verteilungszahl (nach HECKER, E., Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1955, S. 43)

$G$	$q$	$n_1\%$
99	0,01	1
9	0,1	2
4	0,2	3
2,33	0,3	4
1,5	0,4	5
1	0,5	7
0,66	0,6	9
0,43	0,7	13
0,25	0,8	21
0,111	0,9	44
0,053	0,95	88
0,010	0,99	454

Für Trennungen zweier gelöster Stoffe ist die einfache Verteilung nicht geeignet, wie folgende Überlegung zeigt. Wenn z. B. zwei Stoffe X und Y von je 1 g mit den Verteilungszahlen  $G_X = 2,0$  und  $G_Y = 0,2$  durch einfaches Ausschütteln getrennt werden sollen, so befinden sich nach der ersten Extraktion in der Oberphase  $\frac{4}{6}$  g X und  $\frac{1}{6}$  g Y. Das Massenverhältnis ist  $X:Y = 4$ . Nach dem zweiten Ausschütteln befinden sich in der zweiten Oberphase  $\frac{4}{6} \cdot \frac{2}{6} = \frac{8}{36}$  g X und  $\frac{1}{6} \cdot \frac{5}{6} = \frac{5}{36}$  g Y, nun ist das Massenverhältnis schon  $X:Y = 1,6$ , es hat sich also gegenüber der ersten Oberphase zuungunsten der Trennung verändert.

Dagegen ist es günstig, die erste Oberphase mit reiner Unterphase auszuschütteln. Danach befinden sich in der Oberphase  $\frac{16}{36}$  g X und  $\frac{1}{36}$  g Y, es ist jetzt:  $X:Y = 16$ . Dieser Schritt wird als „retrogrades“ Ausschütteln bezeichnet und stellt den Beginn einer multiplikativen Verteilung dar.

Soll ein Stoff mit kleinem Verteilungskoeffizienten extrahiert werden, ist die schubweise Verteilung zu langwierig. In diesen Fällen wird die gleichförmige einfache Verteilung (Perforation) angewendet. Sie ist dadurch charakterisiert, daß

eine Phase, die mobile Phase, durch die zweite, die stationäre Phase, hindurchströmt. Die im Laboratorium dafür angewandten Geräte sind die Perforatoren nach KUTSCHER-STEUDEL, nach PALKIN u. a. Für eine wirksame Perforation ist es wichtig, daß die Tröpfchen der mobilen Phase möglichst klein sind, weil dadurch die wirksame Oberfläche der extrahierenden Phase stark vergrößert und die Translationsgeschwindigkeit  $u$  der Tröpfchen herabgesetzt wird, die sich nach dem STOKESCHEN Gesetz zu

$$u = \frac{2}{9} g \cdot \frac{r^2(\rho_s - \rho_l)}{\eta} \quad (20)$$

ergibt.  $r$  = Tröpfchenradius;  $\rho_s, \rho_l$  = Dichten der schweren bzw. leichten Phase;  $\eta$  = Viskosität der stationären Phase;  $g$  = Erdbeschleunigung.

Beide Einflüsse, große Oberfläche und kleine Geschwindigkeit, begünstigen die Gleichgewichtseinstellung. Bei zu kleinem Dichteunterschied steigt allerdings wieder die Neigung zur Emulsionsbildung.

#### 4.5.1.2. Die multiplikative Verteilung

Die einfachste multiplikative, schubweise Verteilung ist die nach CRAIG [6]. Ihr liegt folgendes Schema zugrunde (Bild G.28.):

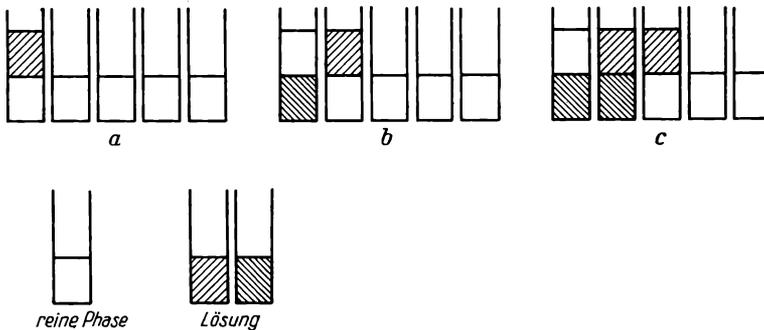


Bild G.28. Grundprozeß der CRAIG-Verteilung

In fünf Reagenzgläsern befinden sich gleiche Volumina reiner Unterphase. Die Unterphase im Glas 0 wird nun mit der Lösung des zu verteilenden Stoffes in der leichten Phase überschichtet (Bild G.28.a.). Nach Gleichgewichtseinstellung und Phasentrennung wird die leichte Phase von 0 nach 1 überführt und die schwere Phase in 0 wieder mit reiner Oberphase überschichtet (Bild G.28.b.). Nach erneuter Gleichgewichtseinstellung werden die Oberphasen von 1 nach 2 und von 0 nach 1 überführt und 0 wieder mit reiner Oberphase versetzt (Bild G.28.c.). Der Prozeß wird fortgesetzt, bis alle Gläser Unter- und Oberphase enthalten. Der Inhalt eines Glases bildet eine Fraktion. Die Oberphase wandert gleichsam durch die Reihe der Gläser über die Unterphase hinweg. Diese ist darum die stationäre, jene die mobile Phase.

Nach dem Prozeß hat sich der ursprünglich in der Oberphase der 0-ten Fraktion enthaltene Stoff über alle Fraktionen verteilt. Trägt man die in den Fraktionen befindlichen Massen der gelösten Substanz gegen die Fraktionsnummer auf, so erhält man die Verteilungskurve.

Setzt man ideale Bedingungen voraus (lineare Verteilungsisotherme), so lassen sich die relativen Substanzmengen in den Fraktionen berechnen. In Bild G.29.

Zahl der Extraktionen	Fraktionsnummern					
	0	1	2	3	4	5
1	0	p				
	$\frac{0}{q}$	$\frac{p}{q}$				
2	0	p·q	p <sup>2</sup>			
	$\frac{0}{q^2}$	$\frac{p \cdot q}{q^2}$	$\frac{p^2}{q^2}$			
3	0	p·q <sup>2</sup>	2p <sup>2</sup> q	p <sup>3</sup>		
	$\frac{0}{q^3}$	$\frac{p \cdot q^2}{q^3}$	$\frac{2p^2 q}{q^3}$	$\frac{p^3}{q^3}$		
4	0	p q <sup>3</sup>	3p <sup>2</sup> q <sup>2</sup>	3p <sup>3</sup> q	p <sup>4</sup>	
	$\frac{0}{q^4}$	$\frac{p q^3}{q^4}$	$\frac{3p^2 q^2}{q^4}$	$\frac{3p^3 q}{q^4}$	$\frac{p^4}{q^4}$	
5	0	p q <sup>4</sup>	4p <sup>2</sup> q <sup>3</sup>	6p <sup>3</sup> q <sup>2</sup>	4p <sup>4</sup> q	p <sup>5</sup>
	$\frac{0}{q^5}$	$\frac{p q^4}{q^5}$	$\frac{4p^2 q^3}{q^5}$	$\frac{6p^3 q^2}{q^5}$	$\frac{4p^4 q}{q^5}$	$\frac{p^5}{q^5}$

Bild G.29. Schema einer fünfstufigen CRAIG-Verteilung

sind die relativen Substanzmengen der einzelnen Phasen nach den jeweiligen Gleichgewichtseinstellungen und Phasentransport dargestellt. Über den kurzen Strichen steht der Gehalt der leichten, darunter der der schweren Phase. Unter den langen Linien ist der Gesamtgehalt der jeweiligen Fraktion angegeben. Wie leicht zu sehen, ergeben sich die Mengen in den Fraktionen einer CRAIG-Verteilung als die Glieder des Binoms  $(q + p)^n$ , wo  $n$  die Anzahl der durchgeführten Verteilungsschritte ist.

Die Koeffizienten dieser Glieder und die Exponenten von  $p$  und  $q$  lassen sich aus dem PASCALSchen Dreieck ablesen (Bild G.30.). Der Koeffizient eines Gliedes ergibt sich durch Addition der Koeffizienten der links und rechts über ihm stehenden Glieder. Der Exponent von  $p$  oder  $q$  folgt, wenn die links über der gesuchten stehende Größe mit  $p$  oder die rechts darüber stehende mit  $q$  multipliziert wird.

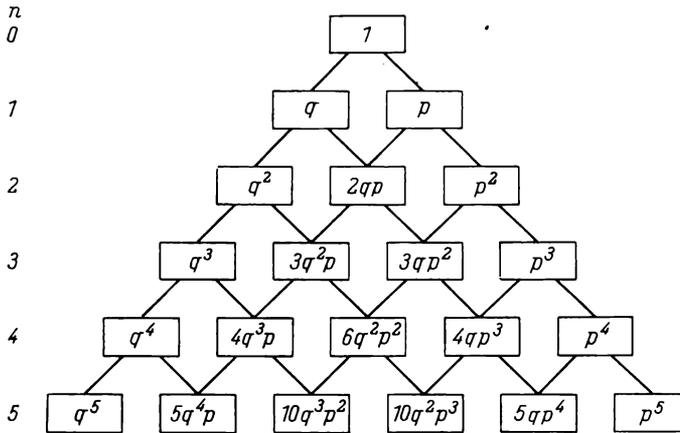


Bild G.30. Ableitung des Schemas einer CRAIG-Verteilung mit Hilfe des PASCALSchen Dreiecks

Die Binominalkoeffizienten berechnen sich aus:

$$\binom{n}{r} = \frac{n(n-1) \dots (n-r+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad (21)$$

Die Zählung der Glieder, im vorliegenden Fall der Fraktionen, beginnt mit 0. Die einzelnen Glieder des Binoms, also die relativen Gehalte  $\varphi_r$  der einzelnen Fraktionen, ergeben sich aus der Beziehung

$$\varphi_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r \cdot q^{n-r} \quad (22)$$

wo  $r$  die Fraktionsnummer ist ( $0 \leq r \leq 5$ ). Führt man für  $p$  und  $q$  die Verteilungszahl  $G$  ein, so folgt:

$$\varphi_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot \frac{G^r}{(1+G)^n} \quad (23)$$

da  $G = p/q$  und  $p + q = 1$  ist.

Werden die so berechneten relativen Substanzmengen  $\varphi_r$  gegen die Fraktionsnummer  $r$  aufgetragen, so ergibt sich die theoretische Verteilungskurve.

In Bild G.31. wurde der Verlauf einer 18stufigen CRAIG-Verteilung für mehrere Stoffe mit verschiedenen Verteilungszahlen aufgetragen. Die Kurven lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

1. Je größer die Verteilungszahl, desto weiter wandert der zu verteilende Stoff mit der Oberphase.
2. Die Breite der Verteilungskurve hat für  $G = 1$  ein Maximum. Da sich breite Verteilungskurven ungünstig auf Trennungen auswirken, ist dabei die Verteilungszahl  $G = 1$  zu vermeiden.

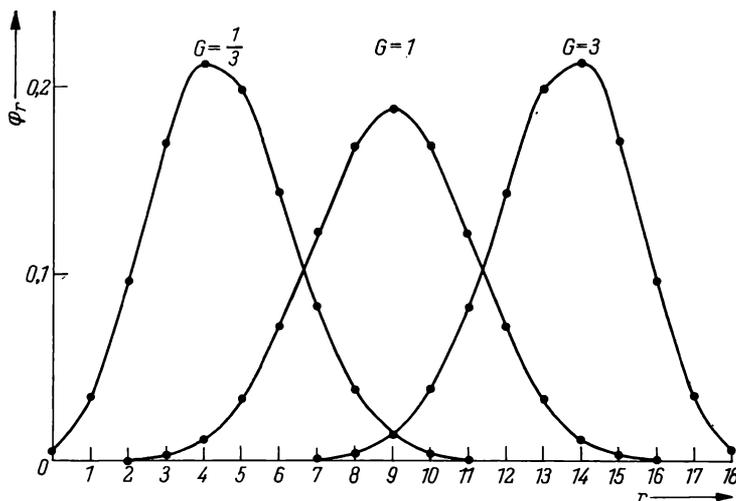


Bild G.31. Verlauf einer 18stufigen CRAIG-Verteilung dreier Stoffe mit den Verteilungszahlen  $G = 0,333$ ,  $1,0$  und  $3,0$

3. Gilt für die Verteilungszahlen zweier Stoffe X und Y  $G_X < 1 > G_Y$  oder  $G_X > 1 < G_Y$ , so lassen sich X und Y nur schwierig trennen.
4. Nach den Gleichungen  $G_1 = K_1 V$  und  $G_2 = K_2 V$  läßt sich die Lage der Verteilungskurven zweier gegebener Stoffe im Verteilungsdiagramm durch Variierung des Volumenverhältnisses verschieben, wobei der Trennfaktor  $\beta$  unverändert bleibt.

Die Trennung ist optimal, wenn die Kurven minimal überlappen. Das tritt ein, wenn sie symmetrisch zur Mitte des Verteilungsdiagramms liegen. In diesem Fall sind die Verteilungszahlen reziprok zueinander, und es gelten die Gleichungen (10) und (11). Daraus geht nochmals hervor, daß sich durch Wahl des optimalen Volumenverhältnisses höchste Trennschärfe erreichen läßt.

Für eine große Zahl von Verteilungen ist  $\varphi_r$  aus Gleichung (23) nur umständlich zu berechnen. Günstiger ist dann eine Näherungsformel (gültig für  $n > 25$ ), die der Gleichung für die GAUSSsche Glockenkurve entspricht:

$$\varphi_r = \sqrt{\frac{(G+1)^2}{2n\pi G}} \cdot \exp \left[ -\frac{(G+1)^2}{2nG} (r_{\max} - r)^2 \right]. \quad (24)$$

$r_{\max}$  ist die Nummer der Fraktion mit der maximalen Substanzmenge.  $r_{\max}$  errechnet sich aus

$$r_{\max} = n \frac{G}{G+1}. \quad (25)$$

Die Näherung besteht darin, daß die im allgemeinen asymmetrische Verteilungskurve durch die symmetrische Glockenkurve ersetzt wird. Für den Massenanteil  $\varphi_{\max}$  in der Fraktion  $r_{\max}$  erhält man aus Gleichung (24) mit  $r = r_{\max}$ :

$$\varphi_{\max} = \sqrt{\frac{(G+1)^2}{2nG\pi}}. \quad (26)$$

Aus Gleichung (26) geht hervor, daß die Maximalkonzentration mit der Zahl der Verteilungen sinkt, die Verteilungskurve also breiter wird. Die Breite der Verteilungskurve wird dargestellt durch die folgende Beziehung:

$$b = 6 \sqrt{n \frac{G}{(G+1)^2}}, \quad (27)$$

wo  $b$  die Anzahl der Fraktionen bedeutet, die 99,70% der Substanz enthalten.

Die relative Breite ist

$$b_{\text{rel}} = \frac{b}{n} = 6 \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{G}{(G+1)^2}}. \quad (28)$$

Obwohl die absolute Breite der Verteilungskurven mit wachsender Zahl der Verteilungsoperationen wächst, sinkt in gleicher Richtung die relative Breite, die für die Trennwirkung maßgebend ist.

Mit zunehmender Zahl von Verteilungsschritten ist also die Trennung einer wachsenden Zahl von Komponenten möglich. Für derartige Operationen nach dem schubweisen Verfahren sind aufwendige, z. T. vollautomatische Apparaturen konstruiert worden.

Die Weiterentwicklung der der CRAIG-Verteilung zugrunde liegenden Gedanken führten MARTIN und SYNGE dazu, ein sehr effektives gleichförmiges Verteilungsverfahren zu entwickeln.<sup>1)</sup> Sie füllten ein senkrecht stehendes Glasrohr mit der stationären Phase und mit Formkörpern aus inertem Material und ließen zuerst die Lösung und danach reine mobile Phase von oben nach unten hindurchströmen. Die sich an den Formkörpern ausbildenden Flüssigkeitsfilme wirken wie die Elemente einer vielstufigen Verteilungsbatterie. Die austretende mobile Phase wurde in gleichen Teilen aufgefangen und jeder Teil auf seinen Gehalt an den zu trennenden Stoffen analysiert. Wurden die Gehalte gegen die Fraktionsnummern aufgetragen, ergaben sich charakteristische Verteilungskurven. Die Autoren nannten das Verfahren „Verteilungschromatographie“. Die Prinzipien der Verteilungschromatographie spielen bei vielen chromatographischen Verfahren eine entscheidende Rolle.

Es wurden auch Apparaturen mit zwei mobilen, gegeneinander strömenden Phasen entwickelt. Diese Verfahren, die außerordentlich hohe Trenneffekte erreichen, werden als Gegenstromverteilung bezeichnet.

<sup>1)</sup> MARTIN, A. I. P., und R. L. M. SYNGE, Biochem. J. 35, 91 u. 1358 (1941).

#### 4.5.2. Anwendung von Verteilungsverfahren in der anorganischen Chemie

Bisher werden in der anorganischen Chemie vorwiegend einfache Verteilungen angewendet. Außerdem sind erst relativ wenig Verteilungskoeffizienten und nur eine geringe Zahl wirksamer Lösungsmittelsysteme bekannt. Die vorliegenden Erfahrungen berechtigen jedoch zu dem Schluß, daß Verteilungsverfahren auch in der anorganischen Chemie in breiterem Umfang als bisher erfolgreich anwendbar sind. Es wäre interessant, zu untersuchen, inwieweit ein qualitativer Trennungsgang anorganischer Kationen allein durch Verteilung möglich ist.

Eine Schwierigkeit bei der Verteilung anorganischer Verbindungen besteht darin, daß sie im meist gebrauchten Lösungsmittel Wasser als Ionen vorliegen, die als solche nur selten in die organische Phase übergehen. Es ist fast immer notwendig, vor der Verteilung die Ionen in Neutralkomplexe oder andere undissoziierte Verbindungen zu überführen.

Oft kann die Wirksamkeit der Extraktion durch Zugabe von Neutralsalzen überraschend erhöht werden. Sie vermindern die Löslichkeit des zu verteilenden Stoffes in Wasser und verschieben dadurch das Verteilungsgleichgewicht (Aussalzeffekt).

Für die Verteilung von Metallionen werden meist organische Komplexbildner, wie Dithizon, Oxin, Cupferron, Acetylaceton, Thenoyltrifluoraceton u. a. herangezogen. Folgende Zusammenstellung zeigt einige Metalle, die sich als Dithizonate bzw. Oxinate extrahieren lassen: *Dithizonate*: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po; *Oxinate*: Al, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Mo, Pd, Cd, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Th, Transurane<sup>1</sup>).

Ein vielseitig verwendbarer Komplexbildner ist Cupferron. Die mit diesem Reagens extrahierbaren Metalle zeigt folgende Aufstellung: *Leicht extrahierbar*: Al, Ti, V, Fe, Cu, Mo, Sn, Sb, Th, Pa, U; *mäßig leicht extrahierbar*: Mn, Co, Ni, Zn, Zr, Nb, In, W, Hg, Bi, Ce<sup>1</sup>).

Einige Kationen lassen sich auch in Form der Halogenide, Rhodanide oder Nitrate verteilen.

Als Chloride lassen sich u. a. Fe(III), Au(III), Ga(III), Tl(III), As(III), Sb(III), Sb(V), Mo(VI) und Sn(II) mit Diäthyläther aus 6 N Salzsäure ausschütteln, dagegen nicht Fe(II), Tl(I), As(V) (dieses in kleinen Mengen), Al(III). Ähnlich wie die Chloride verhalten sich die Bromide<sup>2, 3</sup>).

Neben Fe(III) läßt sich eine Reihe anderer Metalle als Rhodanide mit Diäthyläther ausschütteln. Zum Beispiel wurden Zirkon und Hafnium durch multiplikative Verteilung getrennt. Weitere als Rhodanide extrahierbare Metalle sind: Be, Zn, Al, Sc, Ga, In, Sn, Ti, V, Mo, U, Fe, Co<sup>4</sup>).

Die Verteilung von Nitraten erhielt besondere Bedeutung durch erfolgreiche Versuche, Uran und Plutonium als Nitrate anzureichern bzw. abzutrennen. Folgende Zusammenstellung enthält einige mit Hilfe 8 N Salpetersäure verteilbare Elemente: *Sehr leicht extrahierbar*: Au, Ce, Th, U; *leicht extrahierbar*: P, Cr, As, Zr, Tl, Bi; *mäßig extrahierbar*: Be, Al, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Mo, Ag, Cd, In, Sb, La, Hg, Pb<sup>5</sup>).

1) MORRISON, G. H., *Analyt. Chem.* 22, 1388 (1950).

2) IRVING, H. M., *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 5, 200 (1951).

3) BOCK, R., H. KUSCHE und E. BOCK, *Z. analyt. Chem.* 133, 167 (1953).

4) BOCK, R., *Z. analyt. Chem.* 133, 110 (1951).

5) BOCK, R., und E. BOCK, *Z. anorg. allg. Chem.* 263, 146 (1950).

Auch Anionen können extrahiert werden. So wurden Sulfat und Chlorid mit langkettigen Aminen, wie Dioctylamin, zwischen Wasser und Chloroform verteilt<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren gestattet, anionische Metallkomplexe auszuschütteln<sup>2)</sup>.

*Aufgaben:*

1. Trennung von As—Sb durch multiplikative Verteilung von As(V) und Sb(V) zwischen Diäthyläther und 6 N Salzsäure oder besser mit Diisopropyläther und 6,5 bis 8 N Salzsäure.
2. Bestimmung der multiplikativen Verteilungskurve zweier Verbindungen (in Reagenzgläsern!).
3. Bestimmung unbekannter Verteilungskoeffizienten.
4. Verfolgung der Abhängigkeit einiger Verteilungskoeffizienten von der Konzentration (Aufnahme der Verteilungsisothermen).
5. Identifizierung einer unbekanntem Verbindung durch Bestimmung des Verteilungskoeffizienten.
6. Bestimmung der Verteilungskurve in Abhängigkeit von der Zahl der Verteilungsschritte.
7. Bestimmung der Verteilungsgeschwindigkeit.
8. Vergleich einer berechneten und einer experimentellen Verteilungskurve.

#### 4.6. Chromatographie

Unter Chromatographie werden heute allgemein zur Trennung von Verbindungsgemischen geeignete Verfahren verstanden, die darauf beruhen, daß sich die einzelnen Verbindungen zwischen einer mobilen, meist gleichförmig strömenden, und einer stationären Phase in verschiedenem Ausmaß verteilen.

Diese Charakterisierung besagt nicht, daß allen chromatographischen Verfahren die Prinzipien der flüssig-flüssig-Verteilung zugrunde liegen. Vielmehr sind Verteilung und Adsorption Grenzmechanismen, deren Wirkungen sich in der Praxis je nach Natur der stationären und mobilen Phasen und nach Typ der zu trennenden Verbindungen meist überlagern.

Der Typ der idealen Verteilungschromatographie ist in der gleichförmigen Verteilung von MARTIN und SYNGE verwirklicht (Kap. G.I.4.5.). Adsorptionsprozesse spielen dabei keine Rolle, da das Verfahren im Prinzip auch ohne Träger, mit freier stationärer Phase, oder mit absolut inertem Trägermaterial (Glasformkörper) funktioniert.

Der Typ der Adsorptionsschromatographie ist weitgehend bei der Trennung organischer, in Petroläther oder ähnlichen Lösungsmitteln gelöster Verbindungsgemische an Aktivkohle, Aluminiumoxid oder ähnlichen Trägermaterialien verwirklicht.

Zur theoretischen Behandlung der Chromatographie wurden verschiedene Ansätze gemacht, sowohl vom Standpunkt der Verteilung als auch von dem der Adsorption. In diesem Kapitel soll die Chromatographie im wesentlichen als Verteilungsprozeß behandelt werden. Das ist sehr instruktiv, da die Chromatographie als CRAIG-Verteilung mit sehr vielen Trennschritten aufgefaßt wird und damit

<sup>1)</sup> SMITH, E. L., und J. E. PAGE, *J. Soc. chem. Ind.* 67, 48 (1948).

<sup>2)</sup> MOORE, F. L., *Analyt. Chem.* 29, 1660 (1957).

der mathematische Apparat der flüssig-flüssig-Verteilung verwendet werden kann. Dieses Vorgehen ist auch weitgehend für die Adsorptionschromatographie gültig und sogar für den Ionenaustausch, da die aktive Oberfläche der Adsorbentien als selbständige Phase angesehen werden kann. Die Tatsache, daß verschiedene physikalische Phänomene mit demselben mathematischen Formalismus behandelt werden können, zeigt, daß eine Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Ergebnissen kein Beweis für die Richtigkeit der Theorie ist, die der Rechnung zugrunde gelegt wurde.

Die Gleichgewichtseinstellungen bei der schubweisen Verteilung nach CRAIG finden in den Verteilungselementen der Apparatur statt. In der Chromatographie sind diese Verteilungselemente die „theoretischen Böden“. Dieser Begriff läßt sich folgendermaßen erklären: Wäre die Verteilungsgeschwindigkeit zwischen mobiler und stationärer Phase unendlich groß, so herrschte innerhalb jedes beliebigen Querschnitts der Säule Gleichgewicht zwischen beiden Phasen. Tatsächlich verteilt sich der Stoff jedoch mit endlicher Geschwindigkeit und außerdem bewegen sich die Phasen gegeneinander. Bevor die mobile Phase die Gleichgewichtskonzentration des Ausgangsquerschnitts erreicht hat, wird sie sich um die Strecke  $h$  weiterbewegt haben. Das Volumen  $h \cdot F$ , wobei  $F$  der Querschnitt der Säule ist, ist das Volumen eines theoretischen Bodens.  $h$  ist die „Höhe eines theoretischen Bodens“ (englisch: Hight-equivalent of a theoretical plate, abgekürzt: HETP).

Genau wie in der CRAIG-Verteilung zwei Verbindungen um so schärfer getrennt werden, je größer die Zahl der Verteilungsschritte ist, nimmt die Schärfe einer chromatographischen Trennung mit der Zahl der theoretischen Böden zu. Diese Zahl ist ein Charakteristikum für die Trennwirkung einer chromatographischen Säule und hängt von der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase und der Verteilungsgeschwindigkeit ab. Diese wiederum ist in erster Linie von der Größe der Grenzfläche zwischen beiden Phasen und damit von den „Apparatekonstanten“ der Säule, wie Packungsdichte, Korngröße und Porosität des Trägers, bedingt.

Für die mathematische Ableitung der Verteilungsfunktion werden folgende Symbole benötigt:

$h$  = Höhe des theoretischen Bodens;  $F_s$  = Querschnitt der stationären Phase;  $F_m$  = Querschnitt der mobilen Phase;  $F = F_s + F_m$ ,  $v$  = Lösungsmittelvolumen, welches zur Entwicklung des Chromatogramms benötigt wird;  $K$  = Verteilungskoeffizient =  $\frac{\text{g des Gelösten pro ml stationärer Phase}}{\text{g des Gelösten pro ml mobiler Phase}}$ ;  $G$  = Verteilungszahl;

$R = \frac{\text{Strecke Start—Ort der maximalen Konzentration}}{\text{Strecke Start—Ort der Lösungsmittelfront}}$ ;  $r$  = fortlaufende Nummer der Böden von 0 an;  $v_E = h (F_m + K \cdot F_s) = v_m + K v_s =$  effektives Volumen eines Bodens;  $V =$  Volumenverhältnis =  $v_s/v_m$ .

Der Begriff des effektiven Volumens bedarf einer Erläuterung: Die Aufnahmefähigkeit eines Bodens ist nicht allein von seinem geometrischen Volumen, sondern auch davon abhängig, wieviel des Gelösten in die stationäre Phase geht. Diese Menge wird aber vom Verteilungskoeffizienten beschrieben. Aus diesem Gedanken entstand obige Beziehung.

Im 0-ten Boden befindet sich die Einheitsmenge der Substanz. Im Unterschied zur CRAIG-Verteilung wird nun aber nach der Gleichgewichtseinstellung nicht

das gesamte Volumen der mobilen Phase in den ersten Boden transportiert, sondern nur ein Teil  $dv$ , der den Massenanteil  $p \cdot \frac{dv}{v_m}$  enthält. In der Fraktion 0 bleibt zurück  $1 - p \cdot \frac{dv}{v_m}$ . Analog zur CRAIG-Verteilung bestimmt also auch hier das Binom

$$\left[ \left( 1 - p \cdot \frac{dv}{v_m} \right) + p \cdot \frac{dv}{v_m} \right]^n = 1 \quad (1)$$

den Transport des gelösten Stoffes.

Gleichung (1) wird zweckmäßigerweise folgendermaßen umgeformt:

$$\frac{v_m}{p} = v_m \cdot (1 + q/p) = v_m \cdot (1 + G) = v_m(1 + K \cdot V) = v_m + K \cdot v_s = v_E. \quad (2)$$

Mit dieser Beziehung geht Gleichung (1) über in:

$$\left[ \left( 1 - \frac{dv}{v_E} \right) + \frac{dv}{v_E} \right]^n = 1. \quad (3)$$

Dieses Binom pflanzt sich fort, wie in Kapitel G.I.4.5.1. für die CRAIG-Verteilung angegeben. Nach  $n$  Verteilungsschritten, wenn also  $n$ -mal das Volumen  $dv$  zugegeben worden ist, haben sich  $n + 1$  Fraktionen gebildet, deren Nummern  $r$  von 0 bis  $n$  laufen. Die relative Masse  $\varphi_r$ , im vorliegenden Falle gleich der Absolutmenge, da von der Einheitsmenge ausgegangen wurde, in der Fraktion  $r$  nach  $n$  Verteilungen ist analog zu Gleichung (22), Kap. G.I.4.5.:

$$\varphi_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left( \frac{dv}{v_E} \right)^r \left( 1 - \frac{dv}{v_E} \right)^{n-r}. \quad (4)$$

Sind nun  $n$  sehr groß und  $dv/v_E$  sehr klein, beides Bedingungen, die in der Chromatographie erfüllt sind, geht Gleichung (4) über in die Poissonsche Verteilung:

$$\varphi_r = \frac{1}{r!} \left( n \cdot \frac{dv}{v_E} \right)^r \cdot \exp \left[ - \frac{n \cdot dv}{v_E} \right]. \quad (5)$$

Setzt man  $n \cdot dv = v$ , so gilt:

$$\varphi_r = \frac{1}{r!} \left( \frac{v}{v_E} \right)^r \cdot \exp \left[ - \frac{v}{v_E} \right]. \quad (6)$$

$v/v_E$  ist das zur Entwicklung des Chromatogramms verwendete Volumen mobiler Phase in Einheiten des Bodenvolumens. Bei großem  $r$  ( $r > 10$ ) geht Gleichung (6) durch Einführen der STIRLINGSchen Näherung

$$r! = (2\pi r)^{1/2} \cdot \frac{r^r}{e^r} \quad (7)$$

in die Gleichung für die GAUSSsche Glockenkurve über:

$$\varphi_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \left( \frac{v}{r \cdot v_E} \right)^r \cdot \exp \left[ \frac{r - v}{v_E} \right], \quad (8)$$

die für praktische Rechnungen bei großen  $r$ -Werten bequemer ist.

Wird die erste Ableitung der Gleichung (8) gleich 0 gesetzt, so ergibt sich das Maximum der Kurve im  $\varphi/v_E$ -Diagramm bei  $\left(\frac{v}{v_E}\right)_{\max} = r$  mit

$$\varphi_{\max} = (2\pi r)^{-1/2}. \quad (10)$$

Zum Verständnis der Gleichungen (9) und (10) wird folgendes Gedankenexperiment durchgeführt: Während auf die chromatographische Säule, die im Boden  $r = 0$  die Substanz enthielt, nacheinander die kleinen Volumina  $dv$  reiner mobiler Phase gegeben werden, wird kontinuierlich die Masse des Gelösten im Boden  $r_i$  bestimmt. Die Gleichung (9) besagt, daß nach  $r$ -maliger Zugabe von  $v_E$  in  $r$  die maximale Menge  $\varphi_{\max}$  ankommt. Das zeigt Bild G.32. Ist nun  $r$  der unterste von  $n + 1$  Böden der Säule, also  $r = n$ , so bricht das Substanzmaximum durch, wenn  $n \cdot v_E = v_R$  reine mobile Phase hindurchgegeben wurden. Das Volumen  $v_R$  heißt Retentionsvolumen. Die Lösungsmittelfront bricht nach Zugabe von  $n \cdot dv$  reinen Lösungsmittels durch.

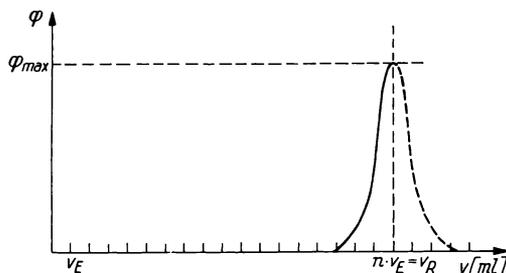


Bild G.32. Ideale Elutionskurve

$n$  Bödenzahl der Säule,  $v_E$  effektives Volumen eines Bodens,  $v_R$  Retentionsvolumen,  $\varphi$  Bruchteil der eluierten Substanz

Der Wert  $R$  ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$R = \frac{\frac{v}{F_m + KF_s}}{\frac{v}{F_m + F_s}} = \frac{F}{F_m + KF_s}. \quad (11)$$

Für die Papierchromatographie wird aus praktischen Gründen definiert:

$$R_f = \frac{F_m}{F_m + KF_s}, \quad (12)$$

$$K = \frac{F_m}{F_s} \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right). \quad (13)$$

Der Quotient  $F_m/F_s$  ist gleich dem Verhältnis der Volumina der Lösungsmittel und der wäßrigen Phase im Chromatogramm. Kennt man den Wassergehalt des Papiers, kann  $F_m/F_s$  aus dem Verhältnis der Masse des trockenen Papiers zu der des feuchten Chromatogramms bestimmt werden.

## 4.6.1. Wirksamkeit einer chromatographischen Säule

Die Wirksamkeit einer chromatographischen Säule wird ausgedrückt in der Zahl der theoretischen Böden bzw. im HETP. VAN DEEMTER und Mitarbeiter leiteten für die Gaschromatographie folgende Gleichung ab<sup>1)</sup>:

$$H = 2 \cdot \lambda \cdot d_p + \frac{2 \cdot \nu \cdot D_g}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{K'}{1+K'} \frac{d_f^2}{D_l} u, \quad (14)$$

die als VAN-DEEMTER-Gleichung bekannt ist. In ihr bedeuten:  $H$  = HETP,  $\lambda$  = ein Maß für die Packungsunregelmäßigkeit,  $d_p$  = Teilchendurchmesser der Trägersubstanz,  $\nu$  = Korrektur für gekrümmte Kanäle,  $u$  = lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gases,  $D_g$  = Diffusionskoeffizient des Gelösten in der Gasphase,  $D_l$  in der flüssigen Phase,  $d_f$  = effektive Stärke des Films der stationären Phase,  $K' = K \cdot F_l / F_g$ , wo  $K$  = Verteilungskoeffizient und  $F_l$  und  $F_g$  die Volumenteile der Flüssigkeit und des Gases in der Säule sind.

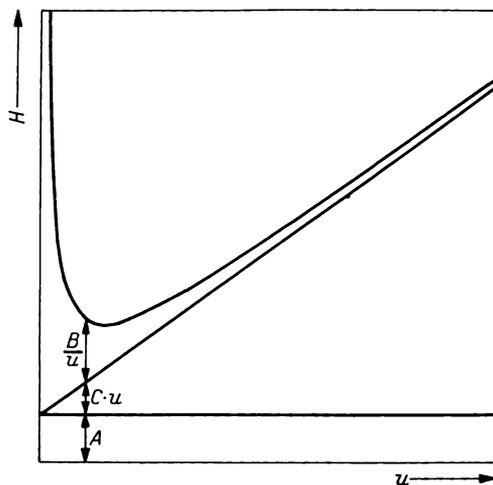


Bild G.33. Die Trennwirkung einer chromatographischen Säule  
(VAN-DEEMTER-Funktion)

Für eine gegebene Säule wird Gleichung (14) zu:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u. \quad (15)$$

$A$  = EDDY-Diffusionstherm;  $B/u$  = Molekulardiffusionstherm,  $C \cdot u$  = Nichtgleichgewichtstherm.

Trägt man  $H$  gegen  $u$  auf, so ergibt sich die Kurve in Bild G.33.

<sup>1)</sup> VAN DEEMTER, J. J., F. I. ZUIDERWEG und A. KLINKENBERG, Chem. Engng. Sci. 5, 271 (1956).

Die wesentliche Aussage der Kurve besteht darin, daß eine optimale Strömungsgeschwindigkeit existiert, bei der die Kolonne die kleinste HETP oder die größte Zahl theoretischer Böden, also die höchste Trennwirkung hat.

Bei sehr kleiner Strömungsgeschwindigkeit, also  $C \cdot u \ll A + B/u$ , wird:

$$H = A + B/u, \quad (16)$$

das ist die Gleichung einer Hyperbel, die den linken Ast der Kurve in Bild G.33. bildet.

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, also  $B/u \ll A + C \cdot u$ , gilt:

$$H = C \cdot u + A, \quad (17)$$

die Gleichung einer Geraden.

Im linken, steilen Ast der Kurve, also bei kleinem  $u$ , überwiegt die Diffusion des Gelösten, die die Ausbildung scharfer Adsorptionszonen verhindert und damit die Trennwirkung herabsetzt. Im rechten, linearen Teil der Kurve, also bei großem  $u$ , verhindert die große Strömungsgeschwindigkeit die Einstellung des Verteilungs- oder Adsorptionsgleichgewichts, was ebenfalls die Trennung beeinträchtigt. Im Minimum kompensieren sich beide Einflüsse. Interessant ist, daß die Trennwirkung einer chromatographischen Säule durch zu langsame Strömungsgeschwindigkeit stärker beeinträchtigt wird als durch zu große Strömungsgeschwindigkeit.

Aus den Termen  $B$  und  $C$  geht hervor, daß das HETP für jedes System „Gelöster Stoff/mobile Phase/stationäre Phase“ einen verschiedenen Wert annimmt.

Diese für die Gaschromatographie abgeleiteten Beziehungen können im wesentlichen auf die Chromatographie mit flüssigen Phasen übertragen werden, wenn man berücksichtigt, daß der Diffusionskoeffizient von Gasen etwa  $10^4$ mal größer ist als der in Flüssigkeiten, wodurch für diese der Einfluß des Gliedes  $B/u$  entsprechend zurückgeht und sich erst bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar macht. Außerdem ist zu beachten, daß in der Gaschromatographie Strömungsgeschwindigkeiten von 50 bis 100 ml/min, in der Flüssigchromatographie 1 bis 5 ml/min angewandt werden.

#### 4.6.2. Lage und Gestalt der chromatographischen Zonen

Für die Lage und die Gestalt der chromatographischen Zonen sind die Adsorptions- bzw. Verteilungsisothermen, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung und das Ausmaß der Diffusion des Gelösten in der mobilen Phase von Bedeutung.

Im Unterschied zur idealen Verteilung mit linearer Verteilungsisotherme ist der Verlauf realer Adsorptionsisothermen meist konzentrationsabhängig. Da im System fest-flüssig außerdem auch das Lösungsmittel adsorbiert wird und den gelösten Stoff solvatisiert, übt es einen Einfluß auf die Form der Adsorptionsisotherme aus, die dadurch Extrema aufweisen kann.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> GREGG, S. I., Oberflächenchemie fester Stoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1958, S. 186.

Adsorptionsgleichgewichte in verdünnten Lösungen können mit der Kurve in Bild G.34. beschrieben werden. Der gekrümmte Teil dieser Kurve wird durch die empirische FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme wiedergegeben. Ihre Gleichung lautet:

$$n' = k \cdot c^{k'} \quad (18)$$

Es bedeuten:  $n'$  = adsorbierte Menge pro g Adsorptionsmittel;  $k$  = Adsorptionskoeffizient;  $c$  = Konzentration der Lösung;  $k'$  = Konstante.

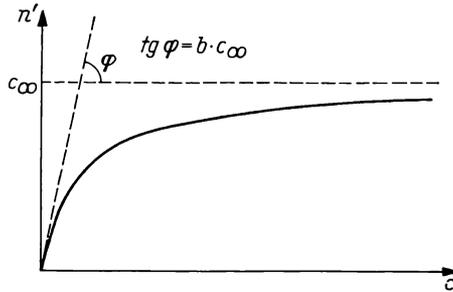


Bild G.34. Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme

Ob diese Gleichung erfüllt ist, kann geprüft werden, indem  $\lg n'$  gegen  $\lg c$  aufgetragen wird. Bei Gültigkeit der FREUNDLICHschen Isotherme ergibt sich eine Gerade. Der bei höheren Konzentrationen auftretende Verlauf parallel zur Abszissenachse wird durch die FREUNDLICHsche Isotherme nicht erfaßt.

Vollständig wird die Kurve in Bild G.34. durch die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme wiedergegeben:

$$n' = c_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (19)$$

Es bedeuten:  $b$ ,  $c_{\infty}$  = Konstanten.

Bei kleinen Konzentrationen,  $b \cdot c \ll 1$ , wird  $n' = c_{\infty} \cdot b \cdot c$ . Diese Gleichung beschreibt im  $n'/c$ -Diagramm den linearen Anstieg, d. h. Gleichung (19) geht bei kleinen Konzentrationen in den NERNSTschen Verteilungssatz über!

Bei großen Konzentrationen,  $b \cdot c \gg 1$ , wird  $n' = c_{\infty}$ , wodurch die Parallele zur Abszissenachse beschrieben wird. Aus dieser letzten Gleichung wird die Bedeutung von  $c_{\infty}$  klar: Es ist die Sättigungskapazität des Adsorbens.

Für ein ideales Chromatogramm müssen folgende Bedingungen gelten: Lineare Adsorptionsisotherme, augenblickliche Gleichgewichtseinstellung, Vernachlässigung der Diffusion. Unter diesen Voraussetzungen hat die chromatographische Zone die Form der GAUSSschen Glockenkurve (Bild G.35.a.). Stoffe mit großen Verteilungskoeffizienten haben größere  $R_f$ -Werte als solche mit kleinen.

Die praktisch immer vorhandene Diffusion und die endliche Zeit für die Gleichgewichtseinstellung verbreitern die Zonen symmetrisch (Bild G.35.b.).

Nichtlineare Adsorptionsisothermen verzerren die Zonen asymmetrisch (Bild G.35.c.). Bei Gültigkeit der in Bild G.34. angegebenen Adsorptionsisotherme bildet sich ein Schwanz, der dadurch zustande kommt, daß das Gelöste aus niedriger konzentrierter Lösung, wie sie am Rande der Zone vorliegt, relativ stärker adsorbiert wird als aus konzentrierter Lösung. Festere Adsorption verlangsamt aber die Wanderungsgeschwindigkeit der Zone.

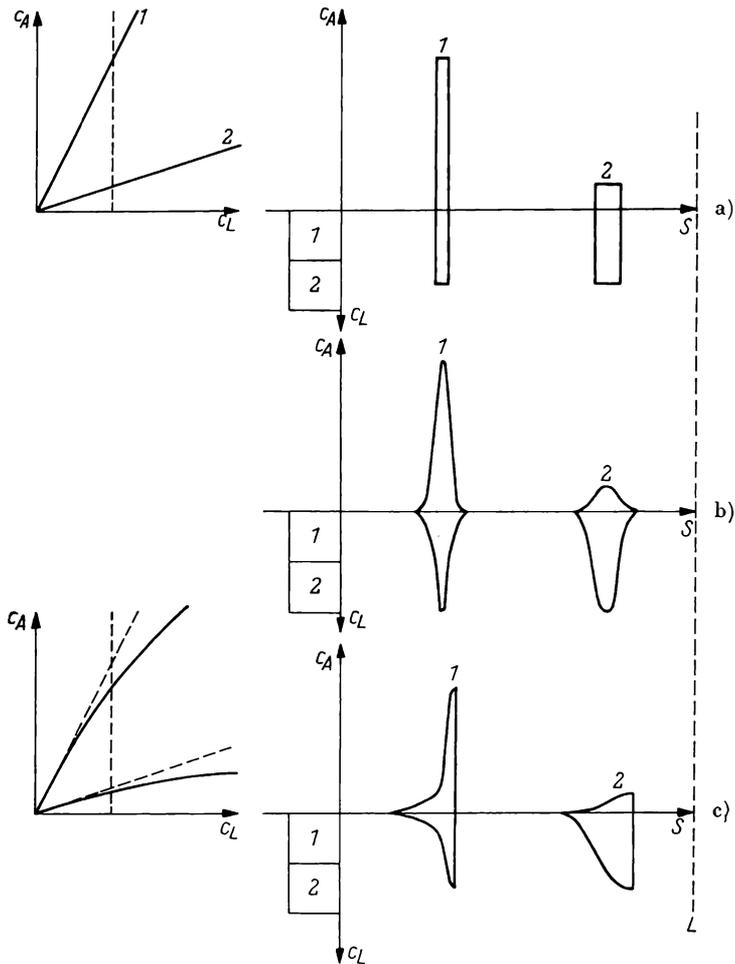


Bild G.35. Form chromatographischer Zonen und ihr Zusammenhang mit der Adsorptionsisotherme

$c_A$  Konzentration auf dem Adsorbens,  $c_L$  Konzentration in der Lösung,  $s$  Laufstrecke,  $L$  Ort der Lösungsmittelfront

(entnommen aus: A. J. P. Martin, *Endeavour* 6, 21 [1947])

## 4.6.3. Methoden der chromatographischen Analyse

1. *Frontanalyse.* Die zu chromatographierende Lösung mit den Komponenten A, B und C wird ständig dem oberen Ende der Säule zugeführt. Die Verteilungskoeffizienten sind  $K_A > K_B > K_C$  (Man entsinne sich der Definition der Verteilungskoeffizienten bei der Chromatographie, Kap. G.I.4.6.). Die Komponenten brechen stufenweise umgekehrt zur Reihenfolge ihrer Verteilungskoeffizienten am unteren Säulenende durch (Bild G.36.a.). Diese Methode kann dazu dienen, die unbekannte Zahl der Komponente  $n$  eines Gemisches zu ermitteln. Trennungen sind mit dieser Methode nicht zu erreichen.

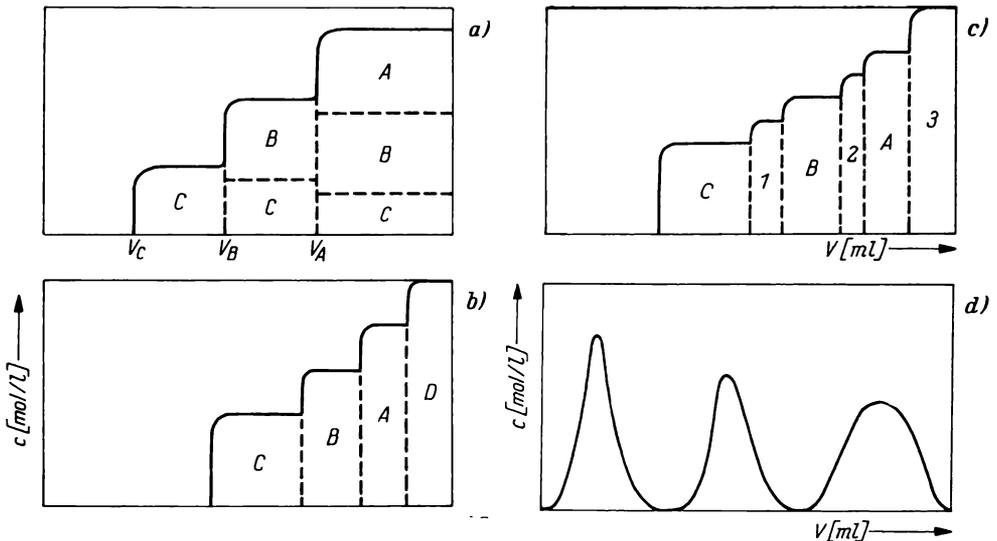


Bild G.36. Methoden der chromatographischen Analyse

2. *Verdrängungsanalyse.* Die mit den Verbindungen A, B und C beladene Säule wird mit einem Stoff D gewaschen, für dessen Verteilungskoeffizienten  $K_D > K_A > K_B > K_C$  gilt und der dadurch die anderen drei Verbindungen von der Säule verdrängt (Bild G.36.b.).

Da die Zonen direkt aufeinander folgen, ist auch hier keine wirksame Trennung möglich. Sie kann jedoch erreicht werden, wenn man zuerst mit einem Stoff 1 mit  $K_C < K_1 < K_B$ , dann mit einem Stoff 2 mit  $K_B < K_2 < K_A$  und schließlich mit einem Stoff 3 mit  $K_3 > K_A$  eluiert. Es ergäbe sich die Elutionskurve in Bild G.36.c.

Dieses Verfahren ist nur anwendbar, wenn die Verbindungen 1, 2 und 3 entweder leicht aus den Eluat zu entfernen sind oder bei den weiteren Arbeiten nicht stören.

3. *Elutionsanalyse.* In der Elutionsanalyse werden die adsorbierten Verbindungen mit einem Überschuss eines Lösungsmittels mit kleinerem Verteilungskoeffizienten als die Adsorbate ausgewaschen. Diese erscheinen als getrennte Zonen im Eluat (Bild G.36.d.).

## 4.6.4. Geräte und Anwendungen

1. *Säulenchromatographie*. Das Herzstück der chromatographischen Apparatur ist die Säule, im einfachsten Fall ein an einem Ende mit einer Fritte und einem Hahn versehenes Glasrohr. Es wird mit dem Adsorbens gefüllt und die Lösung mit den zu trennenden Komponenten auf die Säule gegeben. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit dem Hahn reguliert. Nachdem die Lösung adsorbiert ist, wird das Chromatogramm „entwickelt“, d. h., durch Waschen mit reinem Lösungsmittel werden die Zonen voneinander getrennt und dem Entnahmeende zugeführt, wo sie als „Eluat“ in einzelnen Fraktionen aufgefangen werden können.

Sind zwei Stoffe mit sehr unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten zu trennen, ist es empfehlenswert, die Gegenstromsäule zu verwenden. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, daß der fest adsorbierte Stoff erst eine kleine Strecke gewandert ist, wenn der leicht adsorbierte die Säule bereits verlassen hat. Wird nun das Lösungsmittel in umgekehrter Richtung hindurchgegeben, so braucht der fester adsorbierte Stoff nicht die gesamte Säule zu durchlaufen. Man erhält eine konzentriertere Lösung und spart Zeit. Gegenstromsäulen sind in den verschiedensten Formen konstruiert worden (Bild G.37.).

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß manchmal bei konstanten Temperaturen gearbeitet werden. Zu diesem Zweck werden die Säulen mit Temperiermänteln versehen.

Zur Trennung komplexer Gemische ist höherer apparativer Aufwand nötig. Dann werden u. a. automatische Aufgabevorrichtungen für das Lösungsmittel und automatische Fraktionssammler verwendet.

Hauptanwendungsgebiete der Säulenchromatographie ist die präparative Trennung chemisch ähnlicher Verbindungen. So konnten z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin, die sich nur durch die Lage einer Doppelbindung unterscheiden, voneinander getrennt werden. Ein interessantes Beispiel aus der anorganischen Chemie ist die Trennung der optischen Isomeren des Tri-äthylen-diamin-chrom(III)-chlorids an Säulen mit einer Füllung von D- oder L-Quarz.

Sehr wirkungsvoll kann die Säulenchromatographie angewendet werden, um hochverdünnte Lösungen zu konzentrieren. Dieses Verfahren beruht darauf, daß für die Adsorption von Spuren geringe Mengen Adsorbens genügen, die nach Beladung mit dem anzureichernden Stoff mit relativ kleinen Lösungsmittelvolumen wieder zu eluieren sind. Dasselbe Verfahren kann auch dazu dienen, Spurenverunreinigungen, z. B. aus einem Lösungsmittel, zu entfernen. Um die chemische Einheitlichkeit einer Substanz nachzuweisen, kann sie an Säulen mit verschiedenen Füllungen chromatographiert werden. Wird immer nur eine Zone ausgebildet, ist die Einheitlichkeit der Substanz sehr wahrscheinlich gemacht.

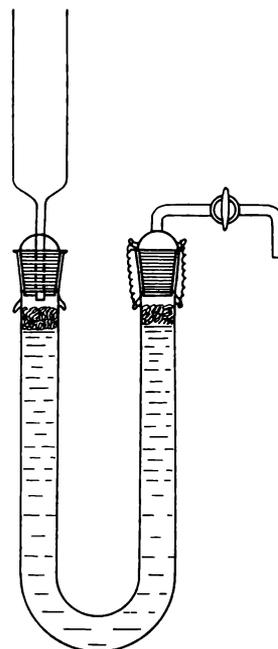


Bild G.37.  
Chromatographische Säule  
für Gegenstrombetrieb

2. *Gaschromatographie*. Kompliziertere apparative Anforderungen stellt die Gaschromatographie. Das ist vor allem durch den Detektor bedingt, der die Aufgabe hat, die Konzentrationen der die Säule verlassenden Fraktionen zu messen und aufzuzeichnen. Es gibt eine ganze Reihe nach verschiedenen physikalischen Prinzipien arbeitende Detektoren. Meist werden die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Gase ausgenutzt, ferner die Dichten, die bei Verbrennung auftretende Ionisation des Gases, die Dielektrizitätskonstanten und eventuelle Radioaktivität. Das Funktionsschema eines Gaschromatographen zeigt Bild G.38.

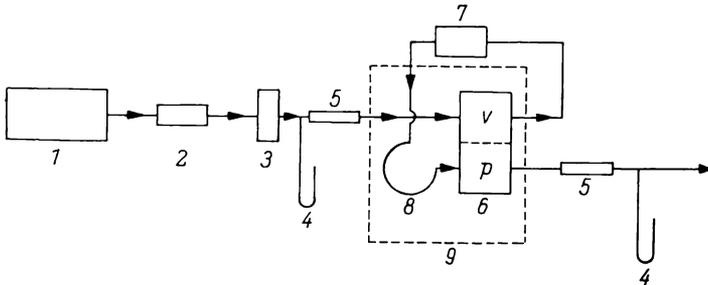


Bild G.38. Blockschema eines Gaschromatographen

1 Trägergasreservoir, 2 Druckregulierung, 3 Überdruckventil, 4 Manometer, 5 Strömungsmesser, 6 Detektor, *v* Vergleichs-, *p* Probeseite, 7 Probeeingabe, 8 gaschromatographische Säule, 9 Thermostat

Die Gaschromatographie wird überwiegend für die analytische Trennung von Gemischen flüchtiger Komponenten und deren Identifizierung verwendet. In diesem Bereich bewies diese Methode eine bisher von kaum einem anderen Verfahren erreichte Selektivität und Empfindlichkeit. So wurden z. B. Erdölfractionen mit mehr als 20 Komponenten vollständig aufgetrennt.

Der Anwendungsbereich der Methode wird erweitert durch die Hochtemperaturgaschromatographie, die es ermöglicht, komplexe Gemische von Komponenten mit großen Siedepunktsdifferenzen zu trennen.

Auch in der anorganischen Chemie wird die Gaschromatographie angewandt, z. B. für die Trennung verschiedener flüchtiger Chloride und Metallacetylacetonate.

Sind die Retentionsvolumina bzw. die Retentionszeiten einiger Stoffe bekannt, können diese gaschromatographisch identifiziert werden (qualitative Analyse).

Für einige homologe Reihen organischer Verbindungen, wie z. B. Paraffine, Alkohole, Ester usw., wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus des Retentionsvolumens und der Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in den Molekeln gefunden, was ebenfalls eine qualitative Analyse innerhalb jeder dieser Reihen ermöglicht.

Genaue quantitative Bestimmungen lassen sich durchführen, wenn Eichkurven (Menge der aufgegebenen Substanz gegen Fläche unter der Elutionskurve) aufgestellt werden.

Gaschromatographische Analysen lassen sich relativ einfach automatisieren und können so zur Produktionsüberwachung, Steuerung und Regelung in der chemischen Großindustrie eingesetzt werden.

Die Gaschromatographie ist auch dazu geeignet, wichtige theoretische Informationen zu gewinnen, wie z. B. Adsorptionskoeffizienten, Adsorptionenthalpien, Verhalten von Feststoffkatalysatoren usw.

Eine wichtige Entwicklung geht dahin, die zu trennenden Gasmengen zu vergrößern. Das Ziel ist die präparative Gaschromatographie, die es ermöglicht, größere Mengen eines reinen, flüchtigen Stoffes aus einem komplexen Gemisch einander ähnlicher Verbindungen zu isolieren. Damit nähert sich die Gaschromatographie der fraktionierten Destillation.

3. *Papierchromatographie*. Eine besondere Form chromatographischer Methoden ist die Papierchromatographie. Sie ist apparativ einfach und für analytische Zwecke außerordentlich leistungsfähig, was zu ihrer allgemeinen Anwendung in fast jedem chemischen Laboratorium geführt hat. Zur Anfertigung eines Papierchromatogramms werden kleine Mengen Lösung (1 bis 3  $\mu\text{l}$ ) des zu untersuchenden Substanzgemisches rund 5 cm über das Ende eines Streifens Chromatographiepapier aufgetragen, der dann mit diesem Ende in ein spezielles Laufmittel getaucht wird. Je nach der angewandten Methode strömt dabei das Laufmittel von oben nach unten oder in umgekehrter Richtung (absteigende bzw. aufsteigende Papierchromatographie). Die Laufzeiten betragen im allgemeinen zwischen 8 und 20 Stunden. Das Papier kann auch waagrecht liegen, was in der Rundfilterchromatographie verwendet wird, wobei Substanzlösung und Laufmittel im Zentrum des Filters zugeführt werden. Die chromatographischen Zonen wandern als konzentrische Ringe. Laufmittel und Papier müssen sich in einer Atmosphäre gesättigten Lösungsmitteldampfes befinden, was durch Verwendung geschlossener, gläserner Chromatographietröge erreicht wird. Sollen papierchromatographisch  $R_f$ -Werte bestimmt werden, ist auf gute Temperaturkonstanz zu achten. Die sich auf dem Papier ausbildenden Flecke oder Ringe werden durch Besprühen mit geeigneten Chemikalien sichtbar gemacht. Dieser Prozeß heißt in der Papierchromatographie „Entwicklung“. In der quantitativen Papierchromatographie werden die Flecke planimetriert, direkt photometriert oder ausgeschnitten, die Substanzen extrahiert und die Lösungen nach geeigneten Farbreaktionen photometriert.

Die Papierchromatographie ist eine mikroanalytische Methode, die hervorragend geeignet ist, komplexe Gemische in ihre Komponenten zu trennen. Flecke unbekannter Verbindungen werden durch Vergleich mit denen bekannter Verbindungen auf einem Teststreifen desselben Chromatogrammbogens identifiziert. So können z. B. Gruppen anorganischer Ionen schnell und einfach analysiert werden.

Gehört die unbekannte Verbindung einer homologen Reihe an (Fettsäuren, Aminosäuren, Polyphosphate, Polythionate usw.), so können unbekannte Glieder durch Vergleich der experimentellen mit den berechneten  $R_f$ -Werten identifiziert werden.

Eine neuere Entwicklung ist die Dünnschichtchromatographie. Hier werden als stationäre Phase auf Glasplatten aufgezogene dünne Kieselgurschichten oder auch solche aus Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Zellulose u. a. m. verwendet. Diese neue Methode verbindet die Vorteile kurzer Laufzeiten (einige Minuten bis zwei Stunden) mit oft erstaunlichen Trenneffekten.

## 4.7. Austausch

### 4.7.1. Ionenaustausch

Im Unterschied zur Adsorption ist der Ionenaustausch eine chemische Reaktion. Eines der reagierenden Ionen ist ein unlöslicher Polyelektrolyt und bildet die stationäre Phase.

Ein Anionenaustausch läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Für den Kationenaustausch gilt entsprechend:



Die Umrandung soll die am Austauscher fixierten Ionen kennzeichnen.

Die für die Gleichgewichtslage bestimmende Größe ist, wie allgemein bei chemischen Reaktionen, die freie Energie  $\Delta F$ , die mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (3) zusammenhängt.

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (3)$$

Tritt im Austauschergerüst an die Stelle des Ions  $M^+$  mit dem Volumen  $v_M$  das Ion  $N^+$  mit dem Volumen  $v_N$ , wobei  $v_M$  und  $v_N$  die Volumina der hydratisierten Ionen sind, so quillt oder schrumpft der Austauscher, wobei der Quellungsdruck  $\pi$  ausgeübt wird. Der Ausdruck  $\pi(v_M - v_N)$  ist die freie Energie des Austauschprozesses. Damit ergibt sich:

$$RT \ln K = -\pi(v_M - v_N) \quad (4)$$

Für  $K$  wird  $K_c$  eingeführt:

$$K = K_c \cdot \frac{\gamma'_N}{\gamma'_M} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_N} \quad (5)$$

$\gamma'_M$ ,  $\gamma'_N$  sind die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Ionen am Austauscher,  $\gamma_M$  und  $\gamma_N$  die in der Lösung. Aus Gleichung (4) und Gleichung (5) folgt:

$$\ln K_c = \frac{\pi}{RT} (v_M - v_N) + \ln \frac{\gamma_N}{\gamma_M} - \ln \frac{\gamma'_N}{\gamma'_M} \quad (6)$$

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Quellungsdruck  $\pi$  (abhängig vom Vernetzungsgrad des Austauschers), von der Volumendifferenz der konkurrierenden, hydratisierten Ionen und von den elektrostatischen Wechselwirkungen in der Lösung und im Austauscher wieder. Die Größen  $\pi$  und  $(v_M - v_N)$  können durch Messung des Quelldrucks und des Quellvolumens, die Aktivitätskoeffizienten auf Grund halbempirischer Ansätze berechnet werden.

Die Beziehung zwischen der Konzentration des adsorbierten Ions im Austauscher und in der Lösung kann mit guter Näherung durch einen der LANGMUIRSCHEN Adsorptionsisotherme ähnlichen Ausdruck wiedergegeben werden:

$$n' = n_\infty \frac{b_1 a_M}{(1 + b_1) a_M + b_2 a_N} \quad (7)$$

$n'$  ist die von der Austauschereinheitsmenge adsorbierte Menge des Ions  $M^+$  in mol/g,  $n_\infty$  ist die totale Austauschkapazität,  $a$  sind die Aktivitäten in der Lösung und  $b_1$  und  $b_2$  Konstanten.

#### 4.7.1.1. Das Adsorbens

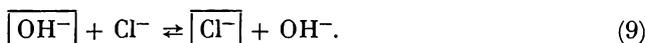
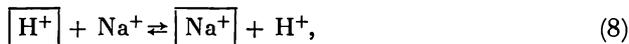
Anorganische Kationenaustauscher sind die Zeolithe (natürlich vorkommend) und Permutite (künstlich), beides Alkalialumosilicate. Diese Austauscher finden nur noch für spezielle Anwendungen Interesse.

Die heute im Laboratorium verwendeten Austauscher sind fast ausschließlich hochpolymere organische Harze mit ionenaustauschenden Gruppen. Das Harzgerüst wird meist durch Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol hergestellt. Je größer der Anteil an Divinylbenzol ist, desto höher ist der Vernetzungsgrad des resultierenden Harzes und desto geringer wird dessen Löslichkeit, Porosität und Quellfähigkeit.

Kationenaustauscher werden z. B. durch Sulfonierung von Polystyrolharzen hergestellt, wobei stark saure Polysulfonsäuren entstehen. Die Einführung von  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen in die Benzolkerne (Chlormethylierung) und nachfolgende Umsetzung der Chlormethylgruppen mit Di- oder Trimethylamin führt zu stark basischen Anionenaustauschern mit  $-\overset{(+)}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$  bzw.  $-\overset{(+)}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen.

Darüber hinaus gibt es einige andere funktionelle, ionenaustauschende Gruppen, z. B. für Kationenaustausch:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  und für den Anionenaustausch:  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ .

Die Austauschergleichgewichte der schwach sauren bzw. schwach basischen Ionenaustauscher sind pH-abhängig, was durch folgende Gleichungen verständlich wird:



Die totale Austauschkapazität ist die Gesamtmenge austauschfähiger Gruppen eines Ionenaustauschers in mval/g Trockenmasse. Sie kann bestimmt werden, indem der Austauscher in der Natriumform mehrmals mit 3  $n$  starker Säure behandelt wird, bis alle austauschfähigen Gruppen in die Wasserstoffform überführt sind. Danach wird neutral gewaschen, der Austauscher mit konzentrierter NaCl-Lösung erschöpfend eluiert und das Eluat titriert.

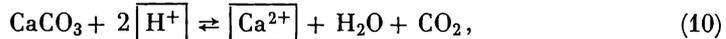
Für analytische Arbeiten kann die totale Austauschkapazität nicht nutzbar gemacht werden, da quantitativer Austausch von z. B.  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen  $\text{H}^+$ -Ionen nur so lange stattfindet, wie noch ein reichlicher Überschuß an  $\text{H}^+$ -Ionen am Austauscher existiert. Darum wurde der Begriff „Nutzkapazität“ eingeführt. Sie beträgt 60 bis 75% der totalen Kapazität und kann als diejenige Ionenmenge bestimmt werden, die bei festgelegter Strömungsgeschwindigkeit bis zum Durchbruch des betreffenden Ions vom Austauscher adsorbiert wird. Nach dem oben Gesagten ist verständlich, daß schwach saure Kationenaustauscher ihre größte nutzbare Austauschkapazität im alkalischen und schwach basische Anionenaustauscher im sauren Medium haben. Stark saure bzw. stark basische Austauscher arbeiten weitgehend pH-unabhängig.

#### 4.7.1.2. Anwendungen

Nach der Anwendungsmethodik ist der diskontinuierliche und der kontinuierliche Ionenaustausch zu unterscheiden.

In der diskontinuierlichen Technik wird das Austauschharz in die Lösung der umzutauschenden Ionen eingetragen, Gleichgewichtseinstellung abgewartet und abfiltriert. Diese Operation muß entsprechend oft wiederholt werden, wenn der quantitative Austausch einer Ionensorte angestrebt wird. Der diskontinuierliche Austausch wird relativ selten angewandt. Nur in zwei Fällen hat er größere Bedeutung erlangt:

1. Regenerieren einer Säulenfüllung, wenn sich das Harz dabei stark ausdehnt oder Gas entwickelt,
2. Auflösen schwerlöslicher Niederschläge durch Ionenaustauscher. Diese Methode ermöglicht, schwerlösliche Niederschläge aufzulösen, ohne überschüssige Fremdionen in die Lösung einzubringen, z. B. nach folgenden Gleichungen:

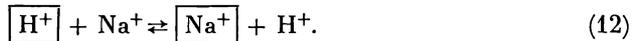


Es wurde vorgeschlagen, auf diese Weise freie Flußsäure aus Calciumfluorid herzustellen.

Zu analytischen und präparativen Arbeiten wird fast ausschließlich der kontinuierliche Austausch in der Säule angewendet. Bezüglich der Arbeitsmethoden gilt sinngemäß, was für die Säulenchromatographie in Kapitel 4.6. angeführt wurde. Auf einige für den Ionenaustausch spezifische Anwendungen soll noch kurz hingewiesen werden.

#### 4.7.1.2.1. Quantitativer Ionenumtausch

Der quantitative Ionenumtausch ist zu einer wichtigen analytischen Methode geworden, die gestattet, sonst nur schwierig zu bestimmende Ionen quantitativ zu erfassen, z. B. das  $\text{Na}^+$ -Ion:



Die zu analysierende Lösung wird über die Kationenaustauschersäule gegeben. Anschließend wird solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Eluat neutral abläuft. Das Gesamteluat wird alkalimetrisch titriert.

Mit stark basischen Anionenaustauschern in der OH-Form ist diese Bestimmung ebenfalls möglich und sogar vorteilhaft, wenn  $\text{Na}^+$  in einem Gemisch von Salzen und Säuren bestimmt werden soll:



#### 4.7.1.2.2. Entfernung störender Ionen

Durch Ionenaustausch können störende Ionen entfernt werden. Beispielsweise stört in der komplexometrischen Titration ein eventueller Mg- oder Cu-Gehalt im destillierten Wasser, besonders wenn Eriochrom T als Indikator verwendet wird. Diese Ionen lassen sich leicht an einem Kationenaustauscher in der Natriumform entfernen.

Nach dem gleichen Prinzip läßt sich Wasser deionisieren, indem eine Kationen- und Anionenaustauschersäule hintereinandergeschaltet werden. Neuerdings werden für diesen Zweck „mixed-bed“-Austauschersäulen angewendet, die ein

Gemenge von Kationen- und Anionenaustauscher im umgekehrten Mengenverhältnis ihrer Austauschkapazitäten enthalten. Zur Regenerierung müssen beide Harze getrennt werden, was auf Grund unterschiedlicher Dichte oder Partikelgröße möglich ist.

Die Meinung, daß durch Ionenaustauscher deionisiertes Wasser reiner sei als destilliertes, ist falsch, da Ionenaustauscher viele nichtionogene Verunreinigungen passieren lassen und z. T. das Wasser zusätzlich dadurch verunreinigen, daß das Harzgerüst des Austauschers noch lange nach Betriebsbeginn organische Bestandteile abgibt. Die sehr niedrige elektrolytische Leitfähigkeit des deionisierten Wassers ist also kein exaktes Kriterium für seine Reinheit.

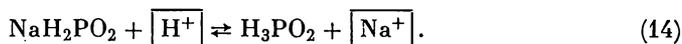
#### 4.7.1.2.3. Anreicherung einer Ionensorte

Soll ein in Spurenkonzentrationen vorhandenes Ion angereichert werden, so gibt man ein großes Volumen dieser Lösung über den Austauscher. Die adsorbierten Ionen lassen sich durch relativ geringe Mengen konzentrierter Elektrolytlösung wieder eluieren. So können hochverdünnte Lösungen ohne Anwendung von Wärmeenergie konzentriert werden.

In der lebenden Natur existiert eine Reihe von Ionenaustauschern, die nur für eine Ionensorte spezifisch sind. Sollte es gelingen, derartige Austauscher mit großer Kapazität künstlich herzustellen, wäre damit eine interessante Möglichkeit gegeben, seltene Metalle rationell aus dem Meerwasser zu gewinnen. Erste Arbeiten zur Herstellung selektiver Ionenaustauscher liegen vor.

#### 4.7.1.2.4. Präparative Anwendungen

Mit Hilfe von Ionenaustauschern lassen sich empfindliche Säuren und Basen auf schonende Weise aus ihren Salzen herstellen, z. B. die hypophosphorige Säure:

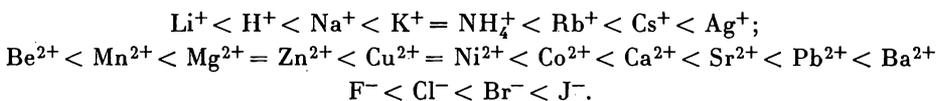


Analog lassen sich Kationen eines Salzes gegen andere Kationen austauschen, was dort wertvoll ist, wo es keine quantitativen Fällungsreaktionen für das Kation gibt. Zum Beispiel läßt sich Kalium- in Natriumperoxodisulfat umwandeln.

#### 4.7.1.2.5. Trennung von Ionen

Ionen verschiedener Art lassen sich auf Grund unterschiedlicher Haftfestigkeiten oft durch Elutionsanalyse trennen. Da die Methodik dieses Verfahrens chromatographischen Trennungen entspricht, heißt es Ionenaustauschchromatographie.

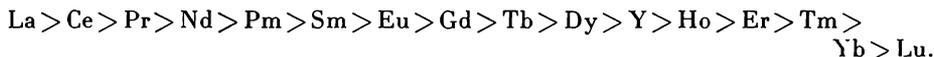
Zur Verwendung dieser Methode müssen die relativen Haftfestigkeiten der zu trennenden Ionen bekannt sein. Dafür gilt die allgemeine Regel, daß in einer Reihe von Ionen gleicher Ladung die Haftfestigkeit mit wachsendem effektivem Radius des Ions sinkt. Unter effektivem Radius ist der des hydratisierten Ions zu verstehen. Da sich die Radien der hydratisierten Ionen meist umgekehrt zueinander verhalten wie die der Ionen im Kristall, ergeben sich für die meisten Ionenaustauscher folgende Reihen steigender Haftfestigkeit:



Für Ionen verschiedener Ladung steigt die Haftfestigkeit mit der Ladung:



In einigen Fällen können ähnliche Haftfestigkeiten durch Komplexbildner stärker differenziert werden, so daß auch diese Ionen getrennt werden können. Diese Erkenntnis wurde bei der Trennung der seltenen Erden verwendet. Die Haftfestigkeiten der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden nehmen in folgender Reihe ab:



Auf der Austauschersäule wandert also Lanthan am langsamsten und Lutetium am schnellsten. Nach dem Ionenaustausch wurde mit einem Komplexbildner, Ammoniumcitrat, eluiert. Die Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe wächst mit abnehmendem Radius des nichthydratisierten Ions. Lutetium wurde also am schnellsten eluiert, wodurch sich die Wirksamkeit der Trennung vergrößerte.

Es ist zu beachten, daß nur solche Ionen in nennenswertem Ausmaß adsorbiert werden, die in die Poren des Harzgerüsts hineinpassen. Unter Ausnutzung dieser Tatsache ist eine Trennung niedermolekularer von hochpolymeren Ionen möglich: Jene werden quantitativ adsorbiert, diese passieren die Säule. In ähnlicher Weise lassen sich Unterschiede in den Adsorptionsgeschwindigkeiten ausnutzen.

#### 4.7.2. Ionen- und Molsiebe

Steigende Bedeutung gewinnen natürliche oder synthetische kristalline Alkalialumosilicate als Ionen- oder Molsiebe. Diese Verbindungen enthalten Kanäle, deren Radien je nach Struktur des Silicats verschieden, bei demselben Produkt aber weitgehend einheitlich sind.

Ionen- und Molsiebe werden verwendet, um Ionen bzw. Molekeln unterschiedlicher Abmessungen voneinander zu trennen. So tauscht synthetischer Faujasit Natrium-Ionen gegen Ammonium-Ionen, wobei diese in folgender Reihe und stark abnehmender Haftfestigkeit gebunden werden:  $\text{NH}_4^+$  >  $\text{NH}_3\text{CH}_3^+$  >  $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)^+$  >  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$  >  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$  >  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  >  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ .

Molsiebe werden durch Entgasen natürlicher oder synthetischer Zeolithe bei 350 bis 400 °C hergestellt. In die durch Wasserverlust entstehende Kanäle können z. B. iso-Paraffine eindringen, während n-Paraffine nicht adsorbiert werden. Andere Silicate nehmen kurz-kettige n-Paraffine, aber keine iso-Paraffine und Aromaten auf. Auch unterschiedliche Adsorptionsgeschwindigkeiten können zur Trennung ausgenutzt werden.

Die Aufnahmefähigkeit von Molsieben läßt sich durch vorhergehende Beladung mit Molekeln geeigneter Größe oder durch Ionenaustausch verändern.

#### 4.7.3. Elektronenaustauscher

Als Elektronenaustauscher werden hochpolymere, unlösliche Verbindungen mit reversibel elektronenaustauschenden Gruppen bezeichnet. Man unterscheidet zwei Arten: Redox-Ionenaustauscher und Redoxite.

Redox-Ionenaustauscher entstehen durch Adsorption von Ionen eines reversiblen Redoxsystems an einem normalen Ionenaustauscher. Zum Beispiel wurden Redox-Ionenaustauscher durch Beladung eines stark sauren Kationenaustauschers mit Fe(II)/Fe(III)-, Sn(II)/Sn(IV)-, Ce(III)/Ce(IV)-, Ti(III)/Ti(IV)- u. a. Ionen hergestellt.

Vorteilhafter, da meist stabiler, sind Redoxite. Sie enthalten elektronenaustauschende Gruppen, in das Harzgerüst einpolymerisiert. Als solche fungieren Hydrochinon, Methylenblau, Thiol-Gruppen u. a.

Elektronenaustauscher können mit Natriumdithionit in die reduzierte und mit Wasserstoffperoxid in die oxydierte Form überführt werden. In der reduzierten Form können sie dazu dienen, Sauerstoff, Peroxide und Halogene aus wäßrigen und anderen Lösungen zu entfernen. Ionen eines reversiblen Redoxsystems können quantitativ reduziert und anschließend oxidimetrisch titriert werden. Edle Schwermetalle (Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer) können aus Lösungen an Elektronenaustauschern abgeschieden werden. Jodfreie Jodwasserstoffsäure läßt sich gewinnen, indem eine Kaliumjodid-Lösung über einen stark sauren Kationenaustauscher und die resultierende Säure über einen Elektronen-Austauscher in der reduzierten Form gegeben wird. Stark basische, mit Jod beladene Anionenaustauscher können als unlösliches Jod verwendet werden. Es besteht die Möglichkeit, die durch Redoxite bewirkte Reduktion von Sauerstoff zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Herstellungsmethode für Wasserstoffperoxid auszubauen.

## **G.II. ELEKTROCHEMISCHE METHODEN IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE**

Die Entwicklung der instrumentellen Analyse ist durch die Anforderungen der modernen Forschung und Industrie bedingt. So ist z. B. die Tendenz zur Ausnutzung von Rohstoffvorkommen mit immer kleinerer Konzentration des zu gewinnenden Stoffes oder zur Rückgewinnung von Stoffen aus Abfallprodukten, in denen sie in sehr geringen Anteilen auftreten, zu verzeichnen.

Eine andere Feststellung ist die von der außerordentlich zunehmenden Wichtigkeit von Reinststoffen oder von zusammengesetzten Stoffen, bei denen es auf äußerst genaue Einhaltung der Konzentration der Bestandteile, oft geringster Beimengungen, ankommt.

Allgemein ist schließlich die wachsende Rationalisierung und Automatisierung der Produktion und der damit zusammenhängende schnelle Stofffluß. Dazu sind Analysenmethoden mit großer Empfindlichkeit, Genauigkeit und Schnelligkeit wichtig, die möglichst automatisierbar sind und am besten selbstregistrierend sein sollten.

Um die Jahrhundertwende reichte noch die Bestimmung von Zehntelprozenten und ein Zeitbedarf von Tagen, für die moderne Analyse wird oft eine Bestimmung von Tausendstel- oder Hunderttausendstelprozenten innerhalb von Minuten gefordert.

Die klassische Analyse kann selbst durch gründlichste Verfeinerung der Arbeitstechnik diese Leistungen nicht vollbringen. Ihr sind durch die Genauigkeit der Analysenwaage in der Gravimetrie und des Indikatorumschlags bei der Maßanalyse Grenzen gesetzt. Deshalb sind Methoden erforderlich, die aus dem Bereich der Physik in die Analytische Chemie übernommen wurden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Ausnutzung elektrischer und optischer Gesetzmäßigkeiten.

Ein anschaulicher Vergleich soll ihre prinzipiell größere Leistungsfähigkeit verdeutlichen:

Ein Grammatom ist eine „Handvoll“; ein Faraday aber könnte die gesamte Erdkugel auf ein Potential von 160 Millionen Volt aufladen.

### **G.1. Elektrogravimetrie**

Die Elektrogravimetrie ist das älteste elektrochemische Analysenverfahren. Der Name „Elektrogravimetrie“ gibt das Wesen dieser Methode richtiger wieder als der früher übliche Name „Elektrolyse“. Es handelt sich bei ihr um ein Bestimmungsverfahren, bei dem ein Überschuß von elektrischem Strom als

Reagens angewendet wird mit dem Ziel, das zu bestimmende Ion aus der Lösung in Form eines wäßbaren Niederschlags auszufällen. Die eigentliche Bestimmungsform des Verfahrens ist also die Gravimetrie.

In eine Elektrolytlösung werden zwei Elektroden getaucht, an die eine Gleichspannung angelegt wird. An beiden Elektroden können jetzt chemische Reaktionen ablaufen, Reduktionsvorgänge (Elektronenaufnahme) an der negativen Katode und Oxydationsvorgänge (Elektronenabgabe) an der positiven Anode.

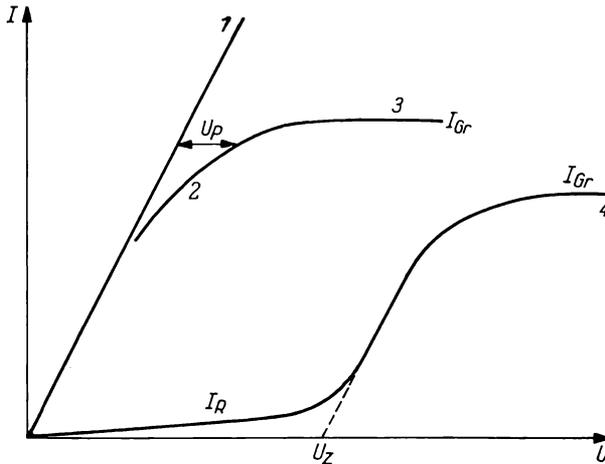


Bild G.39. Strom-Spannungskurven

$I$  Stromstärke,  $U$  Spannung,  $I_{Gr}$  Grenzstrom,  $I_R$  Reststrom,  $U_p$  Polarisationsspannung,  $U_z$  Zersetzungsspannung

Die Zahl der dabei an der Anode aufgenommenen Elektronen muß gleich der an der Katode abgegebenen sein. Der Umsatz der beiden Reaktionen ist nach den FARADAYschen Gesetzen der durch den Kreis geflossenen Strommenge proportional.

Für das Verständnis der Vorgänge muß die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Spannung, Stromstärke und Widerstand bei diesen Prozessen gestellt werden. Bei Leitern erster Art wird er durch das OHMSche Gesetz  $U = I \cdot R$  beschrieben. Wie sieht er bei Stromfluß durch Elektrolytlösungen aus?

Erörtern wir zunächst den Fall, daß zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in die wäßrige Lösung eines Salzes dieses Metalls (z. B. Ag-Elektroden in  $AgNO_3$ -Lösung) eintauchen und eine allmähliche steigende Spannung angelegt wird.

Die zur Abscheidung des Metalls an der Katode erforderliche Spannung  $\varepsilon_K$  ist nach der NERNSTschen Gleichung bei Raumtemperatur

$$\varepsilon_K = \varepsilon_{Me/Me^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{K_{Me^+}} + \eta_{Me} \quad (1)$$

( $\eta$  = Überspannung, s. a. C.III.4.5.3.), und für die Auflösung des Metalls an der Anode ergibt sich der Spannungswert  $\varepsilon_A$

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{Me/Me^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{A_{Me^+}} + \eta_{Me}. \quad (2)$$

Solange  $a_{K_{Me^+}} = a_{A_{Me^+}}$  sind  $\varepsilon_K$  und  $\varepsilon_A$  entgegengesetzt gleich und heben sich auf. In diesem idealen Grenzfall erfolgt ein Stromfluß bei beliebig kleinen angelegten Spannungen. Die aufzuwendende elektrische Arbeit besteht nur aus der Stromwärme im Leiterkreis (einschließlich Elektrolytlösung). Das OHMSche Gesetz gilt. Die Kurve Stromstärke gegen Spannung steigt linear (Bild G.39., Kurve 1).

Tatsächlich kommt es jedoch mit dem Ablauf der Elektrolyse in unmittelbarer Nähe der Elektroden zu Änderungen der  $Me^+$ -Konzentrationen, nämlich zu einer Abnahme an der Katode (Verbrauch nach:  $Me^+ + e^- \rightarrow Me$ ) und zu einer Zunahme an der Anode (Erzeugung nach:  $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ ).

Diese Abweichungen der Konzentrationen an den Elektroden lassen sich auch durch intensives Rühren bei Stromfluß nicht völlig unterdrücken. Sie sind naturgemäß um so stärker, je größer die Stromstärke ist und je kleiner die Elektroden sind. Die Folge ist, daß  $a_{K_{Me^+}} < a_{A_{Me^+}}$  und deshalb  $\varepsilon_A$  und  $\varepsilon_K$  unterschiedliche Werte bekommen.  $\varepsilon_A$  wird größer,  $\varepsilon_K$  kleiner. Ihre Potentialdifferenz ist der angelegten Spannung entgegengerichtet und wird deshalb Gegenpotential oder auch Konzentrationsüberspannung ( $U_P$ ) genannt. Das Gegenpotential muß von der angelegten Spannung überwunden werden. Galt zu Beginn der Elektrolyse das OHMSche Gesetz in der Formulierung  $R_Z = U_{K1}/I$  ( $R_Z =$  Widerstand der Zelle;  $I =$  Stromstärke;  $U_{K1} =$  Klemmenspannung), dann ist jetzt zu setzen:  $R_Z = \frac{U_{K1} - U_P}{I}$ .

Deshalb muß bei der Elektrogravimetrie die Klemmenspannung stärker wachsen als der Stromfluß durch die Lösung. Die Kurve (Bild G.39., Kurve 2) verläßt den Bereich der Linearität. Weil die Konzentrationspolarisation an den Elektroden um so stärker wird, je größer der Stromfluß ist, muß diese Abweichung mit wachsender Stromstärke immer ausgeprägter werden. Schließlich wird ein Grenzwert erreicht, wo trotz Rühren der Elektrolytlösung bei Erhöhung der Spannung die Stromstärke nicht mehr größer werden kann. Sie wird hier von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die Grenzschicht an der Elektrode begrenzt. Für diese Diffusionsgeschwindigkeit gilt das FICKSche Gesetz (s. auch C.I.8.). Sie ist bei konstanter Temperatur nur noch von der Konzentration abhängig. Deshalb verläuft die Strom-Spannungs-Kurve hier parallel zur Spannungsachse (Bild G.39., Kurve 3), die Stromstärke besitzt einen konstanten Wert, den wir mit Grenzstrom  $I_{G_r}$  bezeichnen. Seine Größe hängt von der Konzentration der Ionen in der Lösung ab, die entladen werden. Von diesen Zusammenhängen macht das polarographische Analysenverfahren Gebrauch.

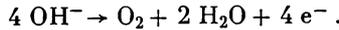
Der bisher betrachtete Fall, daß zwei Elektroden des gleichen Metalls in die Lösung eines Salzes dieses Metalls tauchen, findet nur bei der elektrolytischen Raffination von Metallen, nicht aber bei der elektrochemischen Analyse Anwendung. Für den Fall der Elektrogravimetrie soll ja eine vollständige Abscheidung der Ionen  $Me^+$  ablaufen, und deshalb darf keine Nachlieferung an der anderen Elektrode stattfinden. Da das Elektrodenmaterial mit der Lösung nicht reagieren soll, muß es gegen ihren Angriff resistent sein. Meist wird Platin verwendet.

Erörtern wir den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve bei der Elektrolyse, z. B. einer  $CuSO_4$ -Lösung zwischen Platinelektroden. Der Stromfluß kann erst erfolgen, wenn die Spannung groß genug ist, um an der Katode einen Reduktions-

prozeß und an der Anode gleichzeitig einen Oxydationsprozeß zu ermöglichen. An der Katode sollen die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu Cu reduziert werden. Sie überzieht sich dabei mit metallischem Cu und wird zu einer Kupferkatode. Für das Katodenpotential gilt:

$$\varepsilon_K = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} + \eta_{\text{Cu}}. \quad (3)$$

An der Anode wird  $\text{OH}^-$  zu  $\text{O}_2$  oxydiert gemäß:



Deshalb gilt für das Anodenpotential

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} + \eta_{\text{O}_2} \quad (4)$$

oder

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-} + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} + \eta_{\text{O}_2}, \quad (5)$$

aber wegen  $a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-14}$  auch

$$\varepsilon_A = \varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + 14 \cdot 0,059 - \text{pH} \cdot 0,059 + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} + \eta_{\text{O}_2}.$$

Da  $\varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0$  den Wert  $+0,402$  besitzt, ergibt sich schließlich:

$$\varepsilon_A = 1,23 - \text{pH} \cdot 0,059 + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} + \eta_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Das heißt, das Anodenpotential für diesen Vorgang wird um so größer, je saurer die Lösung ist. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve für diese Elektrolyse wird durch Kurve 4, Bild G.39., dargestellt. Ein nennenswerter Stromfluß beginnt erst oberhalb einer gewissen Mindestspannung, der Zersetzungsspannung  $U_Z$ . Ihr genauer Wert wird durch Extrapolation der Strom-Spannungs-Kurve auf die Spannungsachse erhalten. Oberhalb dieses Wertes ist die Platinanode zur Kupferelektrode geworden und die Platinanode zur Sauerstoffelektrode (analog der Wasserstoffelektrode). Das heißt, ab hier hat der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs an der Platinanode den Wert 1 atm erreicht. Sauerstoff perlt gegen den äußeren Druck der Atmosphäre aus der Lösung. Oberhalb der Zersetzungsspannung gleicht die Kurve 4 weitgehend den Kurven 2 und 3 der gleichen Abbildung. Der geringe Stromanstieg bei Spannungswerten unterhalb der Zersetzungsspannung, der sog. Reststrom  $I_R$ , kann folgendermaßen erklärt werden:

An der Anode kann  $\text{OH}^-$  bereits bei niederen Spannungen oxydiert werden, als sie für die Bedingung  $p_{\text{O}_2} = 1$  atm folgt. Der Sauerstoff entweicht dann nicht in Form von Gasblasen aus der Lösung, sondern muß von der Elektrode abdiffundieren. Das gleiche gilt für die Reduktion von  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  an der Katode, die bereits bei kleinen Katodenpotentialen in geringem Ausmaß erfolgen kann.

Tabelle G.4. zeigt experimentell ermittelte Zersetzungsspannungen  $U_Z$  für einige 1 N Salzlösungen in Volt.

Tabelle G.4.

	$U_Z$		$U_Z$
CdSO <sub>4</sub>	2,03 V	CdCl <sub>2</sub>	1,88 V
CoSO <sub>4</sub>	1,92 V	CoCl <sub>2</sub>	1,78 V
NiSO <sub>4</sub>	2,09 V	NiCl <sub>2</sub>	1,85 V

Stellt man experimentell bestimmten Zersetzungsspannungen Werte gegenüber, die sich nach dem Angeführten durch Berechnung erhalten lassen, dann bemerkt man eine Differenz (Tabelle G.5.).

Tabelle G.5.

	$U_Z \text{ exp}$	$U_Z \text{ ber}$	$\Delta U$
CdSO <sub>4</sub>	2,03	1,33	0,70
CoSO <sub>4</sub>	1,92	1,52	0,40
NiSO <sub>4</sub>	2,09	1,49	0,60

Sie wird durch die Überspannungen hervorgerufen, die bei der Realisierung der Katoden- und Anodenprozesse auftreten. Die Überspannung setzt sich aus einem anodischen und einem katodischen Anteil zusammen. Allgemein gilt, daß sie um so größer wird, je größer die Stromdichte (Stromstärke pro Größe der Elektrodenoberfläche) ist. Sie ist daher an einer platinieren Platinelektrode (große Oberfläche) kleiner als an einer blanken Platinelektrode. Außerdem ist sie stark vom Elektrodenmaterial abhängig. Andere Metallelektroden als Platin besitzen in der Regel größere Überspannungen. Bei ein und demselben Elektrodenmaterial treten sehr verschiedene Überspannungen auf, je nachdem, welcher Stoff an der Elektrode abgeschieden werden soll. Die katodische Abscheidung von Metallen besitzt im allgemeinen sehr geringe Überspannungen, für Cu<sup>2+</sup>/Cu bei geringen Stromdichten z. B. nur 0,001 Volt, die man vernachlässigen kann. Etwas höher liegen die Werte lediglich bei den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni).

Die katodische Wasserstoffentwicklung besitzt minimale Überspannung an Platin und ist an allen anderen Metallelektroden größer. Ein besonders großes  $\eta_{H_2}$  tritt an Quecksilberelektroden auf. Deshalb sind diese für die polarographische Analyse besonders geeignet. Erst wegen der Überspannung des Wasserstoffs wird die elektrolytische Abscheidung unedlerer Metalle, wie Cd, Zn usw., aus wäßriger oder gar saurer Lösung überhaupt möglich.

Die Differenzbeträge der Tabelle G.5. resultieren zum Hauptteil, da die Überspannungswerte der Metallabscheidung gering sind, aus der großen Überspannung der anodischen Sauerstoffentwicklung (0,4 bis 0,5 Volt). Auf die Ausnutzung der Überspannungseffekte bei den elektroanalytischen Analysenverfahren wird noch mehrfach eingegangen werden. Über die Ursachen der Überspannung informiere man sich im Teil C.III.

Aus der Zersetzungsspannung erhalten wir lediglich eine Aussage über den Beginn der elektrolytischen Abscheidung beim Vorliegen von 1 n Salzlösung. Da sich im Verlauf des Prozesses die Konzentrationen der Ionen, die an Katode und Anode abgeschieden werden, verringern, ändern sich dabei das Anoden- und Katodenpotential. Aus (3) folgt, daß mit fortlaufender Entladung der Kationen, da ihre Aktivität dabei kleiner wird, das Katodenpotential kleiner werden muß (sich in Richtung auf negative Werte verschiebt). Entsprechend kann man aus (5) erkennen, daß mit der Entladung von  $\text{OH}^-$  ( $a_{\text{OH}^-}$  wird kleiner) das Anodenpotential größer wird (sich in Richtung auf positive Werte verschiebt). Da die Zersetzungsspannung gegeben ist als

$$U_Z = \varepsilon_A - \varepsilon_K, \quad (7)$$

folgt, daß die Zersetzungsspannung während der Elektrolyse größer werden muß. Das Ausmaß der Änderung des Katodenpotentials während der Elektrolyse  $\Delta \varepsilon_K$  läßt sich aus (3) erhalten zu

$$\Delta \varepsilon_K = - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Anfang}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Ende}}}, \quad (8)$$

und für die Änderung des Anodenpotentials folgt aus (6)

$$\Delta \varepsilon_A = 0,059 \cdot \Delta \text{pH}, \quad (9)$$

da sich alle anderen Größen in (3) und in (6) bei der Differenzbildung als Konstanten aufheben.

Für die Änderung der Zersetzungsspannung  $U_Z$  ergibt sich aus (7), (8) und (9)

$$U_Z = 0,059 \left( \Delta \text{pH} + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Anfang}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{Ende}}} \right). \quad (10)$$

$\Delta \text{pH}$  während der Elektrolyse läßt sich aus dem Verbrauch an  $\text{OH}^-$ , der der Abscheidung von  $\text{Cu}^{2+}$  äquivalent ist, berechnen. Bei der elektrogravimetrischen Bestimmung geht es uns um die „vollständige“ Abscheidung der zu bestimmenden Ionenart. Eine wirklich vollständige Abscheidung ist natürlich nicht möglich, wie sich z. B. an Gleichung (10) sofort erkennen läßt. Denn würde  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  wirklich Null, dann hieße das, daß  $U_Z$  gegen Unendlich gehen würde. Eine unendlich große Spannung läßt sich nicht erzeugen, vor allem jedoch würde vorher elektrolytische Zersetzung des Lösungsmittels, im Falle des Wassers Wasserstoffentwicklung an der Katode, einsetzen. Für analytische Zwecke reicht meist eine 99,99%ige Abscheidung völlig aus. Der nicht erfaßte Rest bedeutet dann nur noch einen Fehler von 0,01%. Für diesen Fall würde sich gemäß (8) das Katodenpotential eines zweiwertigen Metalles  $\text{Me}^{2+}$  um  $-0,119$  Volt und das eines einwertigen Metalles  $\text{Me}^+$  um  $-0,238$  Volt verschieben. Diesen Bereich nennt man die Fällungszone. Voraussetzung für eine einwandfreie elektrogravimetrische Bestimmung ist, daß sich in dem durch die Fällungszone beschriebenen Spannungsintervall der Katode nicht das Katodenpotential einer anderen Kationenart befindet, die ebenfalls reduziert werden kann. Aus der vorläufig geschätzten Konzentration anderer Metallkationen in der Lösung kann man mit Hilfe ihrer Standardpotentiale ihre Fällungszonen berechnen. Eine elektrogravimetrische

Trennung ist möglich, wenn sich diese Fällungszonen nicht überschneiden oder auch nur berühren, ja sie sollten sogar einen Sicherheitsabstand von etwa 100 mV voneinander haben, um evtl. verfrüht auftretenden Einbau in das Gitter des zuerst abgeschiedenen Metalls zuverlässig zu vermeiden. Ist die Konzentration der edleren Kationenart extrem größer als die der unedleren, z. B. 99% Cu und 1% Cd, dann ist die Fällungszone der edleren Komponente sinnvoll zu verbreitern, wenn der unedlere Bestandteil ebenfalls mit hoher Genauigkeit bestimmt werden soll.

Bei ungünstiger Lage der Fällungszonen wird eine Trennung oft dadurch noch ermöglicht, daß man die Fällungszonen durch Zusatz eines Komplexbildners verschieben kann. Denn bei unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der Komplexe wird die Aktivität der freien Ionen der verschiedenen Kationenarten verschieden verringert, was eine ungleich starke Verschiebung der Fällungszonen nach negativeren Werten zur Folge hat.

Schließlich kann grundsätzlich auch immer eine Störung der Abscheidung durch katodische Wasserstoffentwicklung auftreten. Das Katodenpotential der  $H^+$ -Entladung darf sich also ebenfalls nicht innerhalb der Fällungszone des abzuscheidenden Metalls befinden. Für das Katodenpotential der Wasserstoffentwicklung gilt:

$$\varepsilon_{K_{H_2}} = \varepsilon_{H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H_3O^+} + \eta_{H_2} \quad (11)$$

oder

$$\varepsilon_{K_{H_2}} = -0,059 \cdot pH + \eta_{H_2}. \quad (12)$$

Man kann seine Lage leicht durch Änderung der Acidität verschieben. Allerdings ist einer starken Verschiebung in negative Bereiche (großes pH) dadurch eine Grenze gesetzt, daß dann die zu elektrolysierenden Kationen als unlösliche Hydroxide ausfallen. Zwar läßt sich die Hydroxidfällung durch Komplexbildung vermeiden, doch muß dann abgeschätzt werden (da die Komplexbildung die Aktivität der Metallkationen verringert und ihr Potential ebenfalls in negative Bereiche verschiebt), ob wirklich ein Gewinn erzielt werden kann. Die an vielen Metallen stark negative Überspannung des Wasserstoffs  $\eta_{H_2}$  wirkt sich in diesem Zusammenhang günstig aus und macht die elektrogravimetrische Bestimmung mancher Metalle überhaupt erst möglich, wie bereits erwähnt wurde. Schließlich muß man noch beachten, daß sich das Potential des Wasserstoffs während der Elektrolyse nach positiven Werten verschiebt. Denn äquivalent zur Abscheidung von Metall an der Katode und  $OH^-$  an der Anode steigt die Konzentration von  $H_3O^+$  in der Lösung. Das Wasserstoffpotential darf also nach beendeter Elektrolyse noch nicht die Fällungszone erreicht haben.

Manchmal können durch Verwendung sog. Depolarisatoren ebenfalls unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden. Oxydationsmittel sind katodisch und Reduktionsmittel anodisch depolarisierend wirksam. Als Beispiel für einen katodischen Depolarisator mag  $NO_3^-$  dienen, das die  $H_2$ -Entwicklung an der Katode unterdrücken kann. Die Sauerstoffentwicklung an der Anode kann z. B. durch einen Depolarisator wie Hydrazin vermieden werden.

Das Redoxpotential eines Depolarisators muß eher erreicht werden als das des Ions, dessen Entladung verhindert werden soll, aber später als das des Ions, dessen Abscheidung ablaufen soll (*warum?*).

Einfache Beispiele für Depolarisatorwirkungen sind:

Die Elektrolyse einer verdünnt salzsauren  $\text{PbCl}_2$ -Lösung liefert katodisch  $\text{Pb}$  und anodisch  $\text{Cl}_2$ . Die Oxydation  $2 \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$  erfolgt bei niedrigerem Potential (+1,36 Volt) als die Oxydation  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2 \text{e}^-$  (+1,46 Volt).  $\text{Cl}^-$  wirkt als anodischer Depolarisator.

Aus salpetersaurer Lösung von  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$  wird dagegen  $\text{Pb}^{2+}$  nicht katodisch, sondern nur anodisch als  $\text{PbO}_2$  abgeschieden.  $\text{NO}_3^-$  ist katodisch leichter reduzierbar als  $\text{Pb}^{2+}$  und wirkt hier als katodischer Depolarisator.

Die Elektrolyse einer  $\text{Cu}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung liefert einen besseren Kupferniederschlag als die einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Der Depolarisator  $\text{NO}_3^-$  unterdrückt die katodische  $\text{H}_2$ -Entwicklung, die einen schwammigen Kupferniederschlag zur Folge hat. Allerdings ist es zweckmäßig, der Lösung Harnstoff zuzusetzen, um das bei der Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zwischendurch entstehende  $\text{NO}_2$  zu zerstören, denn dessen Reduktionspotential liegt niedriger als das von Kupfer, weshalb es die Abscheidung von  $\text{Cu}$  erschweren kann.

Bei Anwesenheit von  $\text{Fe}$ -Ionen ist keine zuverlässige elektrogravimetrische Bestimmung von  $\text{Cu}^{2+}$  möglich. Das kann man ebenfalls mit einer Depolarisatorwirkung erklären. An der Anode erfolgt Oxydation zu  $\text{Fe}^{3+}$ , an der Katode Reduktion zu  $\text{Fe}^{2+}$ , und zwar leichter als die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}$ . Wird in salzsaure Lösung unter Verwendung von Platinelektroden elektrolysiert, dann muß man wegen der anodischen  $\text{Cl}_2$ -Bildung einen Angriff auf das Platin befürchten. Zusatz des Depolarisators Hydrazin verhindert die  $\text{Cl}_2$ -Entstehung. Anodische Störreaktionen können auch durch Verwendung einer Anode verhindert werden, die weniger edel als Platin ist und deshalb vor Einsetzen der unerwünschten Oxydation selbst Ionen in Lösung sendet. Diese Ionen müssen dann allerdings sofort ausgefällt werden, damit sie nicht die katodische Abscheidung verfälschen. Man erreicht das z. B. bei Verwendung einer Silberelektrode und Zusatz von  $\text{Cl}^-$  in die Elektrolytlösung. Dann läuft an der Anode einzig der Oxydationsprozeß  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$  ab, und es bildet sich ein schwerlöslicher Niederschlag von  $\text{AgCl}$ . Der Lösung müssen mehr  $\text{Cl}^-$ -Ionen zugesetzt werden, als der katodischen Abscheidung des zu bestimmenden Metalls äquivalent sind.

Zur Durchführung elektrolytischer Abscheidungen kann folgende einfache Schaltung verwendet werden:

Aus einer Gleichstromquelle kann über einen regelbaren Widerstand ( $R$ ) und ein Amperemeter ( $A$ ) eine veränderbare Gleichstromspannung an die Elektroden gelegt werden, die dort durch ein Voltmeter ( $V$ ) kontrolliert wird (Bild G.40.). Damit bei Trennungen keine Fehler auftreten, ist darauf zu achten, daß

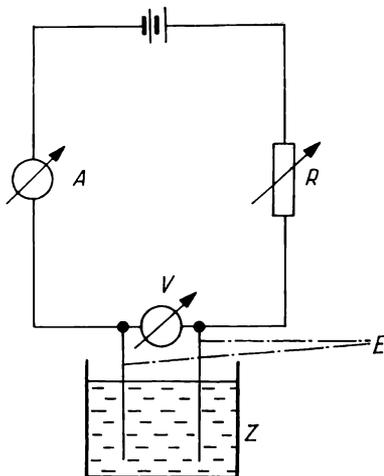


Bild G.40. Schaltung zur Elektrogravimetrie bei konstanter Stromstärke

$A$  Amperemeter,  $R$  regelbarer Widerstand,  $V$  Voltmeter,  $E$  Elektroden,  $Z$  Elektrolysezelle

die hier ablesbare Klemmspannung nicht den zulässigen Wert überschreitet. Gegen Ende der Abscheidung steigt die Klemmspannung wegen der sprunghaft steigenden Polarisationspotenziale steil an.

Wird diese Art der Elektrolyse unter heftigem Rühren und Erwärmen ausgeführt, dann spricht man von einer „Schnellektrolyse“. Hier sind größere Stromdichten und damit kleinere Elektrolysezeiten erreichbar (*warum?*).

Sicherer führt man saubere elektrogravimetrische Trennungen allerdings aus, wenn man eine Anordnung verwendet, die automatisch verhindert, daß das Katodenpotential bestimmte Werte überschreitet. Man benutzt deshalb eine Schaltung mit kontrolliertem Katodenpotential. Das Katodenpotential wird hierbei durch eine am elektrolytischen Prozeß nicht teilnehmende Bezugselektrode (z. B. Kalomelektrode) gemessen und durch eine potentiostatische Schaltung der Anordnung konstant gehalten. Die Stromstärke sinkt dabei von einem anfänglichen Maximalwert gegen Ende der Elektrolyse auf Null ab.

Mit einfacheren Mitteln kann ein ähnlicher Vorteil manchmal bei der sog. „inneren Elektrolyse“ erzielt werden. Sie arbeitet nach dem Prinzip der Zementation eines edleren Metalls aus seiner Lösung durch Zugabe eines unedleren. Der Unterschied ist nur, daß durch Trennung des Anoden- und Katodenraumes über ein Diaphragma (Prinzip des bekannten DANIELL-Elements) bei der „inneren Elektrolyse“ fest haftende Niederschläge gewonnen werden. Geschickte Wahl des unedleren Metalls ermöglicht die Einstellung ganz bestimmter Potentialdifferenzen zur Katode. Es können jedoch nur verhältnismäßig kleine Substanzmengen in erträglichen Zeiten bestimmt werden. Der große Vorteil der inneren Elektrolyse besteht auch darin, daß an der Anode nur Metall in Lösung geht und dort keine anderen Prozesse ablaufen, die irgendwie stören können, z. B.  $\text{Cl}_2$ -Entwicklung oder  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ . Im nachfolgenden sei die Ausführung einer elektrogravimetrischen Bestimmung als Beispiel beschrieben: Trennung  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ .

Die Spannung eines Bleiakkumulators (2,05 Volt) reicht zur quantitativen Abscheidung des Kupfers aus ( $\epsilon_Z$  von  $\text{CuSO}_4$  1,49 Volt, man berechne, wie weit sich die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionenkonzentration auf diese Weise herabsetzen läßt!), nicht aber zur Abscheidung von  $\text{Cd}^{2+}$ .

Eine gereinigte und gewogene Platindrahtnetzkatode und eine Platindrahtanode werden in die Lösung der Sulfate getaucht. Die Anode ist im Zentrum des Drahtnetzzyinders anzuordnen, der seinerseits mit 1 cm des oberen Randes aus der Lösung herausragen soll. Die Beendigung der Cu-Abscheidung wird daran erkannt, daß die Stromstärke auf einen geringeren Restwert absinkt (*warum?*). Man kann die Beendigung der Abscheidung kontrollieren, indem man etwas destilliertes Wasser nachfüllt. Dann gelangt ein Teil des noch blank gebliebenen oberen Randes des Platinzylinders unter die Lösung. Wenn sich hier nach einiger Zeit kein roter Beschlag (Cu) erkennen läßt, kann man das Elektrolysiergefäß (Becherglas) vorsichtig nach unten entfernen. Dann wird ein Becherglas mit destilliertem Wasser so untergesetzt, daß die Elektroden vollständig eintauchen. Nach einigen Minuten kann es entfernt werden. Erst jetzt darf die Elektrodenpotenziale ausgeschaltet werden (*warum?*).

Die Elektroden werden zur Entfernung des Wassers in Aceton getaucht und die Katode anschließend durch Schwenken an der Luft oder wenige Minuten im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die abschließende Wägung ergibt aus der Massenzunahme die Menge des Kupfers. Anschließend wird die Anode und die

verkupferte Katode (blankes Pt würde sich mit manchen Metallen wie z. B. Cd, Hg, Sn, Zn, Bi leicht legieren und sich nur schwer wieder reinigen lassen) wieder in die zu elektrolysierende Lösung getaucht. Als Spannungsquelle werden zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren verwendet, und die Stromstärke wird durch einen regulierbaren Widerstand auf 0,5 A eingestellt. (*Auf welchen Wert muß die Klemmenspannung ansteigen, wenn Cd quantitativ abgeschieden ist? Wodurch wird das Erreichen dieser Spannung in wäßriger Lösung möglich?*).

Das Ende der Elektrolyse prüft man, indem man wenige Tropfen der Lösung entnimmt und mit  $S^{2-}$  die Probe auf  $Cd^{2+}$  ausführt. Tritt keine Gelbfärbung auf, dann kann das Elektrolyisiergefäß (*was enthält es nach Beendigung der Elektrolyse?*) durch das Becherglas mit dem vorhin bereits benutzten destillierten Wasser (*warum nicht frisches?*) ersetzt werden. Nach 15 Minuten kann wie beim Kupfer Waschen mit Aceton, Trocknen und Wägen angeschlossen werden.

Die Trennung Cu/Zn kann ganz analog erfolgen.

Bei der Elektroanalyse eines Messings z. B. ist es möglich, das in geringen Mengen enthaltene Pb anodisch als  $PbO_2$  gleichzeitig mit der katodischen Kupferfällung zu erhalten. Weitere Beispiele können aus der Literatur entnommen werden.

Zur experimentellen Untermauerung der theoretischen Ausführungen werden folgende Versuche empfohlen:

1. Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurve bei der Elektrolyse einer  $CuSO_4$ -Lösung zwischen Kupferelektroden,
  - a. in der Kälte,
  - b. in der Kälte unter Rühren,
  - c. bei 60 °C.
2. Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven bei der Elektrolyse einer sauren und einer alkalischen wäßrigen Lösung zwischen Platinelektroden.

## G.2. Die Coulometrie

### 2.1. Grundlagen

Die coulometrische Analyse besitzt viele Ähnlichkeiten mit der elektrogravimetrischen Analyse. Der grundlegende Unterschied ist jedoch folgender:

Bei der Elektrogravimetrie dient der elektrische Strom als Fällungsreagens wie in der klassischen Gravimetrie andere Reagenzien und wird deshalb im Überschuß angewendet. Die eigentliche Bestimmung erfolgt gravimetrisch, also mit der Waage.

Demgegenüber wird der elektrische Strom bei der Coulometrie wie das Reagens in der Maßanalyse in äquivalenter Menge verwandt. Hier liefert die verbrauchte Strommenge wie dort das Volumen Maßlösung das Maß für die bei der Umsetzung zu ermittelnde Stoffmenge.

Zugrunde liegen dabei die FARADAYSchen Gesetze, so daß man die Coulometrie als eine Umkehrung der von FARADAY begründeten Methode, Elektrizitätsmengen mit chemischen Coulometern zu messen, ansehen kann.

Die Beziehung zwischen der Stoffmenge und Elektrizitätsmenge ist:

$$G = \frac{M \cdot Q}{96490 \cdot n} \quad (1)$$

$G$  = Stoffmenge in Gramm,

$M$  = Mol- bzw. Atommasse des umgesetzten Stoffes,

$Q$  = gemessene Elektrizitätsmenge in Coulomb,

$n$  = Zahl der Elektronen, die pro Teilchen an der Elektrode umgesetzt werden.

Voraussetzungen für diese quantitative Anwendung der FARADAYSchen Gesetze sind:

1. die Reduktion oder Oxydation der zu analysierenden Substanz muß bis zu einer genau definierten Oxydationsstufe führen;
2. der Prozeß muß mit 100% Stromausbeute ablaufen;
3. er muß dieser Bedingung bis zu der von der Analysengenauigkeit geforderten unteren Grenze der Konzentration genügen.

Mögliche Nebenreaktionen, die das Ergebnis verfälschen könnten, sind:

- a. die Oxydation und die Reduktion des Lösungsmittels,
- b. die Reduktion von gelöstem Luftsauerstoff,
- c. die Redoxreaktion der beim Elektrodenprozeß gebildeten Ionen mit dem Lösungsmittel,
- d. Redoxvorgänge an anderen Ionen in der Lösung.

Bei a. würde es sich im Falle des Wassers um  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (Reduktion) und  $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$  (Oxydation) handeln. Die Elektrodenpotentiale, bei denen anodisch Sauerstoffentwicklung und katodisch Wasserstoffentwicklung erfolgen kann, berechnen sich folgendermaßen:

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = \varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0,059 a_{\text{OH}^-},$$

$$\text{wegen } \varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = +0,401 \text{ und } a_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 0,401 + 0,825 - 0,059 \cdot \text{pH},$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

und

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}, \quad (3)$$

wenn man in beiden Fällen davon absieht, daß die Reaktionen in geringem Ausmaß bereits vor Erreichen des Atmosphärendrucks der Gase ( $\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2$ ) mit etwas kleineren Potentialen ablaufen können. (2) und (3) zeigen, daß beide Prozesse in der gleichen Richtung pH-abhängig sind. Die Potentialdifferenz ist deshalb unabhängig vom pH konstant (1,23 Volt). In der Praxis wird sie durch Überspannungen vergrößert, zwischen Platinelektroden z. B. auf 1,73 Volt wegen  $\eta_{\text{O}_2}$  an Platin mit  $\sim 0,5$  Volt.

Wegen der großen Überspannung des Wasserstoffs an einer Quecksilberkatode ( $\sim 1,2$  Volt) läßt sich dort eine katodische Reduktion in einem viel größeren Spannungsbereich mit 100% Stromausbeute (keine  $\text{H}^+$ -Entladung) ausführen als an einer Platinkatode. Dagegen wird Hg als Anode leicht oxydiert, weshalb dort Pt verwendet wird.

Zu b)

Die Reduktion des Luftsauerstoffs nach  $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$  vermeidet man zweckmäßig durch Arbeiten unter Stickstoff. Der gelöste Sauerstoff muß vor Beginn der Elektrolyse durch Stickstoff aus der Lösung verdrängt werden.

Zu d)

Redoxvorgänge der anderen Ionen in der Lösung müssen durch geeignete Wahl, Kontrolle und Regulierung der Elektrodenpotentiale vermieden werden.

Bei der Coulometrie werden die beiden gleichen Ausführungsformen wie bei der Elektrogravimetrie unterschieden:

1. Die Coulometrie mit konstantem kontrolliertem Potential, auch „Potentiostatische Coulometrie“ oder „Coulometrische Analyse“ genannt.
2. Die Coulometrie mit unkontrolliertem Potential und konstant gehaltener Stromstärke, auch „Galvanostatische Coulometrie“ genannt.

Bild G.41. zeigt die Prinzipschaltbilder beider Methoden.

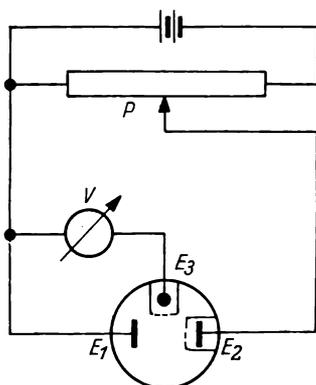


Bild G.41 a. Potentiostatische Coulometrie  
*P* Potentiometerwiderstand, *V* Potentialmessung,  
*E*<sub>1</sub> Arbeitselektrode, *E*<sub>2</sub> Gegenelektrode,  
*E*<sub>3</sub> Bezugslektrode

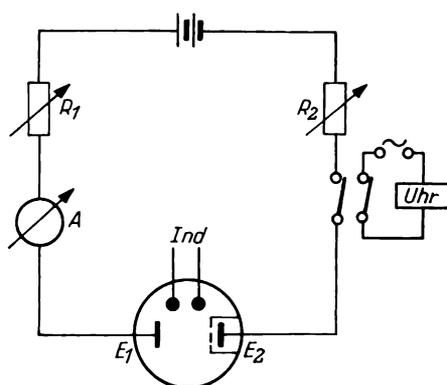


Bild G.41 b. Galvanostatische Coulometrie  
 (coulometrische Titration)  
*R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> regelbare Widerstände, *A* Amperemeter,  
*E*<sub>1</sub> Arbeitselektrode, *E*<sub>2</sub> Gegenelektrode,  
*Ind* Indikationssystem

## 2.2. Die potentiostatische Coulometrie

An die Elektroden *E*<sub>1</sub> und *E*<sub>2</sub> wird eine Spannung angelegt und so variiert, daß das Potential der Arbeitselektrode *E*<sub>1</sub> gegenüber der Bezugslektrode *E*<sub>3</sub> immer einen vorgewählten bestimmten Wert behält. Diese Regelung erfolgt automatisch besser als von der Hand. Man verwendet elektromechanische oder elektronische Geräte für diesen Zweck. Sie werden Potentiostaten genannt. Die Lösung verarmt infolge der Elektrolyse an der zu bestimmenden Ionenart. Die Grenzstromstärke sinkt exponentiell mit wachsender Elektrolysendauer. Aus dem Fickschen Diffusionsgesetz kann man ableiten (s. angegebene Literatur), daß die Auftragung

des Logarithmus der Grenzstromstärke gegen die Zeit Geraden ergibt. Aus ihrer Extrapolation auf  $t = 0$  läßt sich eine Berechnung der bei der Reaktion verbrauchten Strommenge  $Q = \int I \cdot dt$  vornehmen, die auf diese Weise auch ermittelt werden kann, ohne daß man die Reaktion bis zum Ende hat ablaufen lassen. Andernfalls kann die Elektrizitätsmenge auch mit einem in Reihe geschalteten chemischen Coulometer bestimmt werden.

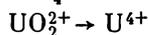
Zu nennen sind Gewichtscoulometer (Ag-, Cu-, Hg- und Ag-halogenid-Coulometer), Gascoulometer (Wasserstoff-Sauerstoff- und Wasserstoff-Stickstoff-Coulometer) und Titrationscoulometer (Jod-, Silber-, Eisen-, OH<sup>-</sup>- und H<sup>+</sup>-Coulometer).

Am elegantesten ist allerdings die Bestimmung der Strommenge mit elektro-mechanischen oder elektronischen Zählgeräten. Der wesentliche Vorteil der potentiostatischen gegenüber der galvanostatischen Coulometrie ist ihre größere Selektivität. Zum Beispiel können Metalle, deren Redoxpotentiale sich nur um 0,2 Volt unterscheiden, in derselben Lösung nacheinander bestimmt werden. Als Beispiele für potentiostatische-coulometrische Bestimmungen seien genannt:

### 1. Reduktion an Quecksilber- oder Platinkatoden

a. Metallabscheidungen: Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn

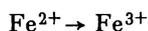
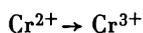
b. Wertigkeitsänderungen:  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$



### 2. Oxydationen an Silber- oder Platinanoden

a. Abscheidungen: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> an Ag

b. Wertigkeitsänderungen an Pt:  $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$



Die jeweils unter *b.* genannten Wertigkeitsänderungen könnten elektrogravimetrisch überhaupt nicht erfaßt werden, weil sie in der Regel keine an der Elektrode haftenden und damit wägbaren Produkte ergeben.

Die elektrogravimetrische Bestimmung der unter *a.* genannten Abscheidungen wäre möglich. Doch hätte sie eine günstige Niederschlagsform der Metalle, die gut haftet, sich ohne Veränderungen (Oxydation) trocknen läßt usw., zur Bedingung. Das ist für die coulometrische Analyse nicht der Fall. Bei Bestimmung der Strommenge aus den elektrischen Daten gewinnt man außerdem noch Zeit. Im Falle der Verwendung eines Gewichtscoulometers wird im Prinzip ein elektrogravimetrisch ungünstig bestimmbarer Fall in einen elektrogravimetrisch günstig bestimmbaren (Reaktion im Coulometer) überführt.

## 2.3. Die galvanostatische Coulometrie

Die galvanostatische Coulometrie besitzt dort, wo keine hohen Selektivitätsanforderungen gestellt werden, wesentliche Vorteile gegenüber der potentio-

statischen Coulometrie, nämlich die kürzere Elektrolysendauer und die bequemere Messung der Elektrizitätsmenge:  $Q = I \cdot t$ .

Die Stärke des Stromes, der durch den Meßkreis fließt, läßt sich nach

$$I = \frac{U_B}{W_Z + W_a + W_B} \quad (4)$$

bestimmen. Dabei ist:

- $I$  = Stromstärke,
- $U_B$  = Spannung der verwendeten Batterie,
- $W_B$  = Widerstand in der Batterie,
- $W_a$  = Außenwiderstand im Stromkreis,
- $W_Z$  = Widerstand in der Elektrolysezelle.

Im Verlauf der Bestimmung, die meist nur kurze Elektrolysezeiten erfordert, ändert sich von den unabhängigen Variablen lediglich  $W_Z$ . Um die dadurch bedingte Änderung der Stromstärke  $I$  möglichst klein zu halten, ist es vorteilhaft, den Außenwiderstand  $W_a$  durch einen eingeschalteten großen Arbeitswiderstand recht groß zu gestalten. Das hat dann zur Folge, daß die Batteriespannung ebenfalls verhältnismäßig groß (6 bis 40 Volt) sein muß, um brauchbare Stromstärken zu erreichen (zweckmäßig um 20 mA). Unter diesen Bedingungen kann eine Stromkonstanz von einigen Promille erreicht werden.

Wollte man das zu bestimmende Ion unmittelbar in seiner Lösung oxydieren oder reduzieren, dann ginge das nur am Anfang der Elektrolyse mit 100% Stromausbeute. Bald würde sich in der dünnen Flüssigkeitsschicht in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche eine sehr hohe Konzentration der durch den Elektrodenprozeß gebildeten Oxydationsstufe des zu bestimmenden Ions ausbilden. Die Ursache ist darin zu finden, daß der Konzentrationsausgleich hier im wesentlichen nur durch Diffusion (gemäß dem Fickschen Gesetz) erfolgen kann. Das hätte eine starke Konzentrationspolarisation zur Folge. Damit würde sich  $W_Z$  stark vergrößern, was von Einfluß auf die Konstanz von  $I$  wäre ( $I$  wird kleiner). Außerdem kann durch das Wachsen der Elektrodenpotentiale schließlich Wasserzersetzung beginnen, wodurch die Stromausbeute unter 100% absinken würde. Wollte man diese Störungen durch geringe Stromdichten vermeiden, dann müßte man große Elektrolysendauer in Kauf nehmen. In der Praxis wird ein anderer Weg beschritten. Man setzt der Analysenlösung ein Hilfsreagens in relativ hoher Konzentration zu, dessen Redoxpotential etwas höher liegt als das des zu bestimmenden Ions.

Dann wird ganz zu Anfang der Elektrolyse wieder das zu bestimmende Ion oxydiert oder reduziert. Gemäß seiner Verarmung an der Elektrodenoberfläche steigt das Elektrodenpotential sofort wieder an, hier jedoch nur soweit, bis das Redoxpotential des Hilfsions erreicht ist. Dann wird dieses oxydiert oder reduziert. Wegen seiner viel höheren Konzentration ist ausreichende Nachlieferung durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche gesichert. Die Elektrodenpotentiale bleiben konstant (keine Wasserzersetzung, 100% Stromausbeute), und  $W_Z$  bleibt ebenso konstant, damit aber auch  $I$ . Das von der Elektrode abdiffundierte oxydierte oder reduzierte Hilfsion reagiert mit dem zu bestimmenden Ion, dient also nur als Reaktionsvermittler.

Bei dieser Ausführungsform der Coulometrie muß der Äquivalenzpunkt mit einem der in der Maßanalyse üblichen Indikationsverfahren angezeigt werden. Besser als Farbindikatoren (sie können bei der Elektrolyse zerstört werden) sind elektrische Methoden wie Potentiometrie oder Amperometrie. Sie ermöglichen außerdem eine automatische (elektrisch gesteuertes Relais) Ausschaltung der Präzisionsuhr, die gleichzeitig mit dem Strom zu Beginn der Elektrolyse eingeschaltet wurde.

Stromstärke und Zeit sind sehr genau bestimmbar. So hängt die Genauigkeit dieser Analysen im wesentlichen von der Genauigkeit der Anzeige des Äquivalenzpunktes ab.

Wir sahen, daß die galvanostatische Coulometrie eine coulometrische Titration ist. Es werden keine Maßlösungen, sondern Strommengen verbraucht. Urtitersubstanzen und Titereinstellungen sind bei ihr überflüssig. Auch können keine Verdünnungsfehler auftreten.

Damit die Reduktionsprodukte von der Katode nicht an der Anode oxydiert werden und umgekehrt, sind Anoden- und Katodenraum durch ein Diaphragma getrennt, oder beide getrennte Räume werden durch eine Strombrücke mit zwei Diaphragmen verbunden.

Gestatten die Arbeitsbedingungen keine 100%ige Stromausbeute oder keine sichere Endpunktsanzeige, dann kann ein geeignetes Titrationsmittel in einer gesonderten Zelle außerhalb der Titrierzelle erzeugt werden. Bei dieser Außen- elektrolyse fließt die Elektrolytlösung an einer Generatorelektrode vorbei und dann in die Titrierzelle. Hier treten allerdings wie in der Volumetrie Verdünnungsfehler auf.

Beispiele für coulometrische Titrations mit Zwischenreagenzien:

a. Reduktionen

Zwischenreagens	Maßreaktion
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\text{JO}_4^- \rightarrow \text{JO}_3^-$
$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{VO}_2^{3-} \rightarrow \text{VO}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$ $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}^{2+}$
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{J} \rightarrow \text{J}^-$ $\text{Br} \rightarrow \text{Br}^-$ usw.

## b. Oxydationen

Zwischenreagens	Maßreaktion
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$
$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ usw.

## c. Fällungen

Zwischenreagens	titrierte Substanz
$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$
$\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{J}^-$
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{S}^{2-}$

## 2.4. Beschreibung der Ausführung an Beispielen

## 2.4.1. Die coulometrische Analyse eines Metalls an einer Quecksilberkatode

Die in Bild G.42. dargestellte Apparatur kann verwendet werden. Das Elektrolysegefäß ist mit einem Quecksilbervorratsgefäß verbunden. Quecksilber ist dort mit Wasser überschichtet. Ein Platindraht, in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, dient als Zuleitung. Das Elektrolysegefäß ist mit einem Deckel gegen Luft abgeschlossen. Durch ein Röhrchen kann Stickstoff eingeleitet werden, um den Sauerstoff aus der Analysenlösung zu vertreiben. Eine Kalomelektrode ( $K$ ) mit Strombrücke dient als Bezugsselektrode zur Kontrolle des Katodenpotentials. Ein Rührer ( $R$ ) ermöglicht Rührung der Analysenlösung und gleichzeitig der Quecksilberoberfläche. Die Anode ( $PA$ ) ist eine Platindrachtspirale. Nimmt man statt Platin Silber, dann kann durch Zusatz von  $\text{Cl}^-$  als Depolarisator die störende Sauerstoffentwicklung vermieden werden.

Ein Potentiostat hält das Katodenpotential auf optimaler Höhe (polarographisches Halbstufenpotential des Prozesses, s. G.II.3.1.) konstant. Ein geeignetes Coulometer wird in den Stromkreis geschaltet. Zur Messung wird das Elektrolysegefäß mit einem Hilfelektrolyten (z. B. 0,5 M  $\text{KCl}$ -Lösung) gefüllt, mit  $\text{N}_2$  der Sauerstoff verdrängt (etwa 10 Minuten) und dann Quecksilber durch Öffnen des Hahnes eingelassen.

Der Hilfelektrolyt wird bei einem Potential, das etwa 100 mV tiefer liegt, als es anschließend bei der Analyse angewandt wird, elektrolysiert. Wenn die Stromstärke nach einiger Zeit praktisch auf Null abgesunken ist, dann sind auf diese Weise störende Verunreinigungen als entfernt anzusehen.

Jetzt wird die Analysenlösung hinzugegeben und nach Entfernung des Sauerstoffs wieder elektrolysiert, und zwar bei dem optimalen Potential, bis die Stromstärke wieder völlig abgesunken ist. Aus dem Umsatz im Coulometer läßt sich der Analysenwert berechnen.

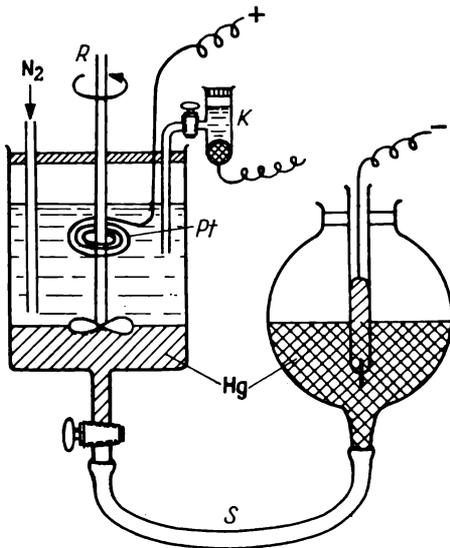


Bild G.42. Apparatur zur coulometrischen Analyse an einer Hg-Katode

*R* Rührer, *K* Kalomelelektrode als Bezugslektrode, *Pt* Pt-Drahtanode

### 2.4.2. Die coulometrische Analyse an der Platinanode

Bei dieser Ausführungsform entstehen meist wasserlösliche Oxydationsprodukte, die an der Katode wieder reduziert werden. Ihr Kreislauf hätte einen zusätzlichen Stromverbrauch zur Folge. Deshalb muß die in Bild G.42. beschriebene Apparatur sinnvoll modifiziert werden und vor allem eine Trennung des Anodenraumes vom Katodenraum mittels eines Diaphragmas erfolgen.

### 2.4.3 Die coulometrische Titration

Es kann die gleiche apparative Anordnung mit Diaphragma Verwendung finden. Als Beispiel soll die Titration von  $\text{As}^{3+}$  mit elektrolytisch erzeugtem  $\text{Br}_2$  dienen. Als Elektrolyt wird zweckmäßig eine Lösung verwendet, die 0,1 m an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,2 m an  $\text{NaBr}$  ist. Die Endpunktanzeige erfolgt am besten amperometrisch.

Weitere Beispiele sind aus der Literatur zu entnehmen.

#### Fragen:

1. Wie können Urtilerlösungen für Acidimetrie und Alkalimetrie coulometrisch erzeugt werden?

2. Gilt die Forderung nach 100%iger Stromausbeute für die Prozesse an beiden Elektroden?
3. Bedeutet die in der Elektrolysezelle auftretende Stromwärme einen Verlust bezüglich der Forderung nach 100% Stromausbeute des Elektrodenprozesses?

### G.3. Polarographie

#### 3.1. Grundlagen

Die bereits behandelte Strom-Spannungs-Kurve kann als Grundlage einer qualitativen und quantitativen elektrochemischen Analyse dienen.

Um den Redoxprozeß an einer der beiden Elektroden allein zu erfassen, wird die Arbeitselektrode sehr klein (hohe Stromdichte) und damit leicht polarisierbar gestaltet. Die Gegenelektrode muß möglichst groß (geringe Stromdichte) und damit praktisch nicht polarisierbar sein.

Damit der Widerstand im Elektrolyten und folglich auch der Spannungsabfall in ihm klein ist, setzt man ein Leitsalz in sehr großem Überschuß zu. Dann ist die an die Zelle gelegte Spannung  $U$  mit guter Näherung gleich dem Potential  $\varepsilon$  der polarisierbaren Arbeitselektrode, bezogen auf das Potential der Gegenelektrode, das man auch willkürlich gleich Null setzen kann.

Für den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve kann die Beziehung

$$U = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{Gr} - I}{I} \quad (1)$$

bewiesen werden.

$I_{Gr}$  ist der Diffusionsgrenzstrom. Unter der Bedingung  $I = I_{Gr}/2$  wird  $U = \varepsilon_{1/2}$ .

Diese Spannung entspricht der halben Stufenhöhe und wird Halbwellenpotential genannt. Sein Wert ist konzentrationsunabhängig und wird lediglich durch die Art des ablaufenden Redoxvorganges bestimmt. Es kann deshalb zu seiner qualitativen Charakterisierung dienen. Die Beziehung (1) läßt sich auch mit einfachen Überlegungen plausibel machen. Wie bereits ausgeführt, soll der Potentialabfall an der Gegenelektrode und im Elektrolyten vernachlässigbar sein. Dann wird  $U$  allein an der Arbeitselektrode bestimmt, und zwar nach der NERNSTschen Gleichung zu:

$$U = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (2)$$

Die Aktivität der reduzierten Stufe ( $a_{red}$ ) an der Elektrodenoberfläche kann als der Stromstärke ( $I$ ) proportional angenommen werden. Die Aktivität der oxydierten Stufe an der Elektrodenoberfläche ist gleich der Gesamtkonzentration in der Lösung, vermindert um den an der Elektrode reduzierten Anteil. Da die Grenzstromstärke ( $I_{Gr}$ ) der Gesamtkonzentration in der Lösung proportional ist, läßt sich der Übergang von (2) zu (1) erkennen. Allerdings ist das Halbwellenpotential  $\varepsilon_{1/2}$  oft nicht identisch mit dem Standardpotential  $\varepsilon^0$  des betreffenden Redoxvorganges. Das ist der Fall, wenn es sich nicht um eine Ionenumladung,

sondern um Reduktion zum Element handelt. Dann entsteht ein Amalgam des reduzierten Metalls in der (meistens verwendeten) Quecksilbertropfelektrode. Die Differenzen zwischen  $\varepsilon^0$  und  $\varepsilon_{1/2}$  ermöglichen über die Affinität der Amalgambildung Aussagen.

Für den Diffusionsgrenzstrom  $I_{Gr}$  ist typisch, daß jedes Teilchen der Ionenart, die an der Elektrode gemäß der angelegten Spannung reagieren kann, auch sofort reagiert, wenn es an die Elektrodenoberfläche gelangt ist.

Wie bereits erwähnt, ist durch den Leitsalzüberschuß der Widerstand des Elektrolyten und damit der Spannungsabfall in ihm gering. Deshalb ist unter diesen Bedingungen die Feldstärke klein, also die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld zu vernachlässigen.

Die Nachlieferung der Ionen an die Elektrodenoberfläche erfolgt lediglich durch Diffusion. Die Geschwindigkeit der Nachlieferung ist der Konzentration der betreffenden Ionenart in der Lösung proportional. Deshalb bestimmt diese Konzentration auch die Größe von  $I_{Gr}$ .  $I_{Gr}$  kann somit zur quantitativen Bestimmung dienen, da es ein Maß für die Konzentration ist, aus der bei bekanntem Volumen die Stoffmenge folgt.

Als polarisierbare Arbeitselektrode benutzt man eine rotierende Platinelektrode, an der sich eine konstante Diffusionsschicht ausbildet oder (öfter) die von HEYROVSKY eingeführte Quecksilbertropfelektrode. Bei ihr erfolgt eine ständige Erneuerung der Oberfläche. Deshalb ist sie gegen Vergiftung weniger empfindlich als die Platinelektrode.

Für die Quecksilbertropfelektrode konnte ILKOVIČ folgende Beziehung ableiten:

$$I_{Gr} = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c. \quad (3)$$

Darin ist:

- $I_{Gr}$  = Größe des Diffusionsgrenzstromes,
- $n$  = Zahl der übertretenden Elektronen,
- $D$  = Diffusionskoeffizient des reagierenden Ions,
- $m$  = Ausströmungsgeschwindigkeit des Hg,
- $t$  = Zeitabstand der Tropfen,
- $c$  = Konzentration des zu bestimmenden Ions.

In der Praxis erfolgt der Schluß von  $I_{Gr}$  auf die zu bestimmende Konzentration  $c$  allerdings zuverlässiger durch Vergleich mit Eichpolarogrammen von Eichlösungen bekannter Konzentration des zu untersuchenden Stoffsystems.

Wenn in einer Lösung zwei oder mehr polarographisch aktive Stoffe vorliegen, dann erhält man mehrere Stufen nacheinander. Der Grenzstrom des bei niedriger Spannung reduzierbaren Stoffes ist dann gleichzeitig der Grundstrom des schwerer reduzierbaren (Bilder G.43. u. G.44.). Die Ermittlung von  $I_{Gr}$  erfolgt durch Verlängerung der Geraden des Grundstromes und des Grenzstromes und die Bestimmung ihres Abstandes voneinander beim Halbwellenpotential. Für genaue Auswertungen ist es allerdings besser, den Verlauf des Grundstromes gesondert zu bestimmen. Dazu fertigt man ein Polarogramm der Lösung an, die das Leitsalz allein (ohne Analysesubstanz) enthält. Sein Verlauf wird z. T. auch durch immer in geringem Maße vorhandene Verunreinigungen wie auch gelösten Sauerstoff bestimmt. Die Reduktion von  $O_2$  zu  $H_2O_2$  und weiter  $H_2O$  liefert zwei polaro-

graphische Stufen. Um sie zu vermeiden, ist es sinnvoll, den Sauerstoff vor Beginn der Analyse sorgfältig zu entfernen. Andererseits wird der Grundstrom nicht nur durch die chemischen Elektrodenvorgänge (FARADAYScher Strom) bestimmt, sondern auch durch einen sog. kapazitiven Strom oder Ladungsstrom.

Die Quecksilbertropfenoberfläche mit der sie umgebenden Flüssigkeitsschicht wirkt als Kondensator, der entsprechend der angelegten Spannung und seiner (allerdings sehr kleinen) Kapazität Ladung aufnimmt, die vom fallenden Tropfen transportiert wird.

Die Strom-Spannungs-Kurven sind oft noch durch das Auftreten von Maxima gestört. Ihre Höhe kann ein Mehrfaches des Diffusionsgrenzstromes erreichen. Wahrscheinlich werden sie durch die verschieden starke Adsorption der zu bestimmenden Ionen an der Quecksilberoberfläche hervorgerufen. Zusatz geringer Mengen von Stoffen, die am Hg adsorbiert werden können, wie z. B. Gelatine, unterdrückt diese Maxima.

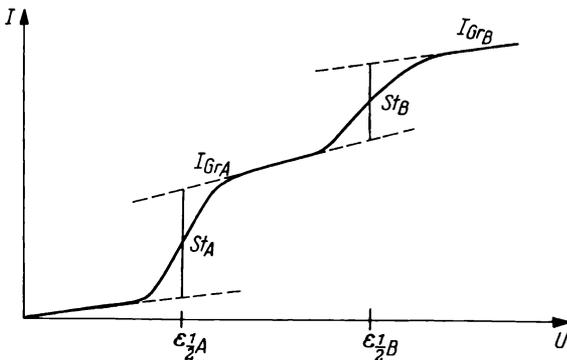


Bild G.43. Polarogramm zweier Stoffe A und B  
 $I_{GrA}$  Grenzstrom des Stoffes A,  $St_A$  polarographische Stufenhöhe des Stoffes A,  $\epsilon_{1/2A}$  Halbstepenpotential des Stoffes A. Die entsprechenden Bezeichnungen gelten auch für Stoff B

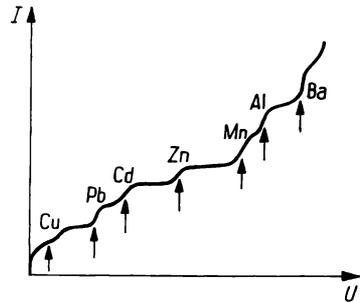


Bild G.44. Polarographisches Spektrum einer Simultanbestimmung mit sieben Komponenten

Die Quecksilbertropfenelektrode ist im Spannungsbereich  $+0,3$  bis  $-1,8$  Volt verwendbar.

Oberhalb  $+0,3$  Volt geht Hg anodisch in Lösung. Sind in der Lösung Anionen enthalten, die durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge oder wenig dissoziierter Komplexe die Konzentration der Quecksilber-Ionen stark vermindern, dann geschieht das noch früher, z. B. im Falle von  $Cl^-$  schon bei  $\pm 0,0$  Volt und für  $CN^-$  sogar schon bei  $-0,6$  Volt.

Unterhalb  $-1,8$  Volt beginnt die Reduktion der Alkalikationen des Leitsalzes.

Man kann zu noch negativeren Werten durch Verwendung von Lithiumsalzen ( $-2,0$  Volt) oder Tetraalkylammoniumsalzen ( $-2,6$  Volt) als Leitelektrolyt gelangen.

Die Oxydationsmöglichkeiten der Polarographie lassen sich nur durch Verwendung der rotierenden Platinelektrode steigern.

### 3.2. Ausführungsformen

Die polarographische Apparatur besteht aus der polarographischen Zelle, einem Teil, der es ermöglicht, bestimmte Spannungen an die Zelle anzulegen, und einer Registriereinrichtung.

An die Stelle der früher üblichen Registrierung mittels eines Lichtmarkengalvanometers sind heute meist elektronische Bandschreiber getreten, weil sie sofort die Beobachtung des Kurvenverlaufs gestatten und der photographische Entwicklungsprozeß entfällt.

Wichtigster Bestandteil der Zelle ist die Tropfelektrode. Sie besteht aus einem Kapillarrohr mit einer lichten Weite von 0,05 bis 0,10 mm, das in die Analysenlösung eintaucht. Die Kapillare ist mit einem Hg-Vorratsgefäß verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Hg wird so reguliert, daß die Tropfenfolge zeitlich konstant ist und einen Abstand von drei bis sechs Sekunden hat. Als Gegenelektrode kann ein Quecksilbervorrat auf dem Boden des Gefäßes dienen, der wie die Tropfelektrode mit der Spannungsquelle leitend verbunden sein muß. Häufiger wird neuerdings jedoch eine n-Kalomelektrode als Gegenelektrode geschaltet. Da an der Gegenelektrode ein dem Vorgang an der Tropfelektrode äquivalenter elektrochemischer Prozeß ablaufen muß, geht bei ihr Hg als  $\text{Hg}_2^{2+}$  in Lösung. Im Falle der Kalomelektrode wird wegen des Überschusses an  $\text{Cl}^-$  und der sofortigen Ausfällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  eine konstante Aktivität von  $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$  gewährleistet. Das hat zur Folge, daß eine solche Elektrode „zweiter Art“ die Forderung, nicht polarisierbar zu sein, ganz besonders gut erfüllt.

Die Spannungen an der Zelle wurden ursprünglich von einem Potentiometer abgegriffen und die jeweils zugehörige Stromstärke notiert und aufgetragen. Verwendung einer KOHLRAUSCH-Walze, die synchron mit der Registriervorrichtung läuft, ermöglichte zeitproportionale Spannungssteigerung und automatische Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kurven. Bild G.45. zeigt das Schema einer solchen Apparatur.

Bei dieser Anordnung sind der Empfindlichkeit durch den bereits erwähnten Kapazitätsstrom und durch störende Begleitstoffe Grenzen gesetzt. Neuere Entwicklungen gestatten hier, Fortschritte zu erzielen. Den Kapazitätsstrom kann man z. B. durch einen linear steigenden Gleichstrom kompensieren.

Beim Tastpolarographen wird die Registriereinrichtung immer nur für einen kurzen Zeitbereich eingeschaltet, der am Ende der Lebenszeit eines jeden Tropfens liegt. Das Verhältnis Kapazitätsstrom zu FARADAYSchem Strom ist hier stark zugunsten des FARADAYSchen Stromes verlagert. Statt den Kapazitätsstrom herabzusetzen, kann man auch den FARADAYSchen Strom durch Verwendung einer rotierenden Quecksilberelektrode erhöhen. Dadurch wird die Herandiffusion der Ionen verbessert.

Die Störung durch Begleitstoffe kann man verringern, indem eine Apparatur benutzt wird, die die erste Ableitung des ursprünglichen Polarogramms aufzeichnet.

An die Stelle des Anstiegs der Stufen treten in der abgeleiteten Kurve Maxima. Dicht beieinander liegende Stufen können hier besser unterschieden werden.

Eine ganz wesentliche Verbesserung ermöglichen die oszillographischen Methoden.

Betrachtet man ein einfaches Gleichstrompolarogramm, dann sieht man, daß es aus einer Vielzahl von Zacken besteht, deren Anzahl mit der Tropfenzahl identisch ist. Für jeden Tropfen steigt die Stromstärke von geringen Werten auf ein Maximum, um dann gemäß der Verarmung der Ionen in der Elektrodengrenzschicht wieder abzusinken. Durch ausreichende Dämpfung der Registrieranlage werden diese Zacken gewöhnlich klein gehalten.

Bei der Oszillographie wird die Spannung linear sehr schnell ( $10^{-2}$  Sekunden) gesteigert. In dieser Zeit bleibt die Tropfengröße praktisch konstant. Wenn die ansteigende Spannung die Reaktionsspannung des Ions erreicht, steht von diesem zunächst ein Überschuß in der Elektrodengrenzfläche zur Verfügung. Ein Maximum der Stromstärke wird aufgezeichnet. Später sinkt die Stromstärke wieder, weil Verarmung eintritt.

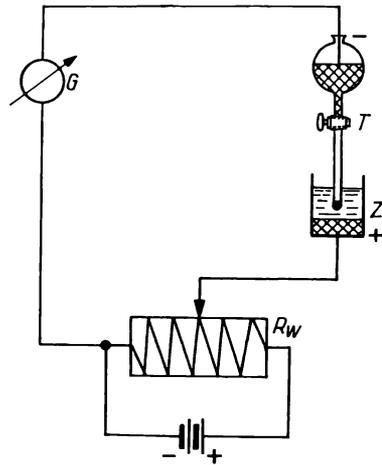


Bild G.45. Prinzip einer polarographischen Apparatur

$G$  Galvanometer mit Empfindlichkeitsregelung und Registriervorrichtung,  $R_W$  synchron regelbarer Widerstand, z. B. KOHLRAUSCH-Walze,  $T$  Tropfelektrode,  $Z$  polarographische Zelle

Am weitesten entwickelt sind die Wechsellspannungsmethoden. Der gleichmäßig ansteigenden Gleichspannung der klassischen Polarographie wird hier eine Wechsellspannung mit kleiner Amplitude (z. B. 10 mV) überlagert.

Dem Meßinstrument wird nach Gleichrichtung nur der die Elektrode durchtretende Wechselstrom zugeführt. Anstelle der Stufen treten wieder Maxima auf. Ein besonderer Vorteil liegt in folgendem: Wenn von zwei Stoffen, deren Halbwellenpotentiale sich wenig unterscheiden, der eine in großem Überschuß vorliegt, dann treten hier beide Maxima unabhängig voneinander auf. Bei der klassischen Polarographie würde die Stufe des Stoffes, der in geringerer Konzentration vorhanden ist, weitgehend verdeckt werden.

Diese und weitere Entwicklungen (square-wave-Polarograph und PULSE-Polarograph) (s. Lit.) haben heute die Nachweisempfindlichkeit bis auf Konzentrationen von  $10^{-8}$  M erweitert.

Das Schwergewicht der polarographischen Analyse liegt somit vor allem auf der Bestimmung von Spuren.

### 3.3. Ausführungsbeispiel

Die Bestimmung von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Tl}^+$  nebeneinander.

Unterscheiden sich die Halbstufenpotentiale mehrerer Depolarisatoren nur geringfügig voneinander, so treten gemeinsame Stufen auf. Das ist auch bei dem gewählten Beispiel der Fall. Die Trennung gelingt oft durch Überführung in Komplexe.

Zu 10 ml einer 0,1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung werden 0,1 ml 0,1 M  $\text{Pb}[\text{NO}_3]_2$ -Lösung sowie 0,1 ml 0,5%iger Gelatinelösung gegeben. Durch einen  $\text{N}_2$ -Strom wird Sauerstoff aus der Zelle vertrieben.

Nach Aufnahme der polarographischen Kurve werden 0,1 ml 0,1 M  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ -Lösung hinzugefügt. Anschließend wird wieder polarographiert. Beide Stufen überlagern sich hierbei.

Um eine deutliche Trennung zu erreichen, wird das Blei durch Zugabe von 1 g NaOH in den Plumbitkomplex übergeführt. Das jetzt angefertigte Polarogramm zeigt zwei gesonderte Stufen.

## G.4. Die Amperometrie

### 4.1. Grundlagen

Die Amperometrie ist ein elektrochemisches Indikationsverfahren zur Erkennung von Titrationsendpunkten.

Sie bedient sich hierzu der Messung der Größe eines durch den Elektrolyten fließenden Gleichstromes. Das beschreibt ihre Ähnlichkeit und den Unterschied zur Konduktometrie. Dort wird die Wechselstromstärke zur Verfolgung des Titrationsverlaufes verwendet. Das amperometrische Verfahren ist aus dem polarographischen entwickelt worden. Zwei Ausführungsformen sind üblich und zu unterscheiden:

Die Verwendung einer polarisierbaren und einer unpolarisierbaren Elektrode wie bei der Polarographie (Amperometrie im engeren Sinne) und die Benutzung zweier polarisierbarer Elektroden (Dead-stop-Verfahren).

Wenden wir uns zuerst der Amperometrie im engeren Sinne zu. Man legt an die beiden Elektroden eine konstante Potentialdifferenz. Das wird, wie bereits beschrieben, durch eine hohe Generatorspannung und einen großen Arbeitswiderstand sowie evtl. Leitsalzzusatz im Elektrolyten erreicht. Der Widerstand der Zelle ist dann in jedem Falle gegenüber dem Gesamtwiderstand im Leiterkreis klein. Der Spannungsabfall in der Zelle bleibt praktisch konstant.

Die Größe der Spannungsdifferenz wird so gewählt, daß für wenigstens eines der Ionen, die an der bei der Titration ablaufenden chemischen Reaktion beteiligt sind, die Stromstärke den Wert des Diffusionsgrenzstromes besitzt. Es läßt sich erreichen, daß andere in der Lösung enthaltene Ionen mit größeren Halbwellenpotentialen, die nicht an der Umsetzung beteiligt sind, also nicht bestimmt werden sollen, hier im Gegensatz zur Konduktometrie keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. Darin liegt der wesentliche Vorzug der Amperometrie gegenüber der Konduktometrie.

Zwischen dem zu bestimmenden Ion in der Lösung und dem mit der Maßlösung zugesetzten Reagens erfolgt eine Fällungs-, Komplexbildungs- oder Redoxreaktion.

Die Auftragung der Stromstärke über dem verbrauchten Volumen Maßlösung liefert zwei geradlinige Äste, deren interpolierter Schnittpunkt den Äquivalenzpunkt kennzeichnet. Das Ergebnis ist über die Messung des Volumens erheblich genauer als die Konzentrationsbestimmung aus der Stufenhöhe in der Polarographie.

Je nachdem, ob der zu bestimmende Stoff allein (a), das Reagens allein (b) oder beide bei der gewählten Spannung an der Elektrode umgeladen werden können, sind drei Kurventypen zu erwarten, die in Bild G.46. gezeigt werden.

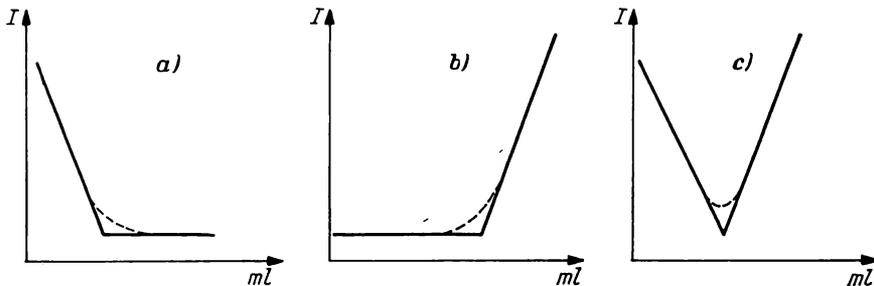


Bild G.46. Amperometrisch indizierte Titrationskurven

- a) ein polarographisch aktives Ion wird mit einem inaktiven Reagens titriert
- b) Titration eines inaktiven Ions mit einem aktiven Reagens
- c) zu bestimmendes Ion und Reagens sind polarographisch aktiv

Im Falle (a) wird das die Leitfähigkeit bedingende Ion schrittweise verbraucht. Bei (b) wird das leitende Ion so lange verbraucht, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Danach wird seine Konzentration in der Lösung immer größer. Im Beispiel (c) ist die Leitfähigkeit zuerst durch das zu analysierende Ion bedingt. Seinem Verbrauch gemäß sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt. Dann folgt jedoch wieder Anstieg, weil das Reagens-Ion ebenfalls leitet und jetzt nicht mehr verbraucht wird.

In der Praxis sind die Kurven wie bei der Konduktometrie auch hier in der Nähe des Äquivalenzpunktes mehr oder minder stark gekrümmt. Diese Erscheinung wird um so ausgeprägter, je löslicher die gefällte Verbindung oder je stärker dissoziiert der gebildete Komplex ist. Man hält diese Störung in erträglichen Grenzen, wenn die Maßlösung konzentrierter (etwa um den Faktor 10) ist als die Analysenlösung.

## 4.2. Ausführungsformen und Anwendungsbereich

Es kann die polarographische Apparatur verwendet werden. Zweckmäßig fertigt man zuerst ein Polarogramm der Lösung an, aus dem man die Spannung ermittelt, die zur Erreichung des Diffusionsgrenzstromes für das zu bestimmende Ion erforderlich ist. Diese Spannung wird dann bei der amperometrischen Titration

konstant verwendet. Jedoch kann man auch mit einer viel einfacheren Meßanordnung arbeiten (s. Bild G.47.).

Als unpolarisierbare Elektrode dient die Kalomelektrode. Als polarisierbare Elektrode kann die Quecksilbertropfelektrode Verwendung finden. Eine rotierende Platinelektrode (s. Bild G.47.) ist jedoch für amperometrische Titrations viel besser geeignet. Sie besorgt wegen der Rührung eine viel schnellere Durchmischung von Analysenlösung und Maßreagens. Durch die Rührung wird außerdem die Stromstärke größer, denn die Dicke der Diffusionsgrenzschicht nimmt ab. Schließlich entfällt bei der rotierenden Platinelektrode auch die Störung durch Kapazitätsströme.

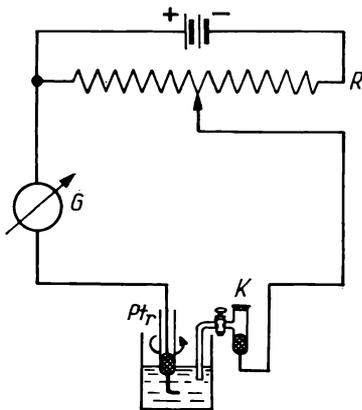


Bild G.47. Einfache Schaltung zur amperometrischen Indikation

$R$  Widerstand,  $G$  Galvanometer,  $Pt_r$  rotierende Platinelektrode,  $K$  Kalomelektrode

Die amperometrische Indikation ist für Lösungen bis zu unteren Konzentrationen von  $10^{-6}$  m anwendbar (Potentiometrie nur bis  $10^{-4}$  m). Ihre Genauigkeit übertrifft mit  $\pm 0,1\%$  die der polarographischen Bestimmung um das Zehnfache. Allerdings ermöglicht sie keine qualitative Analyse und keine Simultanbestimmungen, wie das in der Polarographie möglich ist. Doch können Ionen bestimmt werden (z. B.  $SO_4^{2-}$  durch Titration mit  $Pb^{2+}$ ), die polarographisch inaktiv sind.

#### 4.3. $Cl^-$ -Bestimmung als Anwendungsbeispiel

Zwei Silberelektroden tauchen in eine NaCl-Lösung. Die Anode ist dabei unpolarisierbar (warum?).

Wird eine Spannung von 0,1 Volt angelegt, dann fließt nur ein geringer Reststrom. Titration mit  $AgNO_3$ -Lösung liefert nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes einen steilen Stromanstieg.

#### 4.4. Dead-stop-Verfahren (Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elektroden)

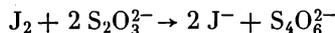
An zwei Platindrahtelektroden, die in die gut gerührte Lösung tauchen, wird eine konstante Polarisierungsspannung von 10 bis 100 mV gelegt. Solange die

beiden Elektroden polarisiert sind, kann nur ein äußerst geringer Reststrom fließen.

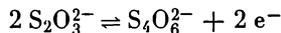
Größere Stromstärken (im  $\mu\text{A}$ -Bereich) sind erst möglich, wenn ein anodischer und ein katodischer Depolarisator vorhanden sind. Der Verlauf der Titration wird durch Auftragung der Stromwerte über dem Verbrauch an Maßlösung verfolgt, wie in der Amperometrie mit einer polarisierbaren Elektrode.

Wegen der besonders verbreiteten Anwendung dieses Indikationsverfahrens in der Jodometrie sei es an diesem Beispiel erläutert: Wenn eine Auflösung von  $\text{J}_2$  in KJ-Lösung titriert werden soll und in der Zelle vorgelegt wird, erfolgt an der Katode Reduktion von  $\text{J}_2$  zu  $\text{J}^-$ . An der Anode wird in äquivalentem Maße  $\text{J}^-$  zu  $\text{J}_2$  oxydiert. Deshalb bleibt, durch das Rühren gefördert, das Konzentrationsverhältnis  $\text{J}_2/\text{J}^-$  in der Lösung unverändert. Lediglich in unmittelbarer Elektrodennähe tritt eine Verarmung und Nachlieferung durch Diffusion auf. Diese Diffusionspolarisation ist wegen der geringen Stromstärke äußerst klein und kann vernachlässigt werden. Beide Elektroden sind fast ideal depolarisiert. Es fließt ein Strom.

Wird  $\text{J}_2$  durch Titration mit  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  nach



aus der Lösung entfernt, dann wird die Katode zunehmend polarisiert. Im Äquivalenzpunkt ist praktisch alles  $\text{J}_2$  aus der Lösung entfernt.  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  kann aber von der Katode bei der angelegten Spannung nicht reduziert werden, da das System



irreversibel ist. Die Katode ist hier praktisch völlig polarisiert. Die Stromstärke besitzt nur noch einen äußerst geringen Restwert. Extrapolation der in der Nähe des Äquivalenzpunktes steil abfallenden Stromstärke-Kurve durch eine Gerade liefert als Schnittpunkt mit der Abszisse den Äquivalenzpunkt. Wird umgekehrt das irreversible System  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  mit  $\text{J}_2$  titriert, dann beginnt erst nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes ein Stromfluß.

Titriert man ein reversibles System mit einem anderen reversiblen System, dann fällt die Stromstärke erst auf Null ab (Äquivalenzpunkt) und steigt dann wieder.

Wenn zu Beginn der Titration nicht gleichzeitig ein anodischer und ein katodischer Depolarisator vorliegen, wie im eben betrachteten Falle einer Lösung von  $\text{J}_2$  in KJ, dann sind die Verhältnisse etwas anders.

Es werde z. B.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mit  $\text{Ce}^{4+}$  titriert. Zu Beginn ist dann lediglich der anodische Depolarisator  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  vorhanden. Die Katode ist polarisiert, die Anode depolarisiert. Es fließt praktisch kein Strom. Erst im Verlaufe der Titration bildet sich der katodische Depolarisator  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Die Stromstärke steigt. Es läßt sich beweisen, daß die Stromstärke hier bei halbem Umsatz ein Maximum durchlaufen muß. Ist dann  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  völlig zu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  oxydiert (Äquivalenzpunkt), dann fehlt der anodische Depolarisator, die Anode wird polarisiert, und die Stromstärke ist wieder Null.

Folgende wesentlichen Unterschiede bestehen zwischen der Amperometrie im engeren Sinne und dem Dead-stop-Verfahren.

Bei der Amperometrie werden Spannungen vorgegeben, die Diffusionsgrenzströme garantieren. Beim Dead-stop-Verfahren können die Spannungen erheblich

kleiner sein. Der hier fließende Strom ist lediglich ein qualitativer Indikator für die Anwesenheit eines Depolarisators überhaupt.

Der Vorzug der Dead-stop-Methode liegt darin, daß keine unpolarisierbare Bezugselektrode erforderlich ist. Dadurch ist das Verfahren nicht an wäßrige Lösungen gebunden. Titrationsen in wasserfreien Lösungsmitteln, wie z. B. die KARL-FISCHER-Titration, können mit ihm indiziert werden. Moderne pH-Meßgeräte besitzen deshalb häufig einen sog. KF-Anschluß, der den Abgriff von 10 mV für die Dead-stop-Titration ermöglicht.

Das Dead-stop-Verfahren ist äußerst empfindlich. Es spricht z. B. noch auf 0,01  $\mu\text{g}$   $\text{J}_2$  in 100  $\text{cm}^3$  Lösung an.

## G.5. Die Voltametrie

Die Voltametrie ist ebenfalls ein elektrochemisches Indikationsverfahren zur Ermittlung von Titrationsendpunkten. Der Äquivalenzpunkt wird aus dem Verlauf der Diagramme Elektrodenspannung über Verbrauch an Maßlösung erhalten. Er zeichnet sich durch eine sprunghafte Spannungsänderung wie bei der Potentiometrie aus; sie ist aber hier noch ausgeprägter.

Die voltametrische Indikation wird auch oft als Polarisationsspannungsindikation bezeichnet, abgekürzt als  $U_{\text{pol}}$ -Titration. Sie ist, wie die Amperometrie, aus der Polarographie hergeleitet. Auch bei ihr bewirkt man durch Leitzalzüberschuß, daß die Stoffnachlieferung zur Elektrode allein durch Diffusion erfolgt.

Wie bei der Amperometrie lassen sich mehrere Ausführungsformen unterscheiden.

1. Man kann, wie bei der Polarographie, eine unpolarisierbare Elektrode (z. B. Kalomelektrode) und eine polarisierbare Elektrode (Quecksilbertropfelektrode; rotierende Platindrahtelektrode) verwenden.
2. Es ist aber auch möglich, zwei polarisierbare Elektroden (kleine Platinblechelektroden  $3 \times 3$  mm) zu benutzen. Für diese Ausführung ergeben sich zwei Möglichkeiten:
  - a. Messung der Spannung an beiden polarisierten Elektroden und
  - b. Messung der Spannung an einer der beiden Elektroden, der Arbeitselektrode allein, durch Vergleich mit einer unpolarisierbaren Bezugselektrode, z. B. einer Kalomelektrode.

Wie bei der Amperometrie wird auch bei der Voltametrie vorausgesetzt, daß die zu titrierende Substanz in der Analysenlösung an der Elektrode in einem Spannungsbereich oxydierbar bzw. reduzierbar ist, in dem das für das Titrationsmittel noch nicht möglich sein soll.

Man läßt durch die Zelle einen Strom konstanter Stärke ( $I_0$ ) (1 bis 10  $\mu\text{A}$ ) fließen. Die gewählte Stromstärke soll viel kleiner sein als die mögliche Diffusionsgrenzstromstärke vor Beginn der Titration.

Ihre Konstanz wird erreicht, indem man eine relativ hohe Generatorspannung (10 bis 100 Volt) über einen großen Arbeitswiderstand ( $10^6$  bis  $10^7 \Omega$ ) an die Zelle legt, deren Eigenwiderstand sich höchstens im  $K\Omega$ -Bereich bewegt.

Weil die Konzentration  $c_s$  des an der Elektrode reduziert oder oxydiert werden- den Stoffes  $S$  bei der Titration kleiner wird, muß das Elektrodenpotential und bei unpolarisierbarer Gegenelektrode gleichermaßen die Zellspannung größer werden, wenn die Stromstärke konstant bleiben soll. Das folgt aus der bereits bei der Polarographie erwähnten Gleichung:

$$U = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{I_{Gr} - I_0}{I_0}. \quad (1)$$

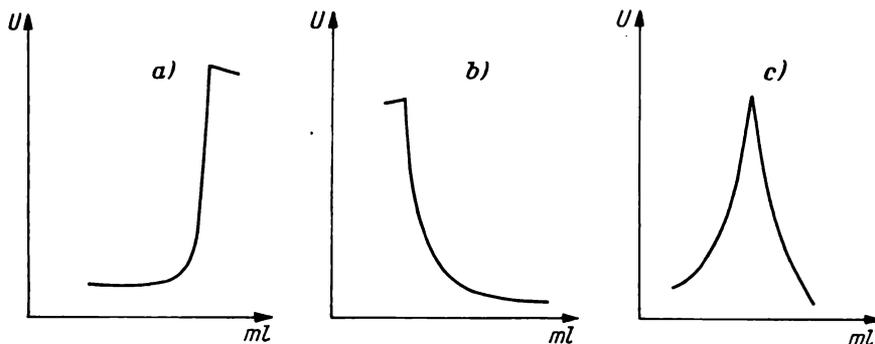


Bild G.48. Voltametrische Titrationskurven

- a) Titration eines reversiblen mit einem irreversiblen System  
 b) Titration eines irreversiblen mit einem reversiblen System  
 c) Titration eines reversiblen mit einem reversiblen System

Weil der mögliche Grenzstrom der in der Lösung vorhandenen Konzentration des Stoffes  $S$  proportional ist, gilt für ihn im Verlauf der Titration:

$$I_{Gr} = k(1 - \lambda) \cdot c_{0s}. \quad (2)$$

$k$  = Proportionalitätsfaktor; bei der Quecksilbertropfelektrode Zusammenfassung der Konstanten der Ilkovič-Gleichung.

$\lambda$  = Umsatzgrad der Titration.

Aus (1) und (2) folgt:

$$U = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{k(1 - \lambda) \cdot c_{0s} - I_0}{I_0}. \quad (3)$$

Wenn der Grenzstrom  $I_{Gr}$  bedingt durch (2) nur noch wenig größer ist als  $I_0$ , dann muß die Spannung gemäß (1) sprunghaft ansteigen, und für  $I_{Gr} = I_0$  (4) muß  $U = -\infty$  werden.

Für (4) folgt aber aus (2):

$$k(1 - \lambda) \cdot c_{0s} = I_0 \quad (5)$$

und durch Umstellen

$$\lambda = 1 - \frac{I_0}{k \cdot c_{0s}}. \quad (6)$$

Durch  $\lambda = 1$  wäre der Äquivalenzpunkt (vollständiger Umsatz) gekennzeichnet.

Das Glied  $\frac{I_0}{k \cdot c_{0s}}$  gibt an, wie weit vor dem Äquivalenzpunkt der Spannungssprung auftritt. Somit beschreibt es den Titrierfehler. Er ist um so kleiner, je kleiner die gewählte konstante Stromstärke ( $I_0$ ) im Verhältnis zur bei Beginn der Umsetzung möglichen Grenzstromstärke ist.

Oder: Der Titrierfehler wird um so größer, je kleiner die Ausgangskonzentration  $c_{0s}$  des zu titrierenden Stoffes  $S$  ist.

Natürlich steigt die Spannung im Äquivalenzpunkt nicht tatsächlich auf unendlich, sondern nur bis zu dem Wert, bei dem der nächste mögliche Redoxvorgang beginnt, nämlich die Umladung der Ionen des Maßreagens oder der des Lösungsmittels.

Wenn die voltametrische Indikation mit zwei polarisierten Elektroden ausgeführt wird, erhält man das Gegenstück zur amperometrischen Dead-stop-Methode. Das ist meßtechnisch vorteilhaft, weil man die Bezugs elektrode einspart. Bild G.48. zeigt typische Titrationskurven. Kurve *a* wird erhalten, wenn ein reversibles System mit einem irreversiblen System titriert wird, wie z. B.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

Kurve *b* zeigt die Titration des irreversiblen Systems  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  mit dem reversiblen  $\text{J}_2/\text{J}^-$  und Kurve *c* die des reversiblen  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mit dem gleichfalls reversiblen  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Im letzteren Falle durchläuft die Kurve Spannung über Umsatz ein Maximum.

## 5.1. Anwendungsbereich der Voltametrie

Das voltametrische Indikationsverfahren ist immer dann anwendbar, wenn wenigstens ein reversibles Ionenpaar an der Umsetzung beteiligt ist. Das gilt für die meisten Redox titrationen. Sie können mit dieser Methode noch schärfer als mit der Potentiometrie indiziert werden. Weiter ist es für komplexometrische Bestimmungen verwendbar, wenn das komplexbildende Kation polarographisch aktiv ist. Unter der gleichen Bedingung können naturgemäß auch Fällungstitrationen einbezogen werden.

Die Arbeitsweise mit zwei polarisierbaren Elektroden ist günstiger als die mit einer polarisierbaren und einer unpolarisierbaren, weil in diesem Falle der dort beschriebene, allerdings sehr geringe, systematische Fehler bei der Anzeige des Äquivalenzpunktes entfällt. Bei der Indizierung von Umsetzungen in sehr verdünnten Lösungen reicht die Leistungsfähigkeit der Methode bis  $10^{-3}$  M. In dieser Hinsicht ist sie der amperometrischen Indikation deutlich unterlegen.

## G.6. Die potentiometrische Indikation

### 6.1. Grundlagen

Es wurde bereits gezeigt, wie sich bei der Titration einer Analysenlösung der Logarithmus der Konzentration bzw. der Aktivitätsexponent des verbrauchten Ions in Abhängigkeit von der zugesetzten Reagenzmenge verändert.

Die Potentiometrie liefert durch die Messung des Potentials einer geeigneten in die Analysenlösung tauchenden Indikatorelektrode gegenüber einer konstanten Bezugslektrode eine Meßgröße, die dem Logarithmus dieser Konzentration direkt proportional ist. Dadurch ist es möglich, den gesamten Verlauf der Titrationsreaktion messend zu verfolgen.

Erinnern wir uns an die Überlegungen, die bei der Elektrolyse angestellt wurden. Um einen Redoxvorgang an einer Elektrode ablaufen zu lassen, z. B.



ist es erforderlich, an sie ein Potential gegenüber einer konstanten Bezugslektrode anzulegen, das sich gemäß den jeweiligen Konzentrationen von  $\text{Me}^{2+}$  und  $\text{Me}^{3+}$  aus der NERNSTschen Gleichung zu:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{3+}}}{a_{\text{Me}^{2+}}} \quad (1)$$

errechnet. Bei Anwendung der NERNSTschen Gleichung auf Redoxsysteme, die Sauerstoff gebunden enthalten, z. B.:



ist zu formulieren:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^{-}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (1a)$$

Umgekehrt zeigt eine stromlose Potentialmessung, die sich durch eine geeignete Meßanordnung erreichen läßt, eine den Gleichungen (1) gemäße Spannung an.

## 6.2. Potentialmessung

Stromfluß bei der Potentialmessung hätte eine Änderung der Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Analysenlösung zur Folge. Diese Konzentrationsänderung wäre vor allem in unmittelbarer Nähe der Indikatorelektrode groß. Eine Konzentrationspolarisation würde auftreten, was zu einem Potentialwert führt, der in keiner Weise der tatsächlichen Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Analysenlösung entspricht. Deshalb muß die Potentialmessung stromlos erfolgen. Die verbreitetste ältere Anordnung hierfür war die POGGENDORFSche Kompensationsschaltung (s. Kap. C.III.3.3.2.).

Überwiegend werden heute jedoch Röhrenverstärkungsschaltungen angewendet. Wegen des hohen Eingangswiderstandes von bis zu  $10^{12} \Omega$  ermöglichen sie ebenfalls eine praktisch stromlose Messung. Die Ablesung kann hier sofort erfolgen, ohne daß man eine Einstellung vornehmen muß. Durch Anschluß an einen Schreiber kann sogar automatisch registriert werden.

## 6.3. Die konstante Bezugslektrode

Ihr Potential muß vom Ablaufen des an der Indikatorelektrode zu messenden Vorganges unabhängig und konstant sein. Meist wird die Kalomelektrode

verwendet (Bild G.49.). Sie besteht aus einer Quecksilberelektrode, die mit Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) bedeckt ist. Darüber befindet sich eine KCl-Lösung definierter Konzentration. Durch eine Strombrücke, in der sich Elektrolytlösung (zweckmäßig ebenfalls KCl) befindet, wird leitende Verbindung mit der Analysenlösung hergestellt. Um Durchmischung der Elektrolyte zu vermeiden, ist die Strombrücke oft beiderseits durch Diaphragmen abgeschlossen. Das Potential der Kalomelektrode wird durch den Vorgang



gemäß der NERNSTschen Gleichung bestimmt zu

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}. \quad (2)$$

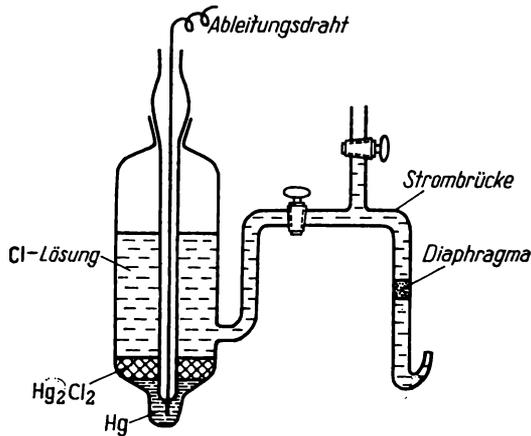


Bild G.49. Kalomelektrode

Da sich aber an der Elektrode überschüssiges Kalomel befindet, ist  $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$  durch das Löslichkeitsprodukt

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{K_L}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (3)$$

bestimmt. Einsetzen in (2) ergibt

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K_L}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (4)$$

und

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg K_L + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}. \quad (5)$$

Weil  $K_L$  eine Konstante ist, lassen sich die beiden ersten Glieder zu einer neuen Konstante  $\varepsilon^0$  zusammenfassen, und das letzte Glied kann umgestellt werden. Dann ergibt sich für das Potential der Kalomelektrode:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (6)$$

Es hängt also außer vom konstanten Glied  $\varepsilon^0$  lediglich von der Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ab. Drei Ausführungsarten der Kalomelektrode sind üblich:

1. Die „gesättigte“ Kalomelektrode  $\varepsilon^0 = +0,242$  Volt,
2. Die  $N$ -Kalomelektrode  $\varepsilon^0 = +0,280$  Volt,
3. Die  $0,1 N$ -Kalomelektrode  $\varepsilon^0 = +0,334$  Volt.

Die Angaben gesättigt,  $N$ - und  $0,1 N$ - beziehen sich auf die Konzentration der überstehenden  $\text{KCl}$ -Lösung.

Der Vorteil der gesättigten Kalomelektrode ist, daß sich bei längerer Benutzung durch Verdunsten von Wasser keine Änderungen der Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ergeben können. Doch ist ihr Potential stärker temperaturabhängig als das der beiden anderen Elektroden, weil sich die Löslichkeit von  $\text{KCl}$  mit der Temperatur verändert.

## 6.4. Potentiometrische Indizierung von Redox titrationen

Das Prinzip der Indikation ist hier am einfachsten zu erkennen. Ein Platindraht oder Platinblech dient als Indikatorelektrode. Er taucht in die gerührte Analysenlösung. Eine Strombrücke stellt die Verbindung mit der Kalomelektrode her. Die Indikatorelektrode aus Platin ist inert. Sie nimmt das Potential an, das gemäß der NERNSTschen Gleichung für das Konzentrationsverhältnis der Partner des zu titrierenden Redoxpaares gilt.

Die zwischen der Indikator- und der Vergleichselektrode gemessene Spannung ergibt sich im wesentlichen aus der Differenz der Redoxpotentiale der beiden Halbelemente. Außerdem sind in ihr noch Diffusionspotentiale enthalten. Sie entstehen an der Grenzfläche zwischen Analysenlösung und Elektrolytlösung in der Strombrücke und zwischen Elektrolytlösung in der Strombrücke und Elektrolytlösung in der Bezugselektrode.

Da die Diffusionspotentiale sich während der Titration nur unwesentlich verändern und es für die Aufstellung der potentiometrischen Titrationskurve nur auf die Potentialänderungen ankommt, dürfen die Diffusionspotentiale bei der potentiometrischen Indizierung von Titrationen unbeachtet bleiben. Sie müßten berücksichtigt werden, wenn aus einem gemessenen Potential die Konzentration der Partner eines korrespondierenden Redoxpaares berechnet werden sollte!

Die Auswertung der Titration erfolgt durch Auftragung der Potentiale der Meßzelle über dem Verbrauch an Maßlösung. Man erhält die charakteristischen  $S$ -Kurven der Potentiometrie. Ihre Wendepunkte (größte Steilheit des Kurvenverlaufs) zeigen im allgemeinen die Äquivalenzpunkte der Titration an (Bild G.50.). Ausnahmen treten z. B. bei der asymmetrischen Fällungstitration auf. Eine bessere Festlegung des Äquivalenzpunktes läßt sich aus der ersten Ableitung dieses Kurvenverlaufs vornehmen.

An die Stelle des Wendepunktes tritt dann ein Maximum im Kurvenverlauf (Bild G.50.). Moderne, selbstregistrierende Geräte können diese Differentiation automatisch vornehmen. Will man bei einfacher Anordnung diese Indizierung anwenden, dann muß man die Maßlösung in genügend kleinen konstanten Volumenschritten zugeben. Die Auftragung der Potentialänderung über dem Verbrauch an Maßlösung ergibt dann die Differentialkurve, deren extrapoliertes Maximum den Äquivalenzpunkt anzeigt.

Oft wird auch die Umschlagsmethode angewendet. Man schaltet gegen die Meßzelle das vorher ermittelte Potential des Äquivalenzpunktes und titriert, bis die Differenzspannung auf Null abgefallen ist. Auch kann man in dieser Absicht die Meßzelle mit der Platinelektrode in der zu analysierenden Lösung mit einer analogen Zelle verbinden, in der statt der zu titrierenden Lösung eine Lösung enthalten ist, deren Zusammensetzung identisch ist mit der der bis zum Äquivalenzpunkt austitrierten Analysenlösung. Bei dieser Ausführungsform der Umschlagsmethode spart man die Kalomelektrode. Zwei Zellen mit Platinelektroden, deren Lösungen durch eine Strombrücke verbunden sind, reichen aus.

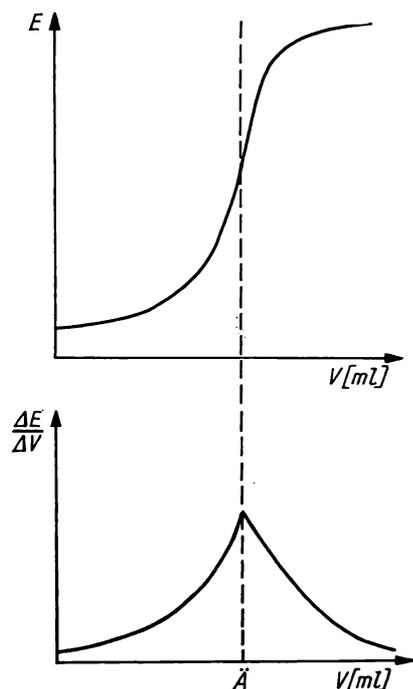


Bild G.50. Potentialverlauf bei der Titration (a) und Verlauf des Diagramms  $\Delta E/\Delta V$  (b) ( $\bar{A}$  Äquivalenzpunkt)

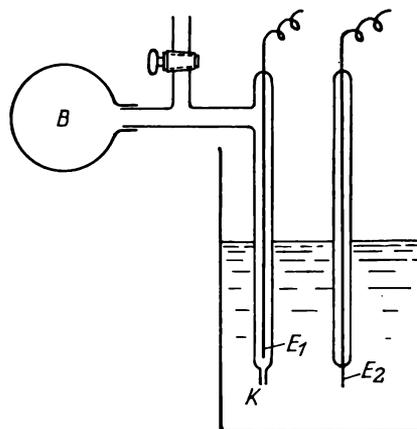


Bild G.51. Zelle zur differentialpotentiometrischen Indikation  
*B* Gummiball,  $E_1$ ,  $E_2$  Elektroden aus Pt,  
*K* Kapillare  
 (entnommen aus: F. SEEL, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963)

Die Umschlagsmethode wird vorteilhaft bei Serienanalysen analoger Lösungen angewendet.

Alle Vorteile der hier beschriebenen Varianten vereint die Differentialpotentiometrie. Sie ermöglicht eine direkte Bestimmung des Quotienten  $\Delta E/\Delta V$ . Die Versuchsanordnung ist besonders einfach (Bild G.51.).

Es ist keine Bezugselektrode und keine Strombrücke erforderlich. Zwei Platindrahtelektroden tauchen in die Lösung. Eine der beiden Elektroden befindet sich in einem Glasrohr, dessen Öffnung stark verengt ist. Durch einen Gummiball

kann in dieses Rohr Analysenlösung gesaugt werden. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden ist dann Null. Wird jetzt in die gerührte Analysenlösung Maßlösung getropft, dann ändert sich dort das Konzentrationsverhältnis des Redoxpaares. Diese Änderung kann wegen der engen Öffnung nicht so schnell auf das geringe Lösungsvolumen im Rohr übergreifen. Eine Potentialdifferenz tritt auf. Sie wird notiert. Dann nimmt man einen Konzentrationsausgleich durch mehrmaliges Spülen des Röhrchens mit Analysenlösung vor, bis das Potential wieder Null ist. Erneute Zugabe eines definierten Volumens Maßlösung und Registrieren der Potentialdifferenz schließt sich an usw.

Beim Äquivalenzpunkt besitzt der Quotient  $\Delta E/\Delta V$  den größten Wert. Aus dem bis dahin verbrauchten Gesamtvolumen  $V$  kann die Berechnung erfolgen. Sind die Volumenschritte  $\Delta V$  alle gleich groß, dann ergibt die Auftragung von  $\Delta E$  über dem verbrauchten Gesamtvolumen Maßlösung sofort die Differentialkurve des Bildes G.50. Da das geringe Flüssigkeitsvolumen im Röhrchen bei den einzelnen Umsetzungsschritten vorerst zurückbleibt, gibt es zu einem kleinen Fehler Veranlassung. Er ist um so geringer, je kleiner dieses Volumen ist.

Mit dieser Methode konnten Genauigkeiten bis 0,003% erreicht werden. Besonders vorteilhaft wird sie bei verdünnten Lösungen angewandt.

## 6.5. Fällungs- und Komplexbildungsreaktion

Das hier anzuwendende Prinzip besteht darin, daß man ein an der Reaktion beteiligtes Kation oder Anion durch Zugabe des anderen Partners zu einem korrespondierenden Redoxpaar ergänzt. Dann kann wieder in bekannter Weise durch Potentialmessung die Konzentrationsänderung des zu bestimmenden Ions bei der Umsetzung verfolgt werden.

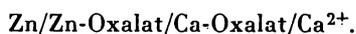
Bei Metallkationen liegt es nahe, diese Ergänzung in der Weise vorzunehmen, daß man als Indikatorelektrode das elementare Metall anwendet. Die Silberelektrode ermöglicht so z. B. die Indizierung aller Reaktionen, die unter Änderung der Konzentration der  $\text{Ag}^+$ -Ionen ablaufen.

Jedoch ist diese Art der Indizierung nur bei wenigen Metallen anwendbar, da sich das Redoxpotential solcher Systeme oft nicht genügend schnell und reproduzierbar einstellt und außerdem viele Metalle in den zu untersuchenden Lösungen  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  reduzieren können, sich also auflösen.

Manche Anionen können ebenfalls durch Zugabe des Elements zu einem Redoxpaar ergänzt werden. Zum Beispiel kann man die Titration von  $\text{J}^-$  mittels einer Fällungsreaktion auch verfolgen, indem man der Lösung eine geringe Menge  $\text{J}_2$  zusetzt und eine Platinindikatorelektrode anwendet.

Auch kann man sich oft durch Verwendung von Elektroden zweiter und dritter Art helfen. Eine solche Elektrode zweiter Art ist z. B. die bereits beschriebene Kalomelektrode. Gemäß Gleichung (6) gestattet sie die Messung der Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der überstehenden Lösung. Somit würde ihre Anwendung als Indikatorelektrode die Verfolgung einer Fällungstitration des  $\text{Cl}^-$  ermöglichen.

Eine Elektrode dritter Art wäre z. B. die Kombination:



Sie spricht auf die Konzentration  $c_{\text{Ca}^{2+}}$  an, denn diese Konzentration bestimmt die der Oxalat-Ionen und damit indirekt die der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. Die Elektrode verhält sich, obwohl zur Indikation das Redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  verwendet wird, analog wie eine (in wäßriger Lösung nicht anwendbare)  $\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}$ -Elektrode.

Tabelle G.6. zeigt einige mögliche Kombinationen von Reaktionen nebst anwendbaren indizierenden Redoxpaaren und Indikatorelektroden.

Tabelle G.6.

Titration	Indikator-elektrode	indizierendes Redoxpaar
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$	Ag	Ag/Ag <sup>+</sup>
$\text{Ag}^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{AgJ}$		
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$		
$\text{Ag}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{AgCN}$		
$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$		
$\text{Ag}^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{AgJ}$	$\text{J}_2 + \text{Pt}$	$\text{J}_2/\text{J}^-$
$\text{Tl}^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{TlJ}$		
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{J}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{J}_2$	$\text{Fe}^{2+} + \text{Pt}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_6^{3-}$		

### 6.6. Die potentiometrische Indikation von Säure-Base-Reaktionen

Hier soll die Änderung des  $p\text{H}$ -Wertes einer Analysenlösung durch eine  $p\text{H}$ -Messung verfolgt werden. Neben der konstanten Bezugs elektrode ist also eine Elektrode erforderlich, deren Potential von der Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen oder der  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Analysenlösung bestimmt wird. Als indizierende Redoxpaare sind denkbar  $\text{H}^+/\text{H}_2$  und  $\text{OH}^-/\text{O}_2$ .

Die Wasserstoffelektrode bedient sich zur Indikation des Redoxpaares  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Ein zur Vermeidung der Überspannung platinierter Platindraht (oder Blech) wird von gereinigtem Wasserstoffgas umspült und taucht in die Analysenlösung. Gemäß der NERNSTschen Gleichung errechnet sich das Potential für das Redoxpaar:



zu

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (7)$$

worin  $p_{\text{H}_2}$  den Partialdruck des gasförmigen Wasserstoffs in Atmosphären bedeutet.

Für den Fall  $p_{\text{H}_2} = 1$  und weil  $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  übereinkunftsgemäß gleich Null gesetzt, ist

$$\varepsilon = +0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} \quad (8)$$

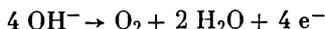
oder

$$\varepsilon = -0,059 \cdot p\text{H}, \quad (9)$$

woraus zu erkennen ist, daß sich das Potential der Meßzelle bei Änderung des  $p\text{H}$ -Wertes der Analysenlösung um eine Einheit um 59 mV verschiebt.

Eine acidimetrische Titration kann auch ausgeführt werden, indem man anstelle der Wasserstoffelektrode lediglich blankes Platinblech als Indikator-elektrode in die Lösung taucht.

Als potentialbildendes Redoxpaar tritt in diesem Falle die Kombination



auf. Die NERNSTsche Gleichung ergibt hier:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \quad (10)$$

worin  $P_{\text{O}_2}$  der Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft ist. Wenn sich Gleichgewicht eingestellt hat, entspricht ihm eine bestimmte konstante Aktivität des gelösten  $\text{O}_2$ . Die Konstanten können zu  $\varepsilon^0$  zusammengefaßt werden. Dann folgt

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}. \quad (11)$$

Wegen  $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_W$  oder  $a_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{a_{\text{H}^+}}$

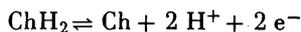
ergibt sich durch Einsetzen in (11) und neuerliches Zusammenfassen des konstanten logarithmischen Gliedes mit  $\varepsilon^0$  zu  $\varepsilon^{0''}$ :

$$\varepsilon = \varepsilon^{0''} - 0,059 \cdot \text{pH}. \quad (12)$$

Durch Vergleich von (9) und (12) kann man erkennen, daß die blanke Platinelektrode in der Lösung in gleicher Weise auf die Änderung des pH-Wertes reagiert wie die Wasserstoffelektrode. Die Potentiale unterscheiden sich lediglich um den Absolutwert  $\varepsilon^{0''}$ . Allerdings wurde hier die recht beträchtliche Überspannung von Sauerstoff an Platin vernachlässigt. Sie führt zum Auftreten eines weiteren additiven Gliedes.

Die Reproduzierbarkeit der Potentiale an der zuletzt beschriebenen Indikator-elektrode wird durch die starke Hemmung des Elektrodenprozesses und durch Schwankungen der Aktivität des gelösten  $\text{O}_2$  beeinträchtigt.

Deshalb benutzt man oft, wenn man die relativ aufwendige Wasserstoffelektrode vermeiden will, die sog. Chinhydronelektrode. Bei ihr wird zur Indizierung von  $a_{\text{H}^+}$  ein anderes reversibles Redoxpaar verwendet, dessen Redoxpotential pH-abhängig ist. Chinhydrin ist ein Additionsprodukt von Chinon (Ch) und Hydrochinon ( $\text{ChH}_2$ ) im Molverhältnis 1. In wäßriger Lösung dissoziiert es in seine beiden Bestandteile. Sie sind durch die Redoxbeziehung



miteinander verknüpft.

Die Anwendung der NERNSTschen Gleichung ergibt hier

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ch}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ChH}_2}}$$

oder

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ch}}}{a_{\text{ChH}_2}} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Da aber bei Auflösung von Chinhydron das Verhältnis  $a_{\text{Ch}}/a_{\text{ChH}_2} = 1$  ist, folgt

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Das Potential einer Platinelektrode, die in eine wäßrige Lösung von Chinhydron taucht, hängt also in gleicher Weise vom pH-Wert ab wie das einer Wasserstoffelektrode. Beide unterscheiden sich lediglich durch einen Absolutwert.

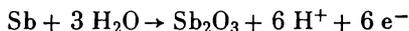
Die Vorteile einer Chinhydronelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode liegen in ihrer leichten Herstellbarkeit, der schnellen Potentialeinstellung und dem relativ hohen Standardpotential ( $\varepsilon^0 = +0,703$  Volt).

Letzterer Umstand ermöglicht ihre Anwendung auch dann, wenn in der Analysenlösung Substanzen enthalten sind, die bei der Wasserstoffelektrode durch den Wasserstoff am Platin reduziert werden würden. So ist z. B. die Titration von verdünnter  $\text{HNO}_3$  in diesem Falle möglich. In alkalischen Lösungen, deren pH-Wert größer als 8,5 ist, kann sie allerdings nicht mehr angewendet werden. Die Komponente Hydrochinon ist eine schwache zweibasige Säure, die von diesem pH-Wert an weitgehend dissoziiert vorliegt, so daß das Potential nicht mehr in einfacher Weise vom pH-Wert abhängt. Außerdem wird Chinhydron in stark alkalischer Lösung leicht oxydiert (auch durch Luftsauerstoff).

Die Vorzüge der Chinhydronelektrode führten auch zu ihrer Anwendung als Bezugslektrode. Da sich bei ihr durch Änderung des pH-Wertes leicht ein bestimmtes Potential einstellen läßt, kann man sie günstig bei der potentiometrischen Indikation nach der Umschlagsmethode einsetzen.

Auch Oxidelektroden sind zur pH-Messung verwendbar, allerdings nur in dem pH-Bereich, in dem das Oxid nicht aufgelöst wird.

Ein sehr verbreiteter Typ ist die Antimonelektrode. Ein Antimonstab dient als Indikatorelektrode. Auf seiner Oberfläche stellt sich das Gleichgewicht:



ein. Die NERNSTSCHE Gleichung liefert für ihn wieder die bekannte Abhängigkeit

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \cdot \text{pH}.$$

Allerdings ist der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Potential in der Praxis nicht eindeutig linear. Deshalb muß für das jeweils zu untersuchende System eine Eichung vorgenommen werden. Der pH-Wert kann also mit dieser Elektrode nur in einem engen Intervall günstig registriert werden. Eine Verwendung der Antimonelektrode für acidimetrische Titrationen ist nicht sinnvoll.

Breiteste Anwendung im pH-Bereich 1 bis 14 findet heute die sog. Glaselektrode. Sie besteht aus einem Glasrohr, das zu einer kugelförmigen Glasmembran erweitert ist.

Im Inneren befindet sich eine Ableitelektrode, z. B. ein Silberdraht, der in eine gesättigte Lösung von  $\text{AgCl}$  in Wasser, mit der die Elektrode gefüllt ist, eintaucht.

In der Analysenlösung nimmt diese Elektrode ein Potential an, das der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenaktivität proportional ist und gegen eine konstante Bezugslektrode gemessen werden kann. Die Ursachen für dieses Verhalten sind noch nicht völlig geklärt. Möglicherweise liegen sie in der Ausbildung einer Potentialdifferenz an

der Glasmembran, bedingt durch die auf beiden Seiten unterschiedliche adsorptive Beladung mit  $H^+$  proportional zu den Konzentrationen von  $H^+$  in beiden Lösungen.

Die Zusammensetzung der für die Membran verwendeten Gläser ist von großem Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Glaselektrode. Die verschiedensten Ausführungsformen sind im Handel. Für eine gute Reproduzierbarkeit der Elektrode ist eine ständige Aufbewahrung der Membran unter Wasser erforderlich. Ein wesentlicher Vorteil der Glaselektrode ist, daß die Anzeige des pH nicht durch die Anwesenheit von oxydierenden oder reduzierenden Substanzen beeinflußt wird und daß keine Vergiftungserscheinungen auftreten, die sich z. B. bei der Wasserstoffelektrode sehr stark bemerkbar machen können.

## G.7. Die Konduktometrie

### 7.1. Allgemeines

Die Konduktometrie ist ein elektrochemisches Indikationsverfahren, das die im Verlaufe einer Titrationsreaktion erfolgende Änderung der Wechselstromleitfähigkeit zur Anzeige des Äquivalenzpunktes ausnutzt. Man spricht deshalb auch von einer Leitfähigkeitstitation.

Im Gegensatz zu anderen elektrochemischen Indikationsverfahren wie Potentiometrie, Amperometrie, Voltametrie ist zu beachten, daß sich die Wechselstromleitfähigkeit additiv aus den Einzelleitfähigkeiten aller in der Lösung enthaltenen Ionen zusammensetzt, unabhängig davon, ob sie an der Reaktion teilnehmen oder nicht. Somit spricht die Konduktometrie im Unterschied zu den anderen genannten Verfahren nicht selektiv auf den Vorgang an, der den angewendeten Maßreaktionen zugrunde liegt, sondern reagiert nur auf die Änderung des mit ihr verbundenen Beitrages zur Summe der Beiträge aller in der Lösung vorhandenen Ionen.

Daraus folgt, daß die Leitfähigkeitstitation um so ungenauer wird, je höher die Konzentration der Lösung an fremden, nicht an der maßanalytischen Reaktion beteiligten Ionen ist. Oder umgekehrt: Sie wird am günstigsten bei Lösungen mit geringem Fremdelektrolytgehalt angewendet.

### 7.2. Grundlagen

Leitfähigkeitsmessungen sind Widerstandsmessungen, da die Leitfähigkeit ( $\lambda$ ) mit dem Widerstand ( $w$ ) durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{w} \quad (1)$$

zusammenhängt.

Der Widerstand eines Leiters ist dessen Länge ( $l$ ) direkt und seinem Querschnitt ( $q$ ) indirekt proportional:

$$w = \varrho \cdot \frac{l}{q} \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\varrho$  wird, bezogen auf eine Leiterlänge von 1 cm und einen Leiterquerschnitt von 1 cm<sup>2</sup>, als spezifischer Widerstand definiert. Sein reziproker Wert ist die spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ):

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} . \quad (3)$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\kappa = \frac{l}{w \cdot q} . \quad (4)$$

Daraus ist zu erkennen, daß die Dimension der spezifischen Leitfähigkeit  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , also reziproke Ohm pro Zentimeter ist.

Die Wechselstromleitfähigkeit verdünnter Elektrolytlösungen wird bestimmt durch:

- die Anzahl der Ionen in der Lösung, also durch ihre Konzentration,
- die Anzahl der Elementarladungen, die jedes Ion zu transportieren vermag, also durch die Ionenladung,
- die Ionenbeweglichkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der Ionen gleicher Ionenladung in einem elektrischen Feld gleicher Stärke zur Elektrode wandern.

Alle drei Einflüsse werden im Begriff der äquivalenten Ionenleitfähigkeit ( $\check{A}_\lambda$ ) zusammengefaßt. Dieses Maß gestattet die Voraussage des Verlaufs von konduktometrischen Titrationskurven. Deshalb sollen einige Werte aufgeführt werden (Tabelle G.7.). Sie gelten für wäßrige Lösungen bei einer Temperatur von 18 °C. Natürlich handelt es sich dabei um solvatisierte Ionen.

Tabelle G.7.

Kation	$\check{A}_\lambda$	Anion	$\check{A}_\lambda$
H <sup>+</sup>	315	OH <sup>-</sup>	174
Li <sup>+</sup>	33	F <sup>-</sup>	48
Na <sup>+</sup>	43	Cl <sup>-</sup>	66
K <sup>+</sup>	65	Br <sup>-</sup>	68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	65	J <sup>-</sup>	67
Rb <sup>+</sup>	67	CN <sup>-</sup>	56
Cs <sup>+</sup>	68	SCN <sup>-</sup>	57
Ag <sup>+</sup>	54	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55
Tl <sup>+</sup>	66	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	48
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62
1/2 Be <sup>2+</sup>	28	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	59
1/2 Mg <sup>2+</sup>	46	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	53
1/2 Ca <sup>2+</sup>	52	JO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	48
1/2 Sr <sup>2+</sup>	52	HCOO <sup>-</sup>	47
1/2 Ba <sup>2+</sup>	55	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	34
1/2 Zn <sup>2+</sup>	46	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	69
1/2 Cd <sup>2+</sup>	48	1/2 CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	72
1/2 Pb <sup>2+</sup>	61	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	60
1/2 Mn <sup>2+</sup>	44	1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	63
1/2 Cu <sup>2+</sup>	47	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28
1/2 Ni <sup>2+</sup>	49	1/3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69

Auffallend sind die hohen Leitfähigkeitswerte für  $H^+$  und  $OH^-$ . Das liegt an einem besonderen Fortbewegungsmechanismus der Ladungen bei diesen beiden Ionen.

In der Reihe der Alkalien und Erdalkalien ist zu erkennen, daß die Leitfähigkeit mit wachsendem Ionenradius von Li nach Cs und von Be nach Ba zunimmt.

Das liegt daran, daß die kleinen Kationen mit einer viel stärkeren Hydrathülle umgeben sind, die bei der Wanderung mitgenommen wird. Dadurch ist der effektive Querschnitt der wandernden Teilchen bei ihnen besonders groß.

Das hat eine hohe Reibung im Lösungsmittel zur Folge. Diese Reibung wird allgemein durch Temperaturerhöhung wegen der abnehmenden Viskosität des Lösungsmittels verringert.

Eine Temperatursteigerung um  $1^\circ C$  hat eine Vergrößerung der Leitfähigkeit um ungefähr 1 bis 2% zur Folge. Darum muß bei genauen konduktometrischen Messungen auf gute Temperaturkonstanz geachtet werden.

### 7.3. Die Meßanordnung

Es wird eine Wechselspannung verwendet, weil Gleichstrom eine elektrolytische Zersetzung der Elektrolytlösung und damit Polarisation der Meßelektroden bewirken würde. Die Frequenz muß genügend hoch sein, um diese Polarisation zu vermeiden. Bei verdünnten Lösungen sind 1000 Hz erforderlich, für stärker elektrolythaltige Lösungen reichen bereits 50 Hz.

Es wird eine WHEATSTONESCHE Brückenschaltung angewendet (Bild G.52.).

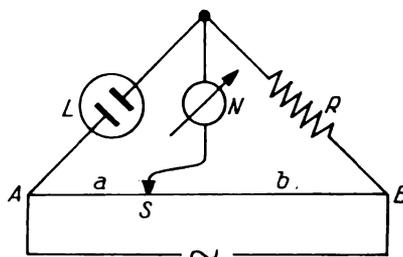


Bild G.52. Meßanordnung, WHEATSTONESCHE Brückenschaltung

*L* Leitfähigkeitszelle, *R* Vergleichswiderstand, *N* Nullinstrument (Galvanometer), *S* Schleifkontakt, *AB* kalibrierter Widerstandsdraht von 1000 mm Länge und etwa  $30 \Omega$

Der Schleifkontakt wird so lange verschoben, bis das Instrument keinen Strom mehr anzeigt. Das ist der Fall, wenn sich die Abschnitte *a* und *b* der durch den Schleifkontakt unterteilten Strecke *AB* zueinander wie der unbekannte Widerstand der Leitfähigkeitszelle  $W_L$  zum Vergleichswiderstand *W* verhalten:

$$\frac{a}{b} = \frac{W_L}{W} \quad (5)$$

Daraus errechnet sich der Widerstand in der Leitfähigkeitszelle zu:

$$W_L = \frac{a \cdot W}{b} . \quad (6)$$

Der Vergleichswiderstand  $W$  wird zweckmäßig so dimensioniert, daß er den mittleren Wert von  $W_L$  besitzt. Dann sind bei der Ablesung  $a$  und  $b$  ungefähr gleich groß. Das ermöglicht maximale Ablesegenauigkeit (*warum?*).

Als einfachstes Nullinstrument kann ein Telefonhörer verwendet werden. Der Schleifkontakt wird dann solange verschoben, bis der Summton im Hörer minimale Lautstärke hat. Moderne Geräte erreichen höhere Genauigkeiten durch Anwendung von Wechselstromgalvanometern oder durch das magische Auge. So ist es heute möglich, Widerstände von  $10^5$  bis  $10^6 \Omega$  auf 1% genau zu erfassen.

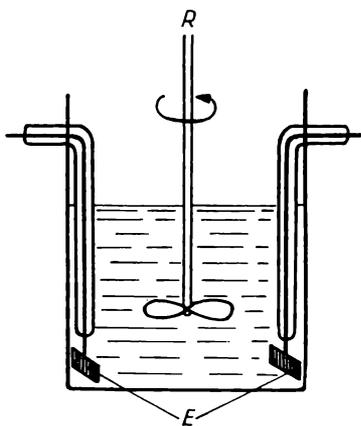


Bild G.53. Leitfähigkeitsmeßzelle  
E platierte Platinelektroden, R Rührer

Es gibt sogar Konduktoskope, deren Maßempfindlichkeit so groß ist, daß eine Temperaturänderung von 1%, also eine Änderung der Leitfähigkeit von etwa 2%, bereits den Vollausschlag des Instrumentes bewirkt. Um diese Empfindlichkeiten voll auszunutzen, muß eine Temperaturkonstanz von 0,005° garantiert werden.

Die Durchführung der konduktometrischen Bestimmung erfolgt in einer Leitfähigkeitszelle (Bild G.53.), in der sich die zu titrierende Flüssigkeit befindet. Gewöhnlich handelt es sich um ein Glasgefäß mit zwei fest installierten Platinblechelektroden der Größe 1 bis 2 cm<sup>2</sup>. Bei der Titration von Lösungen geringer Leitfähigkeit sollten die Elektroden groß sein und ihr Abstand voneinander klein und umgekehrt. Um die Polarisierung der Elektroden bei der Messung zu vermeiden, werden sie vorher platinieren. Zu diesem Zweck wird die sorgfältig gereinigte Zelle mit einer Lösung von 3 g Platinchlorwasserstoffsäure und 25 mg Bleiacetat in 100 ml destilliertem Wasser gefüllt. Die beiden Elektroden werden leitend verbunden und als Katode gegen eine zusätzlich eingetauchte Platinanode geschaltet, die sich in der Mitte zwischen den beiden Elektroden befindet. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Spannung von 4 Volt und einer Stromdichte von höchstens 30 mA pro cm<sup>2</sup> Elektrodenfläche über eine Zeit von ungefähr 10 Minuten. Danach

wird die Lösung entfernt und durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersetzt, in der noch einmal kurze Zeit elektrolysiert wird. Schließlich wird das Leitfähigkeitsgefäß mit destilliertem Wasser gründlich gereinigt.

Um die Wirksamkeit der Platinierung zu erhalten, soll das Gefäß bei Aufbewahrung immer mit destilliertem Wasser gefüllt sein.

Für Absolutmessungen der Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) ist es nach Gleichung (4):

$$\kappa = \frac{1}{w} \cdot \frac{l}{q}$$

erforderlich,  $w$  zu messen und  $l/q$  zu kennen ( $l$  = Elektrodenabstand;  $q$  = Querschnitt der Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden, durch die die Leitung erfolgt). Da beide Größen durch Ausmessungen nur mit geringer Genauigkeit erhältlich sind, faßt man sie zur Widerstandskapazität ( $C$ ):

$$C = \frac{l}{q} \quad (7)$$

zusammen. Dann wird aus (4):

$$\kappa = \frac{1}{w} \cdot C. \quad (8)$$

$C$  ist eine Zellenkonstante. Ihr Wert läßt sich leicht und genau durch Bestimmung des Widerstandes einer Eichlösung bekannter Leitfähigkeit (z. B. 1  $\text{N}$   $\text{KCl}$ :  $\kappa_{18^\circ} = 0,09827 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) in der Meßzelle erhalten.

Für konduktometrisch indizierte Titrationsen ist die Kenntnis der Größe von  $C$  nicht erforderlich, da nur die Änderung von  $\kappa$  bei der Titration interessiert, nicht aber die Absolutgröße von  $\kappa$ .

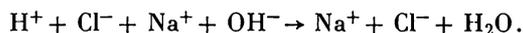
Bedingung ist jedoch, daß sich  $C$  während der Titration nicht verändert.

Deshalb dürfen die Elektroden nicht zu dicht unter der Flüssigkeitsoberfläche angebracht sein. Auch soll sich das Volumen der Lösung bei der Titration nicht wesentlich vergrößern. Zu 50 ml Lösung sollten bei der Titration höchstens 5 ml einer verhältnismäßig konzentrierten Reagenzlösung zugefügt werden. Man muß daher Mikrobüretten, die in 0,01 ml unterteilt sind, anwenden, wenn man die gleiche Ablesegenauigkeit wie bei gewöhnlichen Titrationsen erhalten will.

Der Grund für diesen Einfluß des Füllstandes auf  $C$  liegt darin, daß die Leitung zwar überwiegend, aber nicht allein durch den Lösungsteil erfolgt, der sich zwischen den Elektroden befindet und ihren Querschnitt  $q$  hat.

#### 7.4. Der konduktometrische Kurvenverlauf

Betrachten wir als Beispiel die Neutralisationsreaktion von  $\text{HCl}$  mit  $\text{NaOH}$ :



$\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  treten zu praktisch undissoziiertem Wasser zusammen, das keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Die Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen bleibt praktisch unverändert, wenn man die geringe Volumenzunahme der Lösung bei der Titration vernachlässigen darf. Damit wird die Änderung der Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt durch den Ersatz von  $\text{H}^+$  durch  $\text{Na}^+$  bedingt.

Da die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Na}^+$  erheblich kleiner ist als die von  $\text{H}^+$  (s. Tabelle G.7.), nimmt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt ab. Ihre Darstellung als Funktion des zugesetzten Volumens Maßlösung liefert eine fallende Gerade, deren Steilheit allgemein um so größer ist, je größer die Differenz der beiden Ionenleitfähigkeiten ist.

Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes findet kein Verbrauch von  $\text{H}^+$  mehr statt. Statt dessen werden der Lösung weiter  $\text{Na}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zugesetzt. Auch die  $\text{OH}^-$ -Ionen werden jetzt nicht mehr verbraucht. Sie liefern einen hohen Beitrag zur Leitfähigkeit.

Während also vor dem Äquivalenzpunkt eine proportional der Differenz der Ionenleitfähigkeiten von  $\text{H}^+$  und  $\text{Na}^+$  fallende Gerade erhalten wurde, steigt die Gerade nach dem Äquivalenzpunkt mit einer Steilheit, die sich aus der Summe der Leitfähigkeiten von  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$  ergibt.

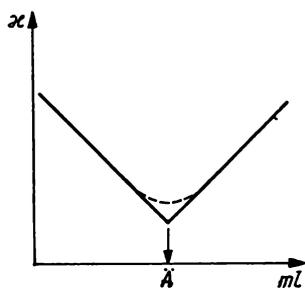


Bild G.54.a. Titration einer starken Säure mit einer starken Base  
 $\bar{\Delta}$  Äquivalenzpunkt,  $\kappa$  Leitfähigkeit

Die Abszisse des Schnittpunktes beider Geraden kennzeichnet den Äquivalenzpunkt. Die Kurven verlaufen geradlinig, solange die einzelnen Ionen entweder gar nicht oder quantitativ reagieren. Weil diese Bedingung immer nur angenähert erfüllt ist, beobachtet man bei genauen Messungen in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes immer einen mehr oder minder gekrümmten Kurvenverlauf (s. Bild G.54.a.).

Die Krümmung ist um so stärker, je größer bei der Fällungstitration die Löslichkeit des ausgefallenen Niederschlags oder bei der Komplexbildungstitration die Komplexkonstante ist.

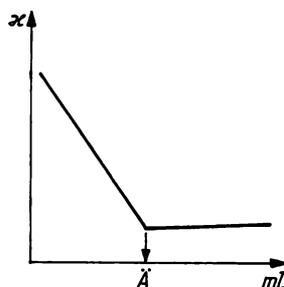
Bei der Auswertung kann diese Krümmung jedoch unberücksichtigt bleiben, wenn sie nicht allzu groß ist. Mehrere Meßpunkte (meist reichen fünf) zu beiden Seiten des Äquivalenzpunktes werden durch jeweils eine Gerade verbunden. Der interpolierte Schnittpunkt beider Geraden zeigt den Äquivalenzpunkt zuverlässig an. Hieraus ist ein Vorteil der Konduktometrie gegenüber der Potentiometrie ersichtlich: Es braucht nicht der gesamte Kurvenverlauf registriert zu werden. Wenige Meßpunkte reichen aus.

## 7.5. Anwendungsbereich und Anwendungsbeispiele

Der Kurvenverlauf jedes konduktometrischen Titrationsdiagrammes ist allgemein dadurch charakterisiert, daß an die Stelle der bei der Reaktion ver-

brauchten Ionenart in der vorgelegten Analysenlösung eine andere Ionenart aus der Reagenzlösung mit größerer oder kleinerer Leitfähigkeit tritt. Dementsprechend erhält man bis zum Äquivalenzpunkt steigende oder fallende Geraden. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes findet kein Verbrauch des zugesetzten Reagens mehr statt. Deshalb steigen die Geraden hier immer an, wenn auch je nach Reagens unterschiedlich stark. Die Genauigkeit der Indikation des Äquivalenzpunktes hängt nun weitgehend davon ab, unter welchem Winkel sich die Geraden schneiden. Er soll möglichst spitz sein. Dann lassen sich Genauigkeiten von  $\pm 0,30\%$  erreichen. Meist kommt man jedoch nur bis  $\pm 1\%$ . Die Forderung nach möglichst kleinen Schnittwinkeln wird am besten bei Neutralisationsreaktionen erfüllt, da  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen besonders große Leitfähigkeitsbeiträge liefern (s. Tabelle G.7.). Daneben sind aber auch viele Fällungsreaktionen und manche Komplexbildungsreaktionen geeignet.

Bild G.54.b. Titration einer starken Säure  
mit einer schwachen Base  
 $\bar{A}$  Äquivalenzpunkt,  $\kappa$  Leitfähigkeit



Grundsätzlich wäre es auch möglich, Redoxreaktionen konduktometrisch zu indizieren, wenn sich bei ihnen die  $H_3O^+$ -Konzentration ändert. Doch geben die anderen Indikationsmethoden hier bessere Ergebnisse.

Bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base erhält man den Kurventyp des Bildes G.54.a.

Wird eine starke Säure mit einer schwachen Base wie z. B.  $NH_3$  titriert, dann steigt die Gerade hinter dem Äquivalenzpunkt nur wenig an, weil das gebildete Salz stark dissoziiert und seine Kationen (hier  $NH_4^+$ ) die Dissoziation des Laugenüberschusses durch Pufferwirkung stark zurückdrängen. Der dabei erhaltene Kurventyp wird durch Bild G.54.b. dargestellt.

Bei der Titration einer starken Base mit einer schwachen Säure wird ein analoger Kurvenverlauf erhalten.

Ein anderes Bild zeigt die Umkehrung der beiden letzten Fälle, nämlich die Titration einer schwachen Base (oder Säure) mit einer starken Säure (bzw. Base).

Die schwache Base (oder Säure) ist nur wenig dissoziiert und besitzt deshalb nur geringe Leitfähigkeit. Im Verlaufe der Neutralisation bildet sich dissoziiertes Salz. Dadurch wird die Dissoziation der schwachen Säure oder Base noch zurückgedrängt. Deshalb sinkt die Leitfähigkeit am Anfang der Titration etwas. Dann überwiegt der Leitfähigkeitsbetrag des entstehenden Salzes. Die Leitfähigkeit steigt. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes wird  $OH^-$  (bzw.  $H_3O^+$ ) nicht mehr verbraucht. Deshalb steigt von hier die Leitfähigkeit erheblich steiler. Dieser Typ wird durch Bild G.54.c. gekennzeichnet.

Für die Titration einer starken und einer schwachen Säure (Base) nebeneinander mit einer starken Base (Säure) folgt durch Kombination von Bild G.54.a. mit Bild G.54.c. der Kurventyp des Bildes G.54.d. Für die Praxis dieses Falles müssen die Dissoziationskonstanten der beiden Säuren (Basen) ausreichend verschieden sein. Andernfalls treten größere gekrümmte Kurventeile auf, die die Erkennung der Äquivalenzpunkte unmöglich machen können.

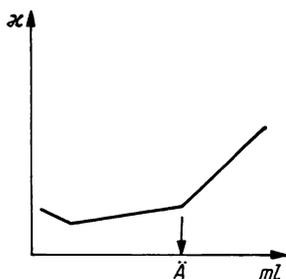


Bild G.54.c. Titration einer schwachen Säure (oder Base) mit einer starken Base (oder Säure)

$\bar{A}$  Äquivalenzpunkt,  $\kappa$  Leitfähigkeit

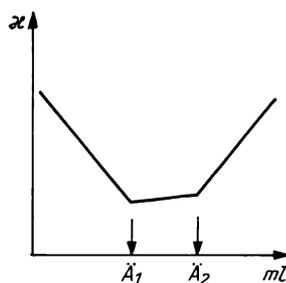


Bild G.54.d. Titration einer starken und einer schwachen Säure (oder Base) nebeneinander mit einer starken Base (oder Säure)

$\bar{A}_1, \bar{A}_2$  Äquivalenzpunkte,  $\kappa$  Leitfähigkeit

*Man überlege den Kurvenverlauf bei der Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base und erörtere die Schwierigkeiten einer solchen Titration!*

An die Neutralisationstitrations schließen sich als wesensähnlich die Verdrängungstitrations an.

Lösungen von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren (und umgekehrt) lassen sich durch starke Säure (bzw. Basen) titrieren. Wir nennen als Beispiel die Titration von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{NaOH}$  und die von Natriumacetat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Neigung der Geraden vor dem Äquivalenzpunkt richtet sich nach dem Verhältnis der äquivalenten Ionenleitfähigkeiten des verdrängenden und des verdrängten Ions, im Falle unserer Beispiele also nach  $\bar{A}_{\text{NH}_4^+}$  und  $\bar{A}_{\text{Na}^+}$  (besser als  $\text{K}^+$ ; warum?) oder nach  $\bar{A}_{\text{Ac}^-}$  und  $\bar{A}_{\text{SO}_4^{2-}}$ .

Ist die Leitfähigkeit des verdrängenden Ions größer als die des verdrängten, dann erfolgt Anstieg, im umgekehrten Falle Abfall. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes schließt sich steiler Anstieg an.

Die Bedingung für die Ausführung der Verdrängungstitration ist die gleiche wie bei der Bestimmung einer starken und einer schwachen Säure (Base) nebeneinander:

Die Dissoziationskonstanten der verdrängenden starken Säure (Base) und der verdrängten schwachen Säure (Base) müssen ausreichend verschieden sein.

Ein weiteres Beispiel für eine Verdrängungstitration ist die Bestimmung von  $\text{CO}_3^{2-}$ . Daraus folgt aber auch, daß bei allen Neutralisationstitrations carbonatfreie Laugen verwendet werden müssen, weil sonst nicht unerhebliche Fehler auftreten können.

Zahlreiche brauchbare Fällungsreaktionen können in der klassischen Maßanalyse nicht ausgenutzt werden, weil es keine geeigneten Indikatoren zur zuverlässigen Endpunktserkennung gibt. Hier ist neben den anderen elektrochemischen Indikationsmethoden auch die Anwendung der Konduktometrie günstig.

Bei der Fällungstitation wird allgemein ein Kation oder Anion der Analysenlösung durch das Anion (bzw. Kation) der Maßlösung ausgefällt. Das bedeutet aber, daß an die Stelle des aus der Analysenlösung ausgefallenen Kations das Kation der Maßlösung tritt, oder es findet ein entsprechender Ersatz des Anions statt.

Deshalb kann die Gerade vor dem Äquivalenzpunkt fallen oder steigen, je nachdem ob das ausfallende oder das hinzukommende Ion die größere Leitfähigkeit besitzt. Nach dem Äquivalenzpunkt erfolgt wieder steiler Anstieg, weil sowohl das Anion als auch das Kation der zugegebenen Maßlösung unverändert in Lösung bleiben und dadurch stark zunehmende Leitfähigkeit bewirkt wird.

Man nehme eine Abschätzung des zu erwartenden konduktometrischen Kurvenverlaufs bei der Titration der Halogenide  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  mit  $\text{AgNO}_3$ - oder  $\text{AgAc}$ -Lösung vor. Das gleiche überlege man für die Titration einer  $\text{Ag}^+$ -Lösung mit Maßlösung der verschiedenen Alkalichloride!

Die Schwierigkeiten bei der Anwendung der Konduktometrie auf Fällungsreaktionen liegen darin, daß die entsprechenden Niederschläge manchmal nicht eindeutig zusammengesetzt sind oder durch Adsorption von Ionen aus der Lösung die Leitfähigkeit fälschen. Diese Fehler verlieren bei großer Verdünnung an Einfluß. Mittels einer empfindlichen modernen Meßanordnung kann man hier gerade bei geringen Konzentrationen gute Ergebnisse erzielen. So konnten äußerst kleine Mengen von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser als Maßlösung zuverlässig titriert werden. Dabei läuft folgende Reaktion ab:



Der Kurvenverlauf der Leitfähigkeit ist hier wegen der Entstehung sehr gut leitender  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen vor dem Äquivalenzpunkt steil ansteigend, danach praktisch parallel zur Abszissenachse. Bei manchen Fällungsreaktionen nimmt der Niederschlag erst nach einiger Zeit konstante Zusammensetzung an. Das äußert sich bei der Konduktometrie so, daß sich die Leitfähigkeit nach Reagenszusatz noch langsam ändert und erst nach einiger Zeit einen konstanten Wert annimmt. Ein Beispiel hierfür ist die Fällung von  $\text{BaSO}_4$ . Bei höheren Temperaturen stellen sich diese Endwerte meist viel schneller ein. Deshalb wird in solchen Fällen bei konstant gehaltener höherer Temperatur gearbeitet. Zum Beispiel kann man das Leitfähigkeitsgefäß mit dem Dampf einer konstant siedenden Flüssigkeit umspülen.

Die Fällungstitation von  $\text{SO}_4^{2-}$  mit  $\text{BaAc}_2$ -Lösung (*warum nicht  $\text{BaCl}_2$ ?*) wird auf diese Weise gut durchführbar.

Es sei abschließend noch erwähnt, daß konduktometrische Titrationsen auch in nichtwäßrigen Lösungen durchgeführt werden können.

## G.8. Die Hochfrequenzindikation

Die Hochfrequenzindikation kann als eine Weiterentwicklung der konduktometrischen Indikation angesehen werden. Sie arbeitet mit hochfrequenten Wechselströmen im MHz-Bereich. Die Messung erfolgt nicht mit Elektroden, die in die

Lösung eintauchen. Darin liegt ein wesentlicher Vorteil. Störende Wechselwirkungen der Elektrodenoberflächen mit der Analysenlösung (Korrosion, Polarisierung, Überspannung) können nicht auftreten.

Die Glas- und Keramikgefäße, in denen sich die Lösungen befinden, werden in Meßzellen eingebracht, die als Kondensatoren oder als Induktionsspulen wirken. Um das Gefäß, das die Analysenlösung enthält, ist ein ringförmiger (Kapazitätszelle) oder spulenförmiger (Induktionszelle) Leiter angebracht. Er besitzt keinen galvanischen Kontakt mit der Lösung. Die Kapazitätszelle wird mit einer Induktionsspule bzw. die Induktionszelle mit einem Kondensator zu einem elektrischen Schwingkreis geschaltet.

Bei der Bestimmung erfolgt eine Beeinflussung der Kenndaten des Schwingkreises durch die Analysenlösung in der Zelle. Je nach ihrer Zusammensetzung verändern sich im Schwingkreis Stromfluß und Frequenz. Bei konstant gehaltener Frequenz ist die Stromstärke als Funktion der Konzentration der Analysenlösung eine Glockenkurve. Die Frequenz als Funktion der Konzentration gemessen, liefert eine *S*-Kurve. Nur im geradlinigen Teil dieser Kurven besteht direkte Proportionalität zwischen Meßgröße und Leitfähigkeit. In diesem Gebiet werden Titrationskurven erhalten, die denen der Konduktometrie analog sind. Die Lage dieser Bereiche wird durch die Meßfrequenz, die Eigenschaften der verwendeten Meßzelle und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels verschoben. Der begrenzte Meßbereich erfordert also zur Erreichung einer optimalen Anzeige eine Anpassung des Meßschwingkreises an die jeweilige Analysenlösung.

Allgemein gilt: Höhere Konzentrationen erfordern höhere Frequenzen. Zum Beispiel hat ein 35-MHz-Titrimeter den Bereich größter Empfindlichkeit bei wäßriger Salzsäure im Konzentrationsgebiet  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}$  N-Lösungen.

Zur Titration von 0,01 bis 1 N-Lösungen müssen etwa 350 MHz angewandt werden.

Durch eine andere Ausführung der elektrodenlosen Indikation kommt man zur sog. RC-Titration (bzw. RL-Titration). Mit diesen Methoden läßt sich die Begrenzung des Meßbereiches überwinden. Man erhält dann eine der Leitfähigkeit der Lösung proportionale Frequenz, die zur Anzeige verwendet werden kann. Ein genaueres Eingehen auf die Grundlagen dieser Methoden ist hier nicht möglich. Diesbezüglich sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Der Anwendungsbereich dieser Verfahren umfaßt acidimetrische, Fällungs-, Redox- und Komplexbildungstitrationen. Dabei kann mit ihnen in nichtwäßrigen Systemen ebenso wie in wäßrigen Lösungen gearbeitet werden. Auch können Titrationen in größeren Verdünnungen als konduktometrisch möglich indiziert werden. Bei Wahl einer geeigneten Verdünnung sind die Äquivalenzpunkte auch hier aus den Titrationskurven geradlinig extrapolierbar.

## **G.III. OPTISCHE METHODEN IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE**

Die Grundlagen der Entstehung von Atom- und Molekülspektren wurden bereits dargestellt. Hier sollen einige der wichtigsten Möglichkeiten ihrer Anwendung zur quantitativen Analyse von Stoffen kurz behandelt werden.

### **G.1. Die Emissionsspektralanalyse**

#### **1.1. Allgemeines Prinzip, Empfindlichkeit und Genauigkeit**

Die Emissionsspektralanalyse gestattet den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung aller metallischen Elemente und vieler Nichtmetalle. Ihre Vorzüge liegen in der Schnelligkeit und Empfindlichkeit der Bestimmung bei äußerst geringem Materialverbrauch.

Ein kleiner Teil des Analysenmaterials wird in den dampfförmigen Zustand überführt und zur Lichtemission angeregt. Das ausgesandte Licht wird in sein Spektrum zerlegt und photographisch oder photoelektrisch registriert. Aus der relativen Stellung der Spektrallinien zueinander können die in der Probe enthaltenen Elemente erkannt werden, während die Intensität der Linien durch die Mengenverhältnisse bestimmt wird und zur quantitativen Auswertung dienen kann. Die Identifizierung eines unbekanntes Spektrums einer Substanz, die mehrere Elemente enthält, ist nicht einfach und erfordert den bei weitem größten Zeitaufwand im Vergleich mit den anderen Arbeitsgängen. Wesentlich erleichtert wird die Deutung bei der serienmäßigen quantitativen Analyse von Proben gleicher qualitativer Zusammensetzung, einem Fall, der bei der Betriebskontrolle meist vorliegt.

Die Nachweisempfindlichkeit der Elemente ist unterschiedlich. Außerdem hängt sie natürlich von der Qualität des verwendeten Gerätes ab. Meistens können noch Verdünnungen von 0,01%, oft sogar von weniger als 0,001% erkannt werden.

Eine quantitative Analyse mit hohem Genauigkeitsanspruch erfordert die exakte photometrische Bestimmung der Linienintensitäten. Dabei kann eine Fehlergrenze von  $\pm 2\%$  meist nicht unterschritten werden. Oft ist sie noch wesentlich größer und erreicht  $\pm 5$  bis  $\pm 10\%$  des zu bestimmenden Gehaltes.

Nehmen wir den ungünstigsten Fall eines Fehlers von  $\pm 10\%$  und erörtern seinen Einfluß an zwei Beispielen.

Liegt in einer Analysenprobe der zu bestimmende Bestandteil tatsächlich mit einem Gehalt von 30% vor, dann erhalten wir spektrographisch ein Ergebnis folgender Art: 27 bis 33%. Ist der tatsächliche Gehalt aber 0,030%, dann liefert unsere Analyse die Angabe 0,027 bis 0,033%, und wir dürften zuverlässig aussagen: 0,03%.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Vorzüge der Methode auf dem Gebiet der quantitativen Bestimmung von Spuren liegt. Das gilt allgemein für alle Methoden mit hoher Nachweisempfindlichkeit und verhältnismäßig geringer Nachweisgenauigkeit (s. z. B. auch Polarographie).

## 1.2. Die Erzeugung der Lichtemission

Die einfachste und älteste Anregungsquelle ist die Flamme. Sie findet noch allgemein für qualitative Analysen mit Handspektroskopen Anwendung. Jedoch konnte mit ihr auch eine sehr genaue quantitative Analysenmethode für Alkali- und Erdalkalisalze in Lösungen aufgebaut werden (Flammenphotometrie).

Da die Temperatur in den einzelnen Zonen der Flamme verschieden ist, besitzen sie auch ein unterschiedliches Anregungsverhältnis. Quantitative Aussagen aus den Intensitäten sind deshalb nur möglich, wenn für eine sehr gleichmäßige Flamme, für eine äußerst gleichmäßige Zerstäubung der Analysenlösung in der Flamme und für die spektrographische Analyse immer des gleichen Flammensektors gesorgt wird. Erheblich größere Bedeutung hat die Bogenentladung. Hier werden Temperaturen bis 5000 °C erreicht. Unter dieser Bedingung verdampfen fast alle Substanzen. Bis auf wenige (z. B. Halogene und Schwefel) werden sie zur Emission angeregt.

Der elektrische Lichtbogen wird mit Gleich- oder Wechselstrom meist zwischen Kohleelektroden erzeugt, auf die die Analysesubstanz aufgebracht wurde. An die Kohle werden besonders hohe Reinheitsanforderungen gestellt, weil sie möglichst wenig durch Verunreinigungen bedingte Eigenemission besitzen soll, die bei der Auswertung selbstverständlich in Abzug gebracht werden muß.

Noch erheblich höhere Anregungsenergien ermöglicht die Funkenentladung. Die Verwendung von induktiven und kapazitiven Bausteinen und ihre Schaltung zu einem Schwingkreis ermöglicht eine Funkenentladung. Die Größe von Kapazität und Selbstinduktion sowie das Verhältnis von Auflade- und Entladevorgang bestimmen die im Funken umgesetzte Energie und damit die Intensität des Spektrums und den Anteil hoch angeregter Zustände.

Es ist bei der Auswertung eines Spektrums allgemein zwischen Linien zu unterscheiden, die durch die Anregung eines elektrisch neutralen Atoms entstanden sind, und solchen, die Anregungszuständen eines einfach geladenen Ions (erstes Ionenspektrum) oder zweifach geladenen Ions (zweites Ionenspektrum) entsprechen.

Die Atomspektren lassen sich durch geringere Energien, wie sie im Lichtbogen auftreten, anregen. Sie wurden deshalb früher ungenau vereinfachend Bogenspektren genannt.

Im Gegensatz dazu nannte man die Ionenspektren, die meist erst durch den Funken angeregt werden, Funkenspektren. Aus den behandelten (B.5.1.3.) Serienformeln für die Spektren läßt sich eine Beziehung zwischen Atomspektren und

Ionenspektren gewinnen. Sie heißt spektroskopischer Verschiebungssatz von SOMMERFELD und KOSSEL und besagt:

Das Atomspektrum eines Elements gleicht in seinem Charakter dem ersten Ionenspektrum des im Periodensystem nächstfolgenden und dem zweiten Ionenspektrum des übernächsten Elements.

### 1.3. Die Zerlegung des emittierten Lichtes in das Spektrum und dessen Registrierung

Die Zerlegung des Lichtes in das Spektrum erfolgt im Spektralapparat. Es ist hier nicht möglich, auf die Einzelheiten der vielen handelsüblichen Ausführungsformen dieses Gerätes einzugehen. Jedoch lassen sich zwei Grundtypen unterscheiden:

*Prismenspektralapparate* und *Gitterspektralapparate*, je nachdem, ob die Zerlegung des Lichtes durch Brechung in einem Prisma erfolgt oder durch Beugung des Lichtes an den Furchen eines Gitters und Interferenz des gebeugten Lichtes.

Die Gitterspektrographen verwenden manchmal Durchsichtgitter, meist aber Reflexionsgitter. Ihre Leistungsfähigkeit ist denen der Prismenspektrographen vergleichbar.

Das Spektrum wird mittels einer photographischen Platte aufgezeichnet. Die den einzelnen Spektrallinien entsprechenden Schwärzungen sind von den Daten der photographischen Schicht und von der Art des Entwicklungs-, Fixier- und Trockenprozesses abhängig. Da alle diese Parameter nur schwer völlig konstant zu reproduzieren sind, werden für quantitative Auswertungen die Spektren der Analysesubstanzen zusammen mit den Spektren von Eichmischungen auf einer Photoplatte registriert, die eine größere Anzahl von Spektren untereinander abzubilden gestattet.

Die Schwärzung ( $S$ ) wird durch Photometrieren ermittelt und ist definiert als Logarithmus des Bruches der Intensität ( $I_0$ ) des an einer unbelichteten Plattenstelle durchfallenden Meßlichtes durch die Intensität ( $I$ ) des an der belichteten Plattenstelle hindurchtretenden Meßlichtes

$$S = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

Um aus der Schwärzung sichere quantitative Schlüsse ziehen zu können, muß Proportionalität zwischen ihr und der sie verursachenden Strahlungsintensität ( $I'$ ) vorausgesetzt werden:

$$S = f \cdot I'. \quad (2)$$

Die Aufnahme einer Schwärzungskurve zeigt, daß diese Bedingung meist nur für Werte von  $S = 0,5$  bis  $S = 2$  ausreichend genau erfüllt ist. Deshalb sollten die verwendeten Analyselinien in diesem Schwärzungsbereich liegen.

Anstelle der photographischen Platte wird neuerdings in zunehmendem Maße eine Registrierung des Spektrums mit lichtelektrischen Instrumenten wie Photo-

zellen, Sekundärelektronenvervielfachern oder Halbleiterphotoelementen vorgenommen. Auch bei ihnen muß natürlich die Bedingung einer hinreichend linearen Proportionalität zwischen Ausschlaggröße und Intensität der Spektrallinie erfüllt sein.

#### **1.4. Die Bedeutung der letzten Linien**

Da die Spektren der meisten Elemente äußerst linienreich sind, erhält man beim Vorliegen von Analysenproben, die viele Elemente gleichzeitig enthalten, ein Spektrum mit einem kaum zu durchschauenden Liniengewirr. Deshalb muß man sich auf wenige markante Linien beschränken und die andern unberücksichtigt lassen. Man verwendet zur Auswertung die sog. „letzten Linien“. Das sind die Linien eines Elements, die am intensivsten sind und die bei einer Probenreihe mit allmählich abnehmender Konzentration des Elements zuletzt ausbleiben. Diese letzten Linien werden für den jeweils vorliegenden Analysenfall experimentell bestimmt. Denn sie hängen von der Lichtquelle, der Verdampfung, der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte und der Art der überwiegenden Grundsubstanz der Analyse ab.

### **G.2. Kolorimetrie und Photometrie**

#### **2.1. Begriffserklärung**

Die Bezeichnung Kolorimetrie kann durch den Begriff Farbmessung übersetzt werden. Die Konzentration eines farbigen Stoffes in einer Mischphase, meist Lösung, wird durch Vergleich mit einer anderen Mischphase bestimmt, die den farbigen Stoff in bekannter Konzentration im gleichen Lösungsmittel enthält.

Die weitere Entwicklung führte aber auch zur Anwendung der analogen Methode bei der quantitativen Bestimmung des trübenden Bestandteils in trüben kolloiden Lösungen und Suspensionen. Erfolgt diese Messung in der Durchsicht als Bestimmung der geschwächten Intensität des durch die Lösung fallenden Lichtes, dann spricht man, allerdings nicht ganz einheitlich, von Trübungsmessung. Auch das gemäß dem TYNDALL-Effekt seitlich abgebeugte Licht kann als Meßgröße dienen. Geräte, die nach diesem Prinzip arbeiten, heißen Tyndallmeter. Man findet hier auch die Bezeichnungen Nephelometrie oder Turbidimetrie.

Die Intensität der bei manchen Stoffen durch Bestrahlung erzeugten Fluoreszenz wird bei der Fluorometrie ausgenutzt.

Alle diese Methoden können als Abwandlungen der Kolorimetrie angesehen werden. In der Literatur hat sich, allerdings auch nicht ganz einheitlich, eingebürgert, die Bezeichnung Kolorimetrie nur noch auf solche Verfahren anzuwenden, bei denen die Bestimmung durch Vergleich mit einer gleichen Lösung vorgenommen wird. Apparaturen, die mit Graulösungen, Meßblenden oder Photozellen arbeiten, nennt man Photometer. Diese Unterscheidung ist keine prinzipielle, sondern nur eine nach der Meßtechnik. Beide Verfahren benutzen die gleichen Gesetzmäßigkeiten.

Dagegen muß die Spektrometrie deutlich abgegrenzt werden. Unter ihr wird die Messung des Absorptions- oder Emissionsspektrums einer Substanz verstanden. Die Intensitäten werden als Funktion der Wellenlänge über einen größeren Wellenlängenbereich registriert. Ein Beispiel ist die bereits dargestellte Emissionsspektralanalyse von Atomen und Ionen. Andere Beispiele sind die Raman-, Infrarot-, Mikrowellen- und Fluoreszenzspektrometrie. Diese Methoden wurden vorn (B.6.1.) bereits erwähnt und können hier nicht weiter behandelt werden. Es soll aber unterstrichen werden, daß die Kolorimetrie nur quantitative Aussagen liefert, während die Spektrometrie qualitative und quantitative Aussagen erlaubt.

## 2.2. Theoretische Grundlagen

Wenn ein monochromatischer Lichtstrom der Intensität  $I$  einen absorbierenden homogenen Körper durchläuft, wird er in jeder Schicht der Dicke  $dx$  um einen konstanten Bruchteil seiner Intensität geschwächt.

Deshalb darf man formulieren

$$-\frac{dI}{I} = \alpha \cdot dx; \quad (1)$$

Integration ergibt, daß nach Durchlaufen einer Schicht der endlichen Dicke  $x$  die anfängliche Intensität  $I_0$  auf einen Wert  $I$  gesunken ist gemäß:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \alpha x \quad (2)$$

oder auch

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x}. \quad (3)$$

Meist bevorzugt man jedoch die Darstellung in dekadischen Logarithmen. Dann wird aus (2):

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \alpha' \cdot x. \quad (4)$$

$\alpha'$  wird Extinktionskoeffizient genannt und hängt mit  $\alpha$  nach

$$\alpha' = 0,434 \cdot \alpha \quad (5)$$

zusammen.

Den Wert  $\lg \frac{I}{I_0}$  nennt man Extinktion ( $E$ ) und den Wert  $\frac{I}{I_0}$  Durchsichtigkeitsgrad ( $\delta$ ).

Man kann also zusammenfassend schreiben:

$$\lg \frac{I}{I_0} = \lg \delta = E = -\alpha' \cdot x. \quad (6)$$

Diese Gesetzmäßigkeiten wurden erstmalig von BOUGUER in Worten formuliert und später von LAMBERT in die mathematische Form gebracht.

Die Extinktion ( $E$ ) ist in ihrer Größe stark von der Wellenlänge und von der Natur des absorbierenden Körpers abhängig. Bei konstanter Wellenlänge des

durchtretenden Lichtes ist sie jedoch eine eindeutig definierte Konstante der durchstrahlten Schicht. Wie aus (6) folgt, ist die Extinktion ( $E$ ) der Schichtdicke direkt proportional, während der Extinktionskoeffizient ( $\alpha'$ ) eine von der Schichtdicke unabhängige Stoffkonstante ist.

In Mischungen eines absorbierenden und eines bei der gewählten Wellenlänge nicht absorbierenden Stoffes kann der Extinktionskoeffizient der Konzentration ( $c$ ) des absorbierenden Stoffes proportional sein (BEERSches Gesetz)

$$\alpha' = \varepsilon \cdot c. \quad (7)$$

$\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient, denn wenn die Konzentration in Mol pro Liter angegeben wird, folgt für  $c = 1$   $\alpha' = \varepsilon$ .

Das BEERSche Gesetz gilt jedoch nur, solange die Molekeln des absorbierenden Stoffes nicht miteinander oder mit den Lösungsmittelmolekeln in Wechselwirkung treten (Dissoziation, Assoziation, Polymerisation, Solvatation), die von der Konzentration abhängig ist und Einfluß auf die Lichtabsorption besitzt. Aber auch unabhängig von diesen Störungen muß unterstrichen werden, daß das BEERSche Gesetz ein Grenzgesetz für große Verdünnungen ist. Die Fehler bleiben nur bei Verdünnungen von  $c < 10^{-2}$  mol/l unterhalb der Unsicherheitsgrenze von lichtelektrischen Präzisionsmessungen (0,01%).

Das hat seinen Grund darin, daß auch der Brechungsindex des Mediums konzentrationsabhängig ist.

Sollen quantitative Bestimmungen bei höheren Konzentrationen ausgeführt werden, dann muß vorher eine Eichkurve an Lösungen bekannter Konzentration des zu untersuchenden Stoffes aufgenommen werden.

Verknüpfung von (6) und (7) ergibt das LAMBERT-BEERSche Gesetz:

$$\lg \frac{I}{I_0} = E = -\varepsilon \cdot c \cdot x. \quad (8)$$

Es ist die Grundlage aller kolorimetrischen Messungen. Es konnte nachgewiesen werden, daß dieses Gesetz auch bei kolloiden Lösungen, die nicht trübe sind, bei denen also die seitliche Streuung des Lichtes gemäß dem TYNDALL-Effekt gering ist, voll gilt. Zeigen solche Lösungen Abweichungen von der Gesetzmäßigkeit, so muß das auf Änderungen von Zahl und Größe der Kolloidteilchen zurückgeführt werden. So kann das LAMBERT-BEERSche Gesetz unter bestimmten Bedingungen auch zur Konzentrationsbestimmung von kolloiden Lösungen dienen.

Beim Durchstrahlen kolloider Lösungen wird ein Teil des Lichtes nach der Seite abgelenkt. Man bezeichnet diese Erscheinung als FARADAY-TYNDALL-Effekt.

RAYLEIGH bewies, daß diese Erscheinung immer dann auftreten muß, wenn das Licht auf Teilchen trifft, die klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind. Er fand folgende Beziehung:

$$I = I_0 \cdot \text{const} \frac{z \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot \sin^2 \alpha. \quad (9)$$

Hierin ist  $I_0$  die Intensität der Primärstrahlung an der beobachteten Stelle,  $z$  die Zahl der kolloiden Teilchen,  $v$  ihr Volumen,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes und  $\alpha$  der Winkel zum Primärstrahl, unter dem die gebeugte Intensität  $I$  gemessen wird.

Das TYNDALL-Meter benutzt diese Beziehung zur Konzentrationsbestimmung. Zu beachten ist jedoch, daß sie nur für nichtabsorbierende oder schwach absorbierende Teilchen exakt gilt. Insbesondere treten erhebliche Abweichungen bei Suspensionen metallischer Leiter auf.

Bei lichtundurchlässigen Substanzen können Reflexionsmessungen angewandt werden. Sie werden in jedem Falle durch Vergleich mit Eichkörpern bekannter Zusammensetzung ausgewertet. Eine große Zahl von Stoffen zeigt Fluoreszenz, besonders bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Dabei gelangen die Molekeln durch Absorption von Strahlung in angeregte Zustände und kehren durch Emission wieder in tiefer liegende Energiezustände zurück. Der energiearme Ausgangszustand kann sofort wieder eingenommen werden oder in Schritten über Zwischenstufen erreicht werden. Deshalb besitzen die Linien des seitlich zum Primärstrahl gemessenen Fluoreszenzspektrums die gleiche Wellenlänge oder größere Wellenlängen als das eingestrahlte Licht (STOKESsche Regel). Die Intensität einer Fluoreszenzlinie ist der Konzentration proportional und kann nach einem der Kolorimetrie analogen Prinzip zur quantitativen Bestimmung dienen.

### 2.3. Meßtechnische Ausführungsformen

Im einfachsten Fall der visuellen Kolorimetrie oder Nephelometrie vergleicht man die Farbe oder Trübung der zu untersuchenden Lösung mit einer Reihe von Vergleichslösungen bekannter Konzentration. Die Beleuchtungsbedingungen müssen dabei natürlich gleich sein.

Weil sich in manchen Fällen keine sehr lange unverändert haltbaren Standardlösungen herstellen lassen, verwendet man manchmal auch haltbare Standardlösungen aus anderen gefärbten Substanzen gleicher Absorptionseigenschaften oder auch Standards aus farbigen Gläsern.

Bei genaueren Methoden wird das LAMBERT-BEERSche Gesetz (8) ausgenutzt. Haben zwei Lösungen des gleichen Stoffes im gleichen Lösungsmittel den gleichen Durchsichtigkeitsgrad  $I/I_0$  oder die gleiche Extinktion  $E$ , dann gilt, weil  $\epsilon$  eine Stoffkonstante ist:

$$c_1 \cdot x_1 = c_2 \cdot x_2. \quad (10)$$

Ist die Konzentration  $c_1$  der Vergleichslösung und ihre Schichtdicke  $x_1$  bekannt, dann kann durch Variation der Schichtdicke  $x_2$  der Analysenlösung auf Gleichheit der Extinktion beider Lösungen eingestellt werden. Damit gilt aber (10), und  $c_2$  kann berechnet werden.

Ist die Anordnung so beschaffen, daß das Licht von unten durch die beiden zylindrischen Gefäße mit den Lösungen tritt und die Beobachtung von oben erfolgt, dann kann man die Variation der Schichtdicke vornehmen, indem man aus den graduierten Zylindern durch einen unten angebrachten Hahn solange Lösung ausfließen läßt, bis die Durchsichtigkeit gleich ist. Nach dem gleichen Prinzip, aber eleganter, arbeitet das Eintauchkolorimeter nach DUBOSQ (Bild G.55.).

Die beiden Gefäße mit den zu vergleichenden Lösungen können dort meßbar gehoben oder gesenkt werden, und die Optik (massiver planparallel geschliffener Glasstab oder Glaszylinder, dessen Stirnfläche geschlossen ist) taucht dabei

verschieden tief in die Lösung ein, was zur Variation der absorbierenden Schichtdicken führt. Beim Keilkolorimeter nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER befindet sich die Vergleichslösung in einer keilförmigen Küvette. Sie wird vom Lichtstrahl parallel zur Basisfläche durchlaufen. Durch Heben oder Senken des Keiles wird die absorbierende Schichtdicke meßbar variiert. Beide Strahlengänge werden in allen diesen Fällen von der gleichen Lichtquelle gespeist und nach Durchlaufen in einem gemeinsamen Okular wieder vereinigt, wo jedes Strahlenbündel eine Hälfte des Gesichtsfeldes beleuchtet. Es wird auf gleiche Helligkeit eingestellt.

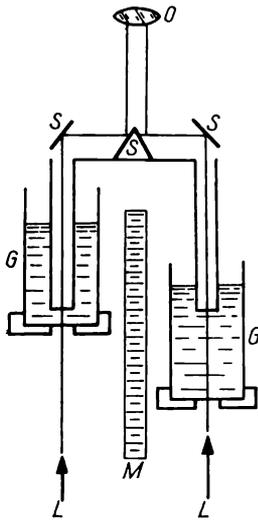


Bild G.55. Eintauchkolorimeter nach DUBOSCQ  
 O Okular, G Gefäße zur Aufnahme der Lösungen, vertikal verschiebbar, L Strahlengang des Lichtes, S Spiegel, M Meßleiste

Andere Geräte arbeiten ohne Vergleichslösung bekannter Konzentrationen des absorbierenden Stoffes (Photometer). Der Vergleichsstrahl wird durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächungsvorrichtung auf die gleiche Intensität reduziert wie der Strahl, der durch die absorbierende Analysenlösung getreten ist. Die Schwächung kann durch eine sog. Graulösung, die im gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes gleichmäßig absorbiert, durch einen ganz analog wirkenden Graukeil oder durch eine regulierbare Blende (PULFRICH-Photometer) erfolgen.

Natürlich muß eine Eichkurve — Extinktion gegen Konzentration — des zu bestimmenden Lösungstyps aufgenommen werden.

Durch geringfügige Veränderungen ist es möglich, alle diese Geräte auch als TYNDALL-Meter zu verwenden. Es muß lediglich für einen seitlichen Eintritt der Primärstrahlung gesorgt werden. Beim Eintauchkolorimeter erreicht man das schon durch lichtundurchlässige geschwärtzte Bodenscheiben der Glaszylinder, die die Lösungen enthalten.

Man kann mit diesen visuellen Geräten durch Einstellen gleicher Flächenhelligkeit und Kontrolle mit dem Auge lediglich Genauigkeiten bis ungefähr 1% erreichen. Mit lichtelektrischen Kolorimetern kommt man bis zu Zehntelprozenten. Auch sind sie nicht sehr aufwendig. Deshalb haben sie sich in letzter Zeit gut eingeführt. Ihr großer Vorteil liegt besonders bei Serienmessungen, weil die Ermüdungserscheinungen des Auges wegfallen. Weiter eignen sie sich zur automatischen Registrierung von Meßwerten und damit zur laufenden Betriebskontrolle. Schließlich besteht die Überlegenheit der photoelektrischen Zelle auch in der Erfassung von ultravioletten und infraroten Teilen des Spektrums.

Ohne auf die Vielzahl der apparativen Ausführungsformen eingehen zu können, sollen einige Prinzipschaltungen (s. Bild G.56.) dieser Geräte kurz besprochen werden.

Die Anordnung a) des Bildes G.56. zeigt ein Einzellenphotometer, das nach der Ausschlagmethode arbeitet.

Der Widerstand R dient zur Regelung der Empfindlichkeit des Instrumentes. Zuerst wird in die Küvette das reine Lösungsmittel eingefüllt und der Vollausschlag des Galvanometers eingeregelt. Dann erfolgt Eichung durch Ablesung

des Ausschlages am Instrument, wenn Lösungen des zu bestimmenden Stoffes in bekannter Konzentration in die Küvette gefüllt werden. Bei linearer Galvanometerskala geben die Skalenteile der Änderung des Galvanometerausschlages den Durchsichtigkeitsgrad an, bei logarithmischer Teilung erhält man sofort die Extinktion.

Die Auftragung von  $E$  gegen  $C$  liefert die Eichgerade. Aus ihr kann nach Bestimmung der Extinktion der Analysenlösung deren Konzentration entnommen werden.

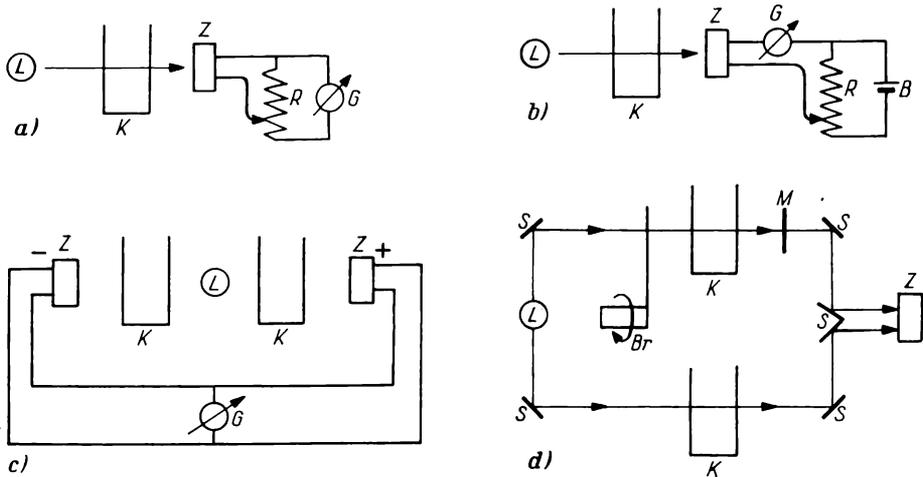


Bild G.56. Grundtypen photoelektrischer Kolorimeter

$L$  Lichtquelle,  $Z$  Photozelle,  $K$  Küvette mit absorbierender Lösung,  $G$  Galvanometer,  $R$  Widerstand,  $B$  Batterie,  $S$  Spiegel,  $M$  Meßblende,  $Br$  rotierende Blende

Die Schaltung  $b)$  des Bildes G.56. zeigt ebenfalls ein Einzellenphotometer, bei dem im Unterschied zu  $a)$  das Galvanometer als Nullinstrument dient. Aus einer Batterie wird über einen regelbaren Potentiometerwiderstand eine Gegenspannung so ausgewählt, daß sich die Spannung der Photozelle kompensiert und das Galvanometer den Stromfluß Null anzeigt. Das ermöglicht die Anwendung empfindlicherer Galvanometer und vermeidet wegen der stromlosen Messung eine Ermüdung der Photozelle. Die Ablesung der Meßwerte erfolgt am Widerstand.

Der Nachteil beider Methoden ist die Abhängigkeit von der Konstanz der Strahlungsintensität und der spektralen Verteilung der Strahlung der Lichtquelle.

Der Typ  $c)$  arbeitet mit zwei Küvetten und zwei Photozellen, jedoch ein und derselben Lichtquelle und läßt sowohl die Ausschlagmethode als auch die Nullmethode zu. Bei Anwendung der Nullmethode kann die Kompensation elektrisch wie im Falle  $b)$  erfolgen, aber auch durch Blenden, Graueile oder Abstandsänderungen von Lampe und Zelle. Der Vorteil des Prinzips  $c)$  liegt in der Unabhängigkeit von Schwankungen der Strahlungsquelle, ihr Nachteil in der Verwendung von zwei Photozellen, die sich nie völlig gleich verhalten. Die Unabhängigkeit von Veränderungen der Lichtquelle entsteht, weil Messung der Absorption

der Analysenlösung und der Vergleichslösung im Gegensatz zu *a)* und *b)* gleichzeitig stattfinden. Am günstigsten ist die Anordnung *d)*.

Das Licht einer Strahlungsquelle wird durch ein System von Spiegeln (*S*) mittels einer rotierenden Blende (*Br*) abwechselnd durch beide Küvetten geführt und auf ein und dieselbe Photozelle geleitet. Ist die Absorption in beiden Küvetten gleich, dann empfängt die Zelle einen konstanten Lichtstrom, bei ungleicher Absorption aber Wechsellicht. Im letzteren Falle muß mit einer regelbaren Schwächungseinrichtung (Meßblende *M*) bis zur Konstanz kompensiert werden. Die Zelle dient bei dieser Schaltung lediglich als Nullindikator, weshalb ihre Charakteristik keinerlei Einfluß auf das Ergebnis hat. Man bezeichnet diese Methode als Wechsellicht- oder Flimmermethode.

## **H. FORSCHUNGSARBEIT DER STUDENTEN (HAUPTFACH: CHEMIE)**

### **1. Allgemeines**

Die Forschungsarbeit ist die erste selbständige Untersuchung eines Problems durch Arbeitsgruppen von zwei bis sechs Studenten. Sie erfordert sowohl exakte Wissenschaftlichkeit als auch Zielstrebigkeit und Verantwortungsbewußtsein. Die zu bearbeitenden Themen stellen industrielle Probleme dar und werden mit den Produktionsdirektionen von Chemiewerken vereinbart.

Für die Erarbeitung der grundlegenden technischen und ökonomischen Voraussetzungen der Abschlußarbeit stehen zwei Wochen zur Verfügung, die in den jeweiligen Betrieben, aus denen die Themen stammen, absolviert werden.

Zur labormäßigen Bearbeitung der Themen stehen sechs Wochen im Chemischen Institut zur Verfügung. Die Zusammenfassungen und Ergebnisse der Arbeiten werden benotet und sind Grundlagen für die im darauffolgenden Studienjahr zu bearbeitenden Aufgaben im neunwöchigen Betriebspraktikum in der Chemischen Industrie, wobei die Laborergebnisse in den technischen Maßstab umgesetzt werden, sowie für die abzulegende Diplomprüfung.

### **2. Problemstellung**

Ein halbes bis dreiviertel Jahr vor Beginn der Forschungsarbeiten werden die Themen in den Werken der Chemischen Industrie mit den Produktionsdirektoren, den Leitern der Forschungs- und Entwicklungsabteilungen sowie Angehörigen des Lehrkörpers abgesprochen und die notwendigen Vorarbeiten der entsprechenden Betriebe festgelegt.

Die Themen werden den Studenten mitgeteilt und unter Anleitung durch die Seminarassistenten Arbeitsgruppen gebildet und wissenschaftliche Leitungen der Seminargruppen gewählt. Diese Leitungen, die aus je einem Vertreter der einzelnen Arbeitsgruppen zusammengesetzt sind, sollen aus den besten Studenten der Seminargruppe bestehen und hohes fachliches Niveau mit organisatorisch-technischem und ökonomischem Talent vereinen. Innerhalb der Leitung ist ein Student verantwortlich zu benennen.

Die wissenschaftlichen Leitungen sind den Arbeitsgruppen gegenüber weisungsberechtigt und dem Lehrkörper gegenüber für den gesamten Arbeitsablauf von der wissenschaftlichen und technisch-organisatorischen Vorbereitung bis zum Abschluß der Arbeiten verantwortlich.

### 3. Vorbereitung

Zur Vorbereitung des zweiwöchigen Betriebspraktikums und der damit verbundenen Probleme fahren die Seminarleitungen etwa zwei bis drei Monate vor Beginn der Forschungsarbeiten für zwei bis drei Tage in die entsprechenden Werke der Chemischen Industrie. Für diesen Einsatz gilt folgende Anweisung:

1. Es sind Besichtigungen derjenigen Betriebe durchzuführen, in denen der Einsatz der Arbeitsgruppen erfolgen soll. Das Ziel der Besichtigungen soll darin bestehen, den Seminargruppen vor Beginn des zweiwöchigen Praktikums eine Zusammenfassung des grundlegenden chemischen und technischen Charakters der betreffenden Verfahren zu geben.
2. Es ist zu prüfen, ob die zur Bearbeitung der Themen erforderliche Spezialliteratur in den Betrieben bzw. in der Werksbibliothek vorliegt oder über die Universität beschafft werden muß (Literaturverzeichnis).
3. Der als Voraussetzung der Forschungsarbeiten notwendige Bedarf an Geräten, Chemikalien usw. ist zu ermitteln. Gleichzeitig muß festgestellt werden, was die Betriebe in dieser Hinsicht der Universität zur Verfügung stellen können und wann dieses Material zur Abholung bereitsteht.
4. Für das zweiwöchige Betriebspraktikum ist ein Terminplan aufzustellen und mit den entsprechenden Institutionen des Werkes zu vereinbaren. Der Plan soll beinhalten:

*Für den 1. Tag*

- a. Ausgabe der Werkausweise,
- b. Untersuchung durch den Betriebsarzt,
- c. Belehrung über Arbeitsschutz, Sicherheit und Geheimhaltung, evtl. Ausgabe von Arbeitsschutzkleidung.

*Für den 2. Tag*

Termin für erste allgemeine Zusammenkunft der Arbeitsgruppen mit den Betriebsleitern.

*Für den 5. und 12. Tag*

Zeit und Ort für Seminare;  
Betriebsleiter oder deren Vertreter sind einzuladen.

*Für den 12. Tag*

Zeit und Ort für Aussprache mit Angehörigen der Werkleitung.

5. Über den Einsatz ist nach einer Woche ein Protokoll abzugeben, das eindeutigen Aufschluß über die Punkte 1. bis 4. gibt und das mit der Seminargruppe abgesprochen wird.

#### 4. **Zweiwöchiges Betriebspraktikum**

Etwa Anfang Mai gehen die Studenten seminarweise für zwei Wochen in die entsprechenden Werke der Chemischen Industrie, wo die Arbeitsgruppen in den betreffenden Betrieben die chemisch-technischen und ökonomischen Voraussetzungen für die Bearbeitung der Probleme untersuchen. Dabei ist von jedem Studenten ein Tagebuch über alle Einzelheiten seiner Untersuchung bis zum Abschluß der Arbeit zu führen. Weiterhin machen sich die Studenten mit den bereits im Betrieb vorliegenden Labormethoden und der grundlegenden Literatur vertraut. Die Ergebnisse der zweiwöchigen Arbeit im Betrieb werden als Einleitung und Problemstellung der Abschlußarbeit schriftlich niedergelegt.

Für diesen Einsatz gilt folgender Ablaufplan:

1. Die Studenten erarbeiten unter Benutzung der vorhandenen Unterlagen ein Fließschema des Betriebes. Dabei ist auf folgende Kriterien zu achten: Produktverlauf, Abfall-, Neben- und Kuppelprodukte, Stoff- und Energiebilanz. Mittels dieser Ausarbeitung soll der Produktionsprozeß soweit studiert werden, daß der Praktikant in der Lage ist, die wesentlichen Zusammenhänge des chemisch-technischen Verfahrens an der Anlage zu erläutern. Weiterhin ist ein wissenschaftlich-technisch-ökonomischer Vergleich des angewandten Verfahrens mit dem Weltstand unter Benutzung der im Betrieb bestehenden Informationsmöglichkeiten zu skizzieren.

Termin: 5. Tag — Schriftliche Ausarbeitung und Vortrag vor der Seminargruppe.

2. Die vom Betrieb fixierte Aufgabenstellung für die Forschungsarbeit wird auf der Grundlage des allgemein erarbeiteten Produktionsprozesses hinsichtlich der konkreten chemisch-technischen und ökonomischen Zielsetzung erweitert. Dafür ist ein gründliches Studium des betreffenden Produktionsteiles und der dabei ablaufenden chemischen Reaktionen erforderlich. Die Studenten informieren sich über die im Betrieb zu ihrem Thema bereits ausgeführten Arbeiten, die dazu vorliegenden Ergebnisse und die entsprechende Literatur. Anschließend beschreiben sie die sich aus allen erarbeiteten Kriterien ergebenden Lösungsvarianten, schlagen den zweckmäßigsten Lösungsweg und die dazu notwendigen Mittel vor und stellen einen Arbeitsplan auf.

Termin: 12. Tag — Schriftliche Ausarbeitung und Vortrag vor der Seminargruppe.

3. Geräte, Chemikalien usw. sind zur Abholung zentral bereitzustellen. Meßgeräte, Reaktionsgefäße u. a. sind in Gegenwart der Studenten auf ihre Funktionstüchtigkeit zu überprüfen.
4. Zum Abschluß findet eine ungezwungene Aussprache über Betriebs- und Studienprobleme mit Angehörigen der Werkleitung statt.

#### 5. **Praktische Bearbeitung am Institut**

Die darauffolgenden sechs Wochen stehen der Bearbeitung der Themen im Labor des Chemischen Instituts und der schriftlichen Abfassung der Arbeiten zur Verfügung.

Bei allen Untersuchungen ist besonderes Augenmerk auf einwandfreie, im Verhältnis zum gewünschten Ziel genaue ökonomisch tragbare Arbeitsmethoden zu richten. Alle einzelnen Ergebnisse, die auf Reproduzierbarkeit geprüft werden müssen, sind täglich auszuwerten und in vergleichbaren Dimensionen anzugeben (z. B. Mol-%, At-%, Mol, Gew.-% usw.). Die wissenschaftlichen Leitungen der Seminargruppen haben sich neben ihren eigenen Arbeiten über die täglichen Ergebnisse der Arbeitsgruppen und deren Arbeitspläne zu informieren sowie die betreffenden Assistenten vom Verlauf der Untersuchungen zu unterrichten. Am Ende jeder Woche finden Arbeitsbesprechungen zwischen den Assistenten und den Seminargruppen statt. Anfang der 4. Woche erfolgt eine Zwischenauswertung, wobei die bisherigen Arbeitsergebnisse von den wissenschaftlichen Leitungen vor den Assistenten und Studenten des Studienjahres vorgetragen und Vorschläge für den Fortgang der Arbeiten gemacht werden. Anfang der 6. Woche sind die praktischen Untersuchungen abzuschließen und im restlichen Verlauf der Woche die Arbeiten zu schreiben. Alle Ergebnisse sind Eigentum der betreffenden Industriebetriebe und dementsprechend als „Vertrauliche Dienstsache“ zu behandeln!

## 6. Abfassung der Arbeiten

Jede Arbeitsgruppe legt ihre Ergebnisse in einer schriftlichen Arbeit nieder. Dabei ist folgende Gliederung zu berücksichtigen:

### 1. *Einleitung und Problemstellung*

### 2. *Allgemeiner Teil*

Dieser Teil muß vom Text her die Aufgabenstellung der speziellen Untersuchung, die Durchführung der Untersuchung und deren Ergebnis verständlich machen. Anschließend werden die Ergebnisse diskutiert, zusammengefaßt und die entsprechenden Folgerungen beschrieben. Hierbei veranschaulichen Abbildungen und in Diagrammen oder Kurztabelle zusammengefaßte Ergebnisse den Inhalt der Arbeit. Dieser Teil ist so abzufassen, daß er ohne Abbildungen und Tabellen verständlich ist, während andererseits die Abbildungen und Tabellen mit der notwendigen Beschriftung allein einen Überblick über die Untersuchungen geben sollen.

### 3. *Experimentelles*

Hier sind die einzelnen Untersuchungsmethoden (präparative und analytische Arbeiten) exakt und an Beispielen zu beschreiben. Die einzelnen Ergebnisse sind übersichtlich im Zusammenhang tabellarisch aufzuführen.

Den Abschluß der Arbeit bildet eine Kurzzusammenfassung der Ergebnisse, eine ökonomische Betrachtung bezüglich der Anwendbarkeit im Betrieb und ein Literaturverzeichnis. Die für die Anfertigung der Arbeit erforderlichen Labortagebücher fügen die Studenten als Anlagen der Arbeit bei und geben somit Aufschluß über den Anteil der Einzelleistung an der Gruppenarbeit. Ein Inhaltsverzeichnis ist der Arbeit voranzustellen. Vor der Reinschrift der Arbeit sind die handschriftlichen Manuskripte dem Assistenten zur Durchsicht vorzulegen. Die Arbeiten sind in zweifacher Ausfertigung den Seminarassistenten zu übergeben.

## **7. Abschlußkolloquien**

Anfang der 7. Woche werden die Gesamtergebnisse der Forschungsarbeiten vor Angehörigen des Lehrkörpers und den Studenten des Studienjahres vorgetragen und diskutiert. Über die besten Arbeiten berichten die entsprechenden Studentengruppen in einem Kolloquium, das gemeinsam mit den betreffenden Vertretern der Industrie und der Chemischen Institute der Hochschule veranstaltet wird. In diesem Zusammenhang finden Aussprachen zwischen den Betriebsleitern und den Arbeitsgruppen über Durchführung, Ergebnisse und Folgerungen der Forschungsarbeiten statt.

## Literatur

### Zu Kapitel A

- [1] HERBST, J., Glastechnische Praxis, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [2] FRIEDRICH, F., Das Glas im chemischen Laboratorium, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.
- [3] HENNIG, F., Temperaturmessung, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1951.
- [4] LAPORTE, H., Messung, Erzeugung und Konstanthaltung hoher bis tiefer Temperaturen, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1961.
- [5] STOCK, A., Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 989 (1917); *ibid.* 54 A, 142 (1921).
- [6] TELLE, W., ABC der Laboratoriumsgeräte (mit 390 Bildern), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.

### Zu Kapitel B

- [1] BARROW, G. M., The Structure of Molecules, W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964.
- [2] COULSON, C. A., Valence, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1961.
- [3] DAWTJAN, O. K., Quantenchemie (Quantova chimija), Staatsverlag für Höhere Schulen, Moskau 1962.
- [4] EYRING, H., J. WALTER und G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1944.
- [5] HARTMANN, H., Die chemische Bindung, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.
- [6] HEITLER, W. H., Elementare Wellenmechanik, 2. Aufl., Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1961.
- [7] KAUZMANN, W., Quantum Chemistry, Academic Press, New York 1957.
- [8] RYSCHKEWITSCH, G. E., Chemical Bonding and the Geometry of Molecules, Reinhold Publishing Corp., New York 1964.
- [9] SCHPOLSKI, E. W., Atomphysik, Teil 1 und 2, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962/1965.
- [10] SUTTON, L. E., Chemische Bindung und Molekülstruktur, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.
- [11] WOLKENSTEIN, M. W., Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, B. G. Teubner Verlag, Leipzig 1960.

### Zu Kapitel C

- [1] BRODSKY, A. E., Isotopenchemie, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
- [1 a] CREMER, E., und M. PAHL, Kinetik der Gasreaktionen, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1961.
- [2] DENBIGH, K., Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1959.
- [3] FALKENHAGEN, H., Elektrolyte, 2. Aufl., S. Hirzel Verlag, Leipzig 1953.
- [3 a] FORKER, W., Elektrochemische Kinetik, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

- [4] FROST, A. A., und R. G. PEARSON, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.
- [5] GLASSTONE, S., K. J. LAIDLER und H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, New York 1941.
- [6] HAVEMANN, R., Einführung in die chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.
- [7] HEYROVSKÝ, J., und J. KŮTA, Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin 1965.
- [8] IVES, D. J. G., und G. J. JANZ, Reference Electrodes, Academic Press, New York 1961.
- [9] KOLTHOFF, I. M., und J. LINGANE, Polarography, Interscience Publishers, New York 1953.
- [10] KORRŪM, G., Einführung in die chemische Thermodynamik, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963.
- [11] KRJUKOWA, T. A., u. a., Polarographische Analyse, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.
- [12] LAIDLER, K. J., Reaction Kinetics, Vol. 1, Homogeneous Gas Reactions; Vol. 2 Reactions in Solution, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1963.
- [13] PRIGOGINE, J., Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [14] ROGINSKI, S. S., Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.
- [15] SCHWABE, K., pH-Meßtechnik, 3. Aufl., Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.
- [16] SEMJONOW, N. N., Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
- [17] STACKELBERG, M. v., Polarographische Arbeitsmethoden, Nachdruck, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1960.
- [18] VETTER, K.-J., Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.
- [19] WATERS, W. A., Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, Methuen & Co., Ltd., London 1964.

#### Zu Kapitel D

- [1] DAY, M. C., und J. SELBIN, Theoretical Inorganic Chemistry, 3. Aufl., Reinhold Publishing Corp., New York 1963.
- [2] EDWARDS, I. O., Inorganic Reaction Mechanism, W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964.
- [3] EMELÉUS, H. J., und J. S. ANDERSON, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 3. Aufl., Routledge & Kegan, London 1960.
- [4] GOULD, E. S., Inorganic Reactions and Structure, 3. Aufl., Holt, Rinehart and Winston, New York 1963.
- [5] HESLOP, R. B., und P. L. ROBINSON, Inorganic Chemistry, 2. Aufl., Elsevier Publishing Comp., Amsterdam-London-New York 1963.
- [6] HÜCKEL, W., Anorganische Strukturchemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1948.
- [7] HOFMANN, U., und W. RÜDORFF, Anorganische Chemie, 19. Aufl., Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1966.
- [8] HOLLEMANN, A. F., und E. WIBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.—70. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964.
- [9] NEKRASSOW, B. M., Lehrgang der anorganischen und allgemeinen Chemie, VEB Verlag Technik, Berlin 1956.

- [10] PAULING, L., Chemie — Eine Einführung, 6. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1965.
- [11] REMY, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 12. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1965.
- [11a] SCHÄFER, H., Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.
- [11b] SCHREITER, W., Seltene Metalle, Bde. I—III, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1960—62.
- [12] SCHWARZENBACH, G., Allgemeine und anorganische Chemie, G. Thieme Verlag, Leipzig 1950.
- [13] SEEL, F., Atombau und chemische Bindung, 4. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1961.
- [14] SIENKO, M. J., und R. A. PLANE, Physical Inorganic Chemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1963.
- [15] SISLER, H. H., Electronic Structure, Properties, and the Periodic Law, Reinhold Publishing Corp., New York 1963.
- [16] TRZEBIATOWSKI, W., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.
- [17] VOGT, E., Physikalische Eigenschaften der Metalle, Bd. I, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1958.
- [18] WELLS, A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1962.

#### Zu Kapitel E

- [1] BRAUER, G., Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2 Bde, 2. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960/1962.
- [2] HECHT, H., Präparative anorganische Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.
- [3] JANDER, G., und E. BLASIUS, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 5. Aufl., Hirzel-Verlag, Leipzig 1964.
- [4] KLEMENC, A., Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, 2. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1948.
- [5] MÜLLER, G., und G. GNAUCK, Reinste Gase, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.

#### Zu Kapitel F

- [1] ACKERMANN, G., Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966.
- [2] ALIMARIN, I. P., und W. N. ARCHANGELSKAJA, Qualitative Halbmikroanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956.
- [3] BLOK, N. I., Qualitative Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958.
- [4] KÖSTER, E., und A. PFLUGMACHER (Hrsg.), Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen nach G. Charlot, 4. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin 1965.
- [5] CRAMER, F., Papierchromatographie, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.
- [6] FEIGL, F., Spot Tests in Inorganic Analysis, 5. Aufl., Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1962.
- [7] FRESENIUS, W., und G. JANDER, Handbuch der analytischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg ab 1940 (wird weitergeführt).

- [8] GEILMANN, W., Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.
- [9] HAIS, I. M., und K. MAČEK, Handbuch der Papierchromatographie, 2. Aufl., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1963.
- [10] JERSCHKEWITZ, H.-G., Analytische Chemie, B. G. Teubner Verlag, Leipzig 1961.
- [11] MALJAROW, K. L., Qualitative anorganische Mikroanalyse, 2. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin 1954.
- [12] ÓKAČ, A., Qualitative analytische Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1960.
- [13] SCHOLANDER, A., und H., Handledning i kvalitativ oorganisk analys i halvmikroskala, Stockholm 1949.
- [14] SEEL, F., Grundlagen der analytischen Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963.
- [15] SOUCI, S. W., und H. THIES, Praktikum der qualitativen Analyse, 6. Aufl., J. F. Bergmann, München 1960.
- [16] STAHL, E., Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
- [17] TANANAJEW, N. A., Z. anorg. allg. Chem. 140, 320 (1924).
- [18] VOGEL, A. I., Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, 4. Aufl., Longmans Green & Co., London 1954.
- [19] WEISZ, H., Microanalysis by the Ring Oven Technique, Pergamon Press, Ltd., New York 1961.

#### Zu Kapitel G

- [1] ABRESCH, K., und J. CLAASSEN, Die coulometrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.
- [2] BECKE-GOEHRING, M., und E. FLUCK, Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse, 2. Aufl., Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1965.
- [3] BERKA, A., J. VULTERIN und J. ZYKA, Maßanalytische Oxydations- und Reduktionsmethoden, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1964.
- [4] BLASIUS, E., Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1958.
- [5] BÖTTGER, W., Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1936.
- [6] CRAIG, L. C., und D. CRAIG in Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Bd. III, Interscience Publishers, New York 1950.
- [7] CRUSE, K., Angew. Chem. 65, 232 (1953).
- [8] DELAHAY, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers, New York 1954.
- [9] EDER, F. X., Moderne Meßmethoden der Physik, Teil I bis II, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956/1960.
- [10] ERDEY, L., Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Akadémiai Kiadó, Budapest 1964.
- [11] FLASCHKA, H. A., EDTA Titrations, Pergamon Press, Ltd., New York 1959.
- [12] GORDON, L., M. D. SALUTSKY und H. H. WILLARD, Precipitation from homogeneous Solutions, John Wiley & Sons, Ltd., New York 1959.
- [13] HÄGG, G., Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel 1962.
- [14] HAHN, O., Applied Radiochemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1936.
- [15] HECKER, E., Verteilungsverfahren im Laboratorium, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1955.

- [16] HEYROVSKÝ, J., und P. ŽUMAN, Einführung in die praktische Polarographie, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.
- [17] INCZÉDY, J., Analytische Anwendung von Ionenaustauschern, Akadémiai Kiadó, Budapest 1964.
- [18] KODAMA, K., Methodes of Quantitative Inorganic Analysis, Interscience Publishers, New York-London 1963.
- [19] KOHLRAUSCH, F., Praktische Physik, Bd. 1, B. G. Teubner Verlag, Leipzig 1950.
- [20] KOLTHOFF, I. M., und P. J. ELVING, Treatise on Analytical Chemistry, Teil 1, Bd. 3, Interscience Publishers, New York-London 1961.
- [21] KOLTHOFF, J. M., und E. B. SANDELL, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Macmillan Company, New York 1952.
- [22] KOLTHOFF, I. M., und V. A. STENGER, Volumetric Analysis, Bd. 1, Interscience Publishers, New York 1942.
- [23] KORTÚM, G., Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.
- [24] KRAFT, G., Die elektrochemischen Methoden der chemischen Analyse. Elektrometrie, Umschau-Verlag, Frankfurt a. M. 1962.
- [25] LAITINEN, H. A., Chemical Analysis, An advanced Text and Reference, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York-Toronto-London 1960.
- [26] LANGE, B., Kolorimetrische Analyse, 6. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.
- [26] MARTIN, A. I. P., und R. L. M. SYNGE, Biochem. J. 35, 91 und 1358 (1941).
- [27] MEITES, L., und H. C. THOMAS, Advanced Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York-Toronto-London 1958.
- [29] MÜLLER, E., Elektrochemische Maßanalyse, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1932.
- [30] PETZOLD, W., Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindikatoren, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955.
- [31] PŘIBIL, R., Komplexe in der chemischen Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.
- [32] PUNGOR, E., Oscillometry and Conductometry, Pergamon Press, Oxford-London-New York 1964.
- [33] RÖDICKER, H., und K. GEIER, Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden, Band 1: Elektrochemische Meßmethoden, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [34] SCHWARZENBACH, G., Die komplexometrische Titration, 4. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.
- [35] SEITH, W., und K. RUTHARD, Chemische Spektralanalyse, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.
- [36] EDELMANN, K., Lehrbuch der Kolloidchemie, 2 Bde., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962—64.

Außer den in den Literaturverzeichnissen zu den Kapiteln genannten Werken werden folgende zum Studium empfohlen:

- [1] ADAMS, D. M., und J. B. RAYNOR, Advanced Practical Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., London-New York-Sidney 1965.
- [2] ANGERER, E. v., und H. EBERT, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 13. Aufl., Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1964.
- [2a] BAYER, F., und G. WAGNER, Gasanalyse, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.
- [2b] BERL, W. G., Physikalische Methoden in der chemischen Analyse, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1966.
- [3] BRDIČKA, R., Grundlagen der physikalischen Chemie, 6. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

- [4] CHARLOT, G., *Qualitative Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., London-New York 1954.
- [5] COTTON, F. A., und G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, New York 1962 (deutsche Übersetzung Weinheim und Berlin 1967).
- [6] DANIELS, F., und R. A. ALBERTY, *Physical Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Ltd., New York 1961.
- [6a] ECKSCHLAGER, K., Fehler bei chemischen Analysen, 2. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K.G., Leipzig 1965.
- [7] EUCKEN, A., und E. WICKE, *Grundriß der physikalischen Chemie*, 10. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1959.
- [8] GLASSTONE, S., *Introduction to Electrochemistry*, D. van Nostrand Comp., Inc., New York 1951.
- [9] GRUBITSCH, H., *Anorganisch-präparative Chemie*, Springer-Verlag, Wien 1950.
- [10] FROMHERZ, H., *Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.
- [11] HODGMAN, C. D., *Handbook of Chemistry and Physics*, 45. Aufl., Chemical Rubber Publishing Comp., Cleveland (Ohio) 1964.
- [12] JANDER, G., und E. BLASIUS, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 5. Aufl., Hirzel Verlag, Leipzig 1964.
- [13] JANDER, G., und E. BLASIUS, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 6.—7. Aufl., Hirzel Verlag, Leipzig 1965.
- [14] KISSELJEW, J. W., G. S. KARETNIKOW und J. W. KUDRJASCHOW, *Beispiele und Aufgaben zur physikalischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1964.
- [15] KLIKORKA, J., J. KLAZAR, A. ZAŠTERA und J. HORÁK, *Einführung in die präparative anorganische Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K. G., Leipzig 1963.
- [15a] KORTÜM, G., *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd. 2)* 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
- [16] LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.
- [17] LATIMER, W. M., *Oxidation Potentials*, 2. Aufl., Prentice-Hall, Inc., New York 1952.
- [18] LUX, H., *Anorganisch-chemische Experimentierkunst*, 3. Aufl., Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1967.
- [19] MAHR, C., *Anorganisches Grundpraktikum*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.
- [20] NÄSER, K. H., *Physikalisch-chemische Rechenaufgaben*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.
- [21] NIKOLSKI, B. P., *Handbuch des Chemikers*, Band 1 bis 3, VEB Verlag Technik, Berlin 1956/1957/1959.
- [22] PAULING, L., *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.
- [23] PRUTTON, C. F., und S. H. MARON, *Fundamental Principles of Physical Chemistry*, The Macmillan Comp., New York 1948.
- [24] RAUSCHER, K., J. VOIGT, I. und K.-Th. WILKE, *Chemische Tabellen und Rechentafeln*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
- [25] SEIDELL, A., *Solubilities of Inorganic and Organic Substances*, 4. Aufl., D. van Nostrand Comp., Inc., New York 1955.
- [26] SILLEN, L. G., P. W. LANGE und C. O. GABRIELSON, *Problems in Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New York 1952.
- [27] ULICH, H., und W. JOST, *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 16. Aufl., Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1965.

## Sach- und Namenverzeichnis

- Abdampfen 15  
abgeschlossenes System 212  
Ableitelektrode 984  
Ablösearbeit 53  
Abschirmungskonstanten, berechnet nach  
MAGNUS 137  
Abtrennung der Kationen 789  
Acetat 776  
Acetatkomplexe 723  
ACKERMANN, G. 749, 751, 811, 817  
Actinide 337  
Actiniumreihe, Elemente der 592  
adiabatische Prozesse 212, 215  
Adsorbens 943  
Adsorption 901  
Adsorptionschromatographie 17  
Adsorptionsindikatoren 917  
Adsorptionsisotherme, FREUNDLICHsche 936  
—, LANGMUIRSche 189, 936  
aktivierter Komplex 175  
Aktivierungsanalyse 65  
Aktivierungsenergie 175  
Aktivierungsenthalpie 176  
Aktivierungsentropie 177  
Aktivität 292  
Alkalimetalle 804  
Alterung 904  
—, chemische 904  
Aluminium 574  
—, Nachweis von 800  
Aluminiumäthylat 726  
Aluminiumborid 714  
Aluminiumbromid 680  
Aluminiumchlorid 685  
Aluminiumchlorid-Schwefeldioxid 685  
Aluminiumjodid 680  
Aluminiumnitrid 714  
Amid-Ion  $\text{NH}_2^-$  514  
Amidoschwefelsäure 657  
Amminkomplexe 716  
Ammoniak 512  
—, Homologe des 514  
Ammoniakgas 676  
Ammoniumarsenat 664  
Ammoniumchromalaun 654  
Ammoniumchrom(III)-sulfat 654  
Ammonium-dioxodithiomolybdat(VI) 712  
Ammoniumeisen(II)-sulfat 654  
Ammonium-heptanitrosyltrithiotetraferat  
719  
Ammoniumhexachloroplumbat 695  
Ammoniumhexachlorostannat 684  
Ammoniumhexacyanoferrat(II) 721  
Ammoniumjodid 682  
Ammoniummetavanadat 666  
Ammonium-tetrarhodanodiamminchromat-  
(III) 723  
Amperometrie 970  
— mit zwei polarisierbaren Elektroden  
972  
Analyse, qualitative 728 ff.  
Analysenwaage 832  
analytische Wirkungsweise organischer  
Reagenzien 734  
Anfangsgeschwindigkeit 167  
Anionen, mit  $\text{Ag}^+$  fällbare 774  
—, mit  $\text{Ba}^{2+}$  fällbare 774  
—, mit  $\text{Ca}^{2+}$  fällbare 774  
—, Gruppenreaktionen der 772  
—, Nachweise der 775  
—, oxydierbare 773  
—, reduzierbare 773  
Anionenaustauscher 943  
Anreicherung einer Ionensorte 945  
Antiferromagnetismus 149  
Antimon 564  
—, Nachweis von 794  
—, Vorprobe auf 766  
Antimontrichlorid 683  
Antineutrino 60  
Antineutron 60  
Antiproton 60  
Antiteilchen 59  
Aquopentammin-kobalt(III)-oxalat 717  
Arbeitsschutz 36 ff.  
ARRIBAS-JIMENO 809  
Arsen 564  
—, Nachweis von 793

- Arsen, Vorprobe auf 766  
 Arsen(III)-chlorid 689  
 Arsensäure 663  
 Arsentribromid 681  
 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol 725  
 Atome 335  
 Atome, Elektronenkonfiguration der 335  
 Atomgitter 122  
 Atomionen 335  
 —, Elektronenkonfiguration der 342  
 Atomkern 61  
 Atomkernreaktion, künstliche 62  
 Atomradien 343, 344  
 Atomspektroskopie 68  
 Atomzustand 77  
 Aufbereitung von Silberrückständen 622  
 Aufschlüsse 769  
 Aufschluß mit HF 772  
 — mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 770  
 — mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> 771  
 — mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + S 771  
 Ausdehnungskoeffizient, linearer 3  
 Austauschentartung 98  
 Austauschkapazität 943  
 Auswahlregel 70  
 Auswaschen 840  
 AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER 1002  
 Autoprotolyse des Wassers 411
- BABOSCHER** Blechtrichter 11  
**BALLCZO**, H. 825  
**BALMER**-Spektrum 68  
 Bändermodell 151  
**BARBER** 751  
 Barium, Nachweis von 803  
 Bariumchromat(V) 667  
 Bariumdithionat 659  
 Bariumferrat(VI) 670  
 Bariumhypophosphit 66  
 Bariummanganat(VII) 670  
 Bariumperjodat 652  
 Bariumperoxid 649  
 Bariumtrithiocarbonat 711  
**BARTLETT** 460  
 Baryonen 60  
 Base, Stärke der -n 411  
**BECKER**, R. 898  
**BEERSCHES** Gesetz 1000  
**BEHRENS** 729  
**BELCHER** 808  
**BERGMAN**, T. 728  
 Berlinerblau 608  
**BERTHOLLET** 395
- Betriebspraktikum 1007  
 Beugungsmethoden 97  
 Beweglichkeit 297, 306  
 Bezugselektrode, konstante 977  
 Bildung von Farbstoffen durch Oxydation  
 737  
 — — — durch Reduktion 737  
 Bildungsenthalpie 217  
 Bimetal 13  
 Bindung, kovalente 105  
 Bindungsarten in Festkörpern 153  
 Bindungsgrad 365  
 bindungsisomere Substanzen, Umwandlung  
 401  
 — Verbindungen 523  
 Bindungspolarität 368  
 Bindungsstärke 365  
 Blei 562  
 —, Nachweis von 795  
 Blei(IV)-acetat 665  
 Blei(IV)-oxid 637  
 Blitzanalyse 813  
**BLOEMENDAL**, H. 808  
**BOHRSCHE** Magneton 139  
**BOLTZMANN**-Konstante XXXII, 95  
 — -Verteilung 95  
 — -Statistik 150  
 —sche Gleichung 232  
 —scher Satz 48  
 Bombenrohr 34  
 Bor-Darstellung 626  
 Boracetat 665  
 Borane 545  
 Borat 546, 776  
 —, Vorprobe auf 767  
 Boraxperle 761  
 Borbromid 690  
 Borfluorid 689  
 Borfluorid-Ammoniak 689  
 Borhalogenide 545  
 Boride 713  
 —, salzartig-metallische 544  
**BORN-HABER**-Kreisprozeß 129  
 Bornitrid 714  
 Borphosphat 661  
 Borsäure 546  
 Borsäuremethylester 726  
 Borwasserstoffe 545  
 Bosonen 59  
**BOUDOARD**-Gleichgewicht 397  
**BOUGNER** 999  
**BRACKETT**-Serie 68  
**BRAGGSCHES** Beziehung 125

- BRILL-Methode** 126  
**Brom** 463, 633  
**Bromat, Oxydationen mit** 875  
**Bromid** 780  
**Bromwasserstoff, Darstellung durch Hydrolyse** 672  
 —, wasserfreier 677  
**BRÖNSTED, I. N.** 409, 414, 416, 421, 424  
**Bruttobildungskonstante** 446  
**BÜCHNER-Trichter** 18, 19  
**Bunsenbrenner** 11  
**BUNSENSche Destillationsmethode** 877  
 —r Absorptionskoeffizient 248  
**BURK** 857  
**BURSTALL** 812  
**BURTON** 808  
**Cadmium** 616  
 —, Nachweis von 797  
 —, Reaktionen mit 618  
**Cadmiumcarbonat** 664  
**Cadmiumhydroxidchlorid** 699  
**Cadmiumjodid** 681  
**Cadmiumjodid-Luminophor, bleiaktiviert** 681  
**Cadmiumsulfid** 704  
**Calcium, Nachweis von** 804  
**Calciumperoxid** 650  
**Calciumwolframat-Luminophor** 668  
**Carbide** 531, 713  
**Carbonat** 775  
**Carbonatpuffer** 538  
**Cer, Nachweis von** 799  
 —, Vorprobe auf 766  
**Cer(II)-Lösungen, Reduktionen mit** 877  
**Cer(V)-Salze, Oxydation mit** 874  
**Cerimetrie** 874  
**Chalkogenate** 504  
 —, Redoxreaktionen der 505  
**Chalkogenat-Ionen, Fällungsreaktionen** 506  
**Chalkogene** 493  
**Chalkogenhalogenide** 499  
**Chalkogenide als Komplexbildner** 498  
**Chalkogenid-Ionen** 496  
 — —, Redoxreaktionen der 497  
**Chalkogenite** 500  
 —, Disproportionierungsreaktionen der 503  
**Chalkogensäuren** 504  
**CHARLOT** 729, 810  
**Chelatkomplexe** 378  
**Chelatometrie** 877  
**chemische Bindung** 83  
 — Kinetik 156  
 — Reaktionen, Formulierung-r 397  
**chemische Transportreaktion** 555  
 — Verschiebung 96  
 —s Gleichgewicht 178, 238, 240  
**Chinhydronelektrode** 984  
**Chlor** 463, 632  
 —, Oxydationen mit 874  
**Chlordioxid** 644  
**Chlorid** 779  
**Chloropentamminkobalt(III)-chlorid** 717  
**Chlorsulfonsäure** 702  
**Chlorwasserstoff** 675  
**CHRISTIENSEN** 898  
**Chrom** 585, 623  
 —, Nachweis von 799  
**Chromatographie** 930  
**chromatographische Analyse** 938  
 — Methoden 844  
 — Zonen 935  
**Chrom(III)-chlorid, wasserfreies** 681  
**Chrom(III)-hydroxid** 649  
**Chrom(VI)-oxid** 641  
**Chrom(III)-sulfid** 707  
**Chromylchlorid** 699  
**Clathrate** 460  
**CLAUSIUS** 230  
**CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung** 265  
**CLAUSIUS-MOSOTTISChe Beziehung** 115  
**Coulometrie** 957ff.  
 —, galvanostatische 959, 960  
 —, potentiostatische 959  
**coulometrische Analyse eines Metalls** 963  
 — — an der Platinanode 964  
 — Titration 959, 964  
**CRAIG-Verteilung** 925  
**Cyanid** 777  
 —, Reduktion durch 622  
 —, Titration der —e nach LIEBIG 916  
**Cyanid-Ion** 541  
**Cyanoferrate, Bereitung des Sodauszuges zum Nachweis der** 786  
**Cyanokomplexe** 720  
**Cyanwasserstoff** 541  
**DALTON** 395  
**Dampfdruckdiagramm** 272  
**Dampfdruckerniedrigung** 247  
**Darstellung von Interhalogenverbindungen** 636  
 — von Legierungen 635  
 — von Oxiden 637  
**DEACON-Prozeß** 466  
**Dead-stop-Verfahren** 972  
**DEBYE-HÜCKELSChe Theorie** 310  
**DEBYE-SCHERRER-Verfahren** 126

- VAN-DEEMTER-Funktion 934  
 Dekamin- $\mu$ -peroxokobalt(III)-kobalt(IV)-sulfat 718  
 Dekantieren 17, 323  
 Derivate des Ammoniaks 677  
 — von Stickstoff-Wasserstoffverbindungen 677  
 Destillation 19, 326  
 Diamagnetismus 140  
 Diamant, Elektronendichtediagramm von 154  
 Dichromat, Oxydationen mit 873  
 Dicyan 541  
 Dielektrizitätskonstante 284  
 differential-potentiometrische Indikation 980  
 Differentialmanometer 31  
 Diffusionsgesetz, 1. FICKSches 307  
 Diffusionsgrenzstrom 965  
 Diffusionskoeffizient 306  
 Diffusionspotential 298  
 Diffusionsüberspannung 312  
 Dinatriumdihydrogenhypophosphat 662  
 Diphosphat 528  
 Diphosphorsäure 528  
 Dipolmoment 115  
 Dischwefeldibromid 692  
 Dischwefeldichlorid 682  
 Disproportionierung 441  
 Disproportionierungsreaktionen der Chalkogenite 503  
 Dissoziation, thermische 452  
 Dissoziationsenergie 129  
 Dissoziationsgrad 259  
 Distickstoffmonoxid 517, 646  
 Distickstofftrioxid 644, 646  
 Dithizon, qualitativer Analysengang unter Verwendung von 811  
 Dodekamolybdatophosphorsäure 668  
 Dodekawolframokieselsäure 669  
 DÖHRING 898  
 DONNAN-Gleichgewicht 299  
 — -Potential 300  
 — -Verteilungskoeffizient 300  
 Drehimpuls 75  
 Drehschieberpumpe 32  
 Druckfiltration 19  
 Dünnschichtchromatographie 813, 818  
 —, allgemeine Technik 818  
 dünn-schichtchromatographische Trennungen in der qualitativen anorganischen Analyse 820  
 Durchtrittsüberspannung 316  
 EBERT 421  
 ECKLE 810  
 EDDY-Diffusionstherm 934  
 Edelgase 459  
 —, Fluoride der 461  
 —, Sauerstoffverbindungen der 461  
 Eigenparität 59  
 Eigenschwingung 53  
 Einelektronenmodell 79  
 Eintauchkolorimeter nach DUBOSQ 1002  
 Eisen 602  
 —, Nachweis von 801  
 Eisen(III)-acetat, basisches 723  
 Eisen(II)-bromid 686  
 Eisen(III)-chlorid, wasserfreies 682, 694  
 Eisen(III)-fluorid 691  
 Eisen(III)-hydroxid 647  
 Eisen(III)-oxidaquat, verglimmendes 647  
 Eisen(II)-oxidchlorid 700  
 elektrochemisches Potential 299  
 Elektroden zweiter Art 295  
 Elektrographie 822  
 Elektrogravimetrie 948  
 Elektrolyse 443, 555  
 Elektrolyt, schwacher 279, 307  
 —, starker 279, 308  
 Elektrolytgleichgewicht 279  
 elektrolytische Leitfähigkeit 304  
 Elektron 54, 59  
 Elektronegativität 117  
 — nach PAULING 119  
 Elektronenaffinität 129, 341  
 Elektronenanordnung 80  
 Elektronenaustauscher 946  
 Elektronenaustauschreaktionen 204  
 Elektronendichte 154  
 Elektronendichtediagramm von Diamant 154  
 — von Natriumchlorid 153  
 Elektronenformeln 354  
 Elektronengas 150  
 Elektronenhülle 65  
 Elektronenkonfiguration 77  
 — der Atome 335  
 — der Atomionen 342  
 Elektronenpaarbindung 103  
 Elektronensprungspektrum 90  
 Elektronentheorie der Übergangsmetalle 551  
 Elektronenzustand 369  
 elektrostatische Theorie der Komplexe 142  
 Elementarsynthese von Sulfiden 704  
 Elementarteilchen 59

- Elementarzelle 124  
 Elementverbindungen, Darstellung von 620  
 —, Reinigung von 634  
 Elutionsanalyse 938  
 Elutionskurve 933  
 Emissionspektalanalyse 995  
 Empfindlichkeit analytischer Reaktionen 730  
 Endpunktsanzeige 849, 884  
 Energie, innere 209  
 Enthalpie 211  
 —, freie 237  
 Entropie 227  
 Erhaltung der Masse 39  
 Erhitzen im Glühröhrchen 762  
 — mit Schwefelsäure 764  
 Eriochromschwarz T 884  
 ERLÉNMEYER-Kolben 14, 17  
 Erythrochromchlorid 719  
 Euchlorinauszug 768  
 Exsikkatoren 24  
 Extrahieren 22  
 Extraktionsapparat nach SOXHLET 23  
 EYRINGSche Theorie 174
- FAJANS** 900  
 g-Faktor 94  
 Fällung 887  
 Fällungsgleichgewichte, kombinierte 449  
 Fällungsreaktion 478, 781  
 — der Chalkogenat-Ionen 506  
 — des Fluorid-Ions 485  
 Fällungstiteration 905  
 —, asymmetrische 909  
 —, symmetrische 906  
 —en, Titrationsfehler bei 910  
**FARADAY** 957  
**FARADAY-TYNDALL-Effekt** 1000  
 —sche Gesetze 289, 949, 957  
 — Zahl 290  
 —r Strom 967, 968  
 Farbpyrometrie 13  
 Farbblacke 736  
 Farbstoffe, Bildung von —n durch Oxydation 737  
 —, — —n durch Reduktion 737  
 —, Synthese von — —n durch Reaktion mit dem nachzuweisenden Ion 736  
 —, Zerstörung von —n durch Oxydation 737  
 —, — —n durch Reduktion 737  
 Faserstrukturen 392  
**FEIGL** 729, 731, 821  
**FERMI-Grenzenergie** 150  
**FERMI-Statistik** 150  
 Fermionen 59  
 Ferromagnetismus 149  
 Festkörper, Bindungsarten in -n 153  
 —, ideale 43  
**FICKSches (Diffusions-)Gesetz** 950  
 — —, erstes 313  
 Filtrieren 17, 840  
**FINKENER** 839  
**FISCHER, H.** 811  
**KARL-FISCHER-Titration** 876  
 Flammenfärbung 758  
 Flotation 323  
 Fluor 482  
 Fluorid 775, 778  
 Fluoride der Edelgase 461  
 Fluorid-Ion, Fällungsreaktionen des -s 485  
 Fluorit-Gitter 131  
 Fluorwasserstoff 484  
 Folgereaktionen 180  
 Formulierung chemischer Reaktionen 397  
**FOURIER-Analyse** 126  
 Fraktionieraufsätze 20  
**FRANCK-HERTZ-Versuch** 66  
 Freiburger Aufschluß 771  
 freie Weglänge, mittlere 50  
**FRENKEL-Defekte** 396  
 — -Typ 395  
**FRESENIUS** 729  
**FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme** 936  
**FRIEZE, H.** 823  
 Frontalanalyse 938  
 Fugazität 244  
 Fugazitätskoeffizient 244  
*d*-Funktion 75  
*p*-Funktion 73  
*s*-Funktion 73  
*ψ*-Funktion 57
- Gallium** 559  
 galvanostatische Coulometrie 959  
 Gas, ideale 41  
 — Mengenmessung von -en 31  
 Gaschromatographie 940  
 Gaserzeugung 27  
 Gaskonstante 42  
 Gasometer 31  
 Gasreaktionen, Anwendung des MWG auf 258  
 Gaswaschflasche 29  
 Gebläsebrenner 11  
 Gefäßmaterialien 7  
**GEHLEN** 426

- Gerätematerialien 6  
 Germanium 562  
 geschlossenes System 212  
 Geschwindigkeitskonstante 158  
 Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, MAX-  
 WELLSches 47  
 Gesetz von AVOGADRO 40  
 — von GAY-LUSSAC 40  
 — von HUMBOLDT 40  
 GIBBS-HELMHOLTzsche Gleichung 291  
 GILLIS 733  
 Gitterenergie 127, 129  
 Gitterspektralapparate 997  
 Gitterstruktur, Ionen in 123  
 Gittertyp 130  
 Glas 1  
 Gleichgewicht, chemisches 178, 238, 240  
 —, Prinzip des detaillierten 185  
 Glühemission 54  
 Glühen 841  
 Glühröhrchen, Erhitzen im 762  
 Glühtemperaturen 13  
 Goethit 647  
 Gold 611  
 —, Reaktionen von 615  
 GRAHAMsches Salz 529  
 Graphithydrogensulfat 654  
 Gravimetrie 838  
 —, Grundoperationen der 840  
 GRIMM-Methode 126  
 Gruppenreaktionen der Anionen 772  
 — der Kationen 787  
 GUTMANN 421  
 GUTZEITSche Probe 766  
  
**Hafnium** 578  
 HAHN, F. E. 732  
 HAHN, O. 900  
 Halbmikroarbeitstechnik 738  
 halbquantitative Analyse mit Hilfe der  
 Ringofentechnik 827  
 Halbwertszeit 163  
 Halbwertszeitmethode 168  
 Halogene 463  
 Halogen-Sauerstoffverbindungen 474  
 Halogenide 679 ff.  
 Halogenide als Komplexbildner 472  
 —, Bestimmung der — nach MOHR 914  
 —, Darstellung von -n 693  
 Halogenid-Ion: X<sup>-</sup> 469  
 — —, Redoxreaktionen der -nen 470  
 Halogenmolekel, Redoxreaktionen der 466  
 Halogenverbindungen des Stickstoffs 516  
 Halogenwasserstoffe 467  
 —, Darstellung der 467  
 Handspektroskop 758  
 Hantelmodell 86  
 HARDT 810  
 harmonischer Oszillator 88  
 Häufigkeitsfaktor 172  
 Hauptsatz der Thermodynamik, erster 209  
 Hauptgruppenelemente 336  
 HCl-Gruppe 790  
 HEISENBERGsche Unschärfebeziehung 56  
 HELMHOLTzsche Doppelschicht 301  
 HENRY-DALTONsches Gesetz 248  
 HENRYsches Gesetz 248  
 Heparreaktion 757  
 heterogene Katalyse 198  
 — Reaktionen 188  
 Hexaammonium-12-molybdatodichromat-  
 (III) 668  
 Hexachlorantimonsäure 695  
 Hexacyano-eisen(II)-säure 721  
 Hexacyanoferrat 786  
 hexagonal dichteste Kugelpackung 44  
 Hexamminkobalt(II)-chlorid 716  
 Hexamminkobalt(III)-chlorid 717  
 Hexanatrium-18-molybdatodiarsenat 668  
 Hexaquo-chrom(III)-chlorid 715  
 HITTORFsche Methode 298  
 Hochfrequenzindikation 993  
 Hochvakuum 33  
 VAN'T HOFFsche Reaktionsisobare 252  
 — Reaktionsisotherme 241  
 homogene Katalyse 194  
 — Reaktionen 185  
 Homologe des Ammoniak 514  
 H<sub>2</sub>S-Gruppe 791  
 mit H<sub>2</sub>S fällbare Kationen 788  
 mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällbare Kationen 788  
 HUME-ROTHERY-Regel 153  
 Hybridisierung 106, 359  
 Hydrazin 678  
 Hydrazinhydrat 678  
 Hydrazoniumsulfat 677  
 Hydrierungskatalysator nach SABATIER 621  
 Hydrogensulfat, Bestimmung des -s 865  
 Hydroxidhalogenide 698  
 Hydroxokomplexe 716  
 Hydroxylamin 516  
 Hydroxylammoniumchlorid 678  
 Hydroxylammoniumsalz 678  
 Hyperfeinstruktur 96  
 Hyperladung 59  
 Hyperonen 61

- Hyponitrite 517  
 Hypophosphit 524  
 hypophosphorige Säure 662  
 hyposalpetrige Säure 517  
  
**Ideale Festkörper** 43  
 — —, Molwärme -r 51  
 — Gase, Molwärme -r 48  
 —s Gas 41  
**Identifizierungsreaktionen aus dem Soda-**  
**auszug** 777  
**ILKOVIČ** 966, 975  
**Indikationsverfahren** 886  
**Indikator, Einfluß nichtwäßriger Lösungs-**  
**mittel auf den Umschlagsbereich des -s**  
 859  
**Indikatorfehler** 860  
 —, systematischer 860  
 —, zufälliger 862  
**Indium** 559  
**Induktion** 868  
**induzierte Reaktion** 868  
**innere Energie** 209  
**Interhalogenverbindungen** 473  
 —, Darstellung von 636  
**intermetallische Phasen** 152  
**Ionen in Gitterstrukturen** 123  
 — in Ligandenfeldern 133  
**Ionenaustausch** 16, 753, 941  
**Ionenaustauschchromatographie** 945  
**Ionenaustauscher** 299  
**Ionenbindungsanteil** 117  
**Ionenbindungscharakter** 121  
**Ionencharakter** 121  
**Ionengitter, Abbau** 402  
 —, Aufbau 402  
**Ionenkonzentration während der Titration**  
 881  
**Ionenprodukt des Wassers** 249  
**Ionenradien** 130, 343, 346  
**Ionensiebe** 946  
**Ionensorte, Anreicherung einer** 945  
**Ionstärke** 186  
**Ionentheorie** 289  
**Ionenumtausch** 944  
**Ionenverbindung** 382  
**Ionisierungsenergie** 129, 338  
**IR-Spektrum** 378  
**Ionotropie, Säure-Base-Verhaltung durch**  
 421  
**irreversibler Prozeß, Thermodynamik** 212  
**isobare Vorgänge** 212  
**Isospin** 59  
  
**isotherm-isobare Prozesse** 214  
**isotherme Expansion** 213  
 — Kompression 213  
 — Vorgänge 212  
 —r Prozeß 229  
**Isotopenaustauschuntersuchungen** 203  
**Isotopenmethoden** 198  
**Isotopentraceruntersuchungen** 202  
**Isotopieeffekt, kinetischer** 199  
**Isoxanthokobaltchlorid** 718  
  
**JENŠOVSKÍ** 365  
**Jod** 463  
 —, Gewinnung von elementarem — aus  
 jodidhaltigen Abfalllösungen 633  
 —, Oxydationen mit 875  
**Jodid** 779  
 —, Reduktionen mit 876  
**Jodmonobromid** 637  
**Jodmonochlorid** 636  
**Jodsäure** 652  
**Jodtrichlorid** 636  
**Jodwasserstoff** 676  
  
**Kaliumaluminiumalaun** 654  
**Kaliumamidosulfat** 657  
**Kaliumbromat** 652  
**Kaliumchlorochromat** 699  
**Kaliumfluoroborat** 689  
**Kalium-hexachloroantimonat** 696  
**Kalium-hexachloromolybdat(III)** 694  
**Kalium-hexachlorostannat** 684  
**Kalium-hexacyanochromat(III)** 721  
**Kalium-hexacyanocobaltat(III)** 720  
**Kalium-hexacyanomanganat(III)** 722  
**Kalium-hexarhodanochromat(III)** 723  
**Kalium-hydroxylamindisulfonat** 679  
**Kaliumimidosulfat** 657  
**Kaliumjodat** 653  
**Kaliumjodoplumbat(II)** 692  
**Kaliummanganat(VI)** 670  
**Kaliumnitridosulfat** 658  
**Kalium-pentacyanonitrosylthioferrat(II)**  
 722  
**Kaliumperoxochromat** 667  
**Kaliumperoxodiphosphat** 662  
**Kaliumperoxodisulfat** 655  
**Kaliumperoxosulfatotitanat** 656  
**Kaliumtetrachromat** 667  
**Kaliumtrichromat** 666  
**Kaliumtrijodid** 697  
**Kalium-trioxalatoferrat(III)** 724  
**Kältemittel** 11

- Katalyse 192, 867  
 —, heterogene 198  
 —, homogene 194  
 Kationen, Abtrennung der 789  
 —, mit HCl fällbare 788  
 —, mit H<sub>2</sub>S fällbare 788  
 —, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällbare 788  
 —, mit NH<sub>3</sub> fällbare 788  
 —, mit [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällbare 789  
 —, mit [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>S fällbare 789  
 —, Gruppenreaktionen 787  
 —, Nachweis von 789, 806  
 Kationenaustauscher 943  
 Keilkolorimeter 1002  
 Keimbildung 895  
 Keramik 6  
 Kernfusion 63  
 Kernkräfte 61  
 Kernreaktionen 62  
 Kernresonanzspektrum 93  
 Kernspaltung 62  
 Kettenreaktionen 182  
 Kettenstrukturen 392  
 KHSO<sub>4</sub> 767  
 Kieselsäure 538  
 —, kolloide 726  
 Kieselsäureorthoäthylester 727  
 Kinetik, chemische 156  
 — von Redoxvorgängen 439  
 kinetische Theorie 45  
 —r Isotopieeffekt 199  
 KIPPSCHER Gasentwickler 28  
 KIRCHHOFFScher Satz 221  
 Kitte 8  
 KLIKORKA 4  
 Kobalt 602  
 —, Nachweis von 802  
 Kobalt(II)-chlorid, wasserfreies 696  
 Kobalt(II)-jodid 685  
 Kobalt(III)-sulfat 653  
 KODAMA 859  
 Kohlendioxid 535, 645  
 Kohlenmonoxid 539  
 Kohlenoxid 644  
 Kohlenoxidchlorid 698  
 Kohlenstoff, Reduktion durch 622  
 Kohlenstoffhalogenverbindungen 534  
 Kohlenwasserstoffe 533  
 KOHLRAUSCH 308  
 KOHLRAUSCH-Walze 968  
 KOLDITZ 401  
 Kolloide 724 ff.  
 kolloide Kieselsäure 726  
 kolloides Kupfer 725  
 — Silber 724  
 Kolorimeter, photoelektrisches 1003  
 Kolorimetrie 998  
 KOLTHOFF 900  
 Komplex, aktivierter 175  
 —, elektrostatische Theorie der -e 142  
 —, Kovalenzbindungen in -en 146  
 —, Ligandenaustausch bei -en 450  
 —, mehrkernige -e 380  
 —, schwacher 378  
 —, starker 378  
 Komplexbestandteile, Packungsdichte der 378  
 Komplexbildner, Halogenide als 472  
 Komplexbildung 446, 449  
 Komplexbildungsreaktion 459, 981  
 komplexchemische Reaktionen des Eisens 606  
 — — des Kobalts 606  
 — — des Nickels 606  
 Komplexdissoziation 446  
 Komplexgleichgewichte, kombinierte 449  
 Komplexe 882  
 Komplexreaktionen 446  
 Komplexteilchen 373  
 Komplexverbindung 138  
 Kondensation 451  
 Konduktometrie 985  
 konduktometrischer Kurvenverlauf 989  
 KONOPIK 421  
 konstante Proportionen 40  
 Konstitutionsformel 350  
 Kontaktthermometer 13  
 Konzentrationskette 295  
 korrespondierende Redoxpaare 431  
 KOSSEL 354, 899, 997  
 kovalente Bindung 105  
 Kovalenzbindung in Komplexen 146  
 KRIJN 808  
 Kristallfeldaufspaltung 143  
 Kristallfeldstabilisierungsenergie 143  
 Kristallisation 16  
 Kristallstrukturanalyse 124  
 kritischer Zustand 266  
 kubisch flächenzentriertes Gitter 44  
 — raumzentriertes Gitter 44  
 Kugelbombenrohr 35  
 Kugelpackung, dichteste 44  
 Kupfer 611  
 —, kolloides 725  
 —, Nachweis des 797  
 Kupfergruppe 795

- Kupfer(II)-chlorid, wasserfreies 690  
 Kupfer(I)-Ionen, Reaktionen der 612  
 Kupfer(II)-Ionen, Reaktionen der 612  
 Kupfer(II)-nitrat 660  
 Kupfer(I)-oxid 643  
 Kupfer(I)-tetrajodomercurat(III) 691  
 Kurvenverlauf, konduktometrischer 989
- LAMBERT** 999  
**LAMBERT-BEERSches Gesetz** 1000  
**LAMBERTSches Gesetz** 91  
**LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme** 189, 936  
 Lanthan(III)-chlorid 691  
 Lanthanide 337  
**LAUE-Aufnahme** 125  
 Legierungen, Darstellung von 635  
 Leitfähigkeit, elektrolytische 304  
 Leitfähigkeitsband 151  
 Leitfähigkeitsmeßzelle 988  
 Lepidokrokit 647  
 Leptonen 59  
**LEROSEN** 809  
 letzte (Spektral-)Linien, Bedeutung der -n 998  
 Leuchtprobe auf Sn 766  
**LEWIS** 354, 424  
**LEWIS-Basen** 425  
 —-Säure 425  
 lichtelektrischer Effekt 53  
 Lichtemission, Erzeugung von 996  
**LIEBIG** 916  
 Ligandenaustausch 206  
 — bei Komplexen 450  
 Ligandenfelder, Ionen in 133  
 Ligandenfeldparameter 144  
**LINDQUIST** 421  
 Linearkombination 112, 147, 148  
**LINEWEAVER** 857  
**LINEWEAVER-BURK-Gleichung** 857  
 Liquiduskurve 277  
 Lithium durch Schmelzelektrolyse 627  
 —, Nachweis von 806  
 Lithiumaluminiumhydrid 671  
 Lithiumhydrid 671  
**LOHMANN** 460  
 Löseversuche 767  
**LOSCHMIDTSche Zahl** 42, 65, 128  
 Löslichkeit 887  
 —, Abhängigkeit der — vom Elektrolyt-zusatz 888  
 —, Abhängigkeit der — vom Zusatz nicht-wäßriger Lösungsmittel 894
- Löslichkeitskonstante 247  
 Löslichkeitsprodukt 247, 295  
 Lösungen, feste 902  
 Lösungsspektrum 91  
 Lösungsvorgang 402  
 Lötrohrprobe 755  
**LOWRY** 409, 424  
**LUNGE** 783  
**LUX** 4  
**LYMAN-Serie** 68
- MACLEOD-Manometer** 32  
**MADELUNGSche Zahl** 128  
 magische Zahlen 61  
 Magnesium 804  
 —, Nachweis von 804  
 Magnesiumchlorid, wasserfreies 696  
 Magnesiumhydroxid 648  
 Magnesiumsilicid 715  
 magnetisches Moment 76  
 Magnetochemie 139  
**MAHR** 812  
 Mangan 594, 623  
 —, Nachweis von 801  
 —, Vorprobe auf 766  
 Mangan(II)-oxid 642  
 Manometer, verkürztes 32  
**MARTIN** 930  
 Maßanalyse 842  
 Masse, Erhaltung der 39  
 Massendefekt 61  
 Massenspektrographie 64  
 Massenwirkungsgesetz 178, 240  
 Maßlösung 846  
 Materiewelle 55  
**MAXWELLSche Beziehung** 116  
 —s Geschwindigkeitsverteilungsgesetz 47  
 Mehrfachbindung 108, 363  
 Mengenummessung von Gasen 31  
 Mesomerie 110  
 Mesonen 59  
*K*-Mesonen 61  
*μ*-Mesonen 60  
*π*-Mesonen 60  
 Metallbindung 149  
 Metalle 548  
 —, Darstellung der 552  
 —, Reduktion der Oxide mit -n 553  
 —, Reduktion durch 622  
 Metallgitter 149  
 Metallhalogenide, Darstellung wasserfreier 696  
 Metallindikatoren 884

- metallische Substanzen 393  
 Metallothermie 553  
 Mikroanalyse auf Filtrierpapier 821  
 Mikrowellenspektroskopie 85  
 Mischkristalle 152  
 Mischungsentropie 235  
 Mitfällung 900  
 Modifikationsumwandlungen 399  
 МОНН 914  
 МОННСches Salz 654  
 Molekel 347  
 —, polare 115  
 —, Polarität der 368  
 O<sub>2</sub>-Molekel 113  
 Molekularität 158, 160  
 Molekülgestalt 350  
 Molekülgitter 122  
 Molekülgröße 348  
 Molekülonen 347  
 Molekülspektren 378  
 Molekülstruktur 359  
 Molekülsubstanzen 385  
 Molekülzustand 104  
 Molmasse, Bestimmung der 41  
 Molsiebe 946  
 Molvolumen 42  
 Molwärme idealer Festkörper 51  
 — idealer Gase 48  
 Molepolarisation 116  
 Molybdän 585  
 —, Nachweis von 795  
 —, Vorprobe auf 766, 792  
 Molybdänblau 591  
 Molybdän(VI)-oxid 641  
 24-Molybdätodiphosphorsäure 668  
 Mononatriumarsenat 663  
 MORLAND-Salz 723  
 MORSE-Funktion 89  
 MOSELEY-Beziehung 67  
 MÖSSBAUER-Effekt 608  
 —Spektrum 608  
 MO-Methode 111  
 MO-Schema 113  
 MO-Verfahren 104  
 multiple Proportionen 40  
 Multiplizität 78  
 Murexid 885  
 β-MnO<sub>2</sub> 639  
 Nachfällung 902  
 Nachweis der Alkalimetalle, papierchromatographischer 816  
 Nachweis der Erdalkalimetalle, papierchromatographischer 816  
 — von Aluminium 800  
 — der Anionen 775  
 — von Antimon 794  
 — von Arsen 793  
 — von Barium 803  
 — von Blei 795  
 — von Cadmium 797  
 — von Calcium 804  
 — von Cer 799  
 — von Chrom 799  
 — der Cyanoferrate, Bereitung des Soda-  
 auszuges zum 786  
 — von Eisen 801  
 — von Kalium 806  
 — der Kationen 789  
 — von Kobalt 802  
 — des Kupfers 797  
 — von Lithium 806  
 — von Magnesium 804  
 — von Mangan 801  
 — von Molybdän 795  
 — von Natrium 805  
 — von Nickel 802  
 — von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 806  
 — von Quecksilber 790, 795  
 — von Silber 790  
 — aus dem Sodaauszug 777, 785  
 — von Strontium 803  
 — von S<sup>2-</sup> 780  
 — von SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 780  
 — von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 780  
 — von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 780  
 — von Thallium 796  
 — von Titan 792  
 — von Uran 800  
 — von Vanadin 799  
 — von Wasser 490  
 — von Wismut 796  
 — von Wolfram 791  
 — von Zink 801  
 — von Zinn 794  
 Nadeleisenerz 647  
 Natrium, Nachweis von 805  
 Natriumamalgam 636  
 Natriumchlorid, Elektronendichtediagramm  
 von 153  
 Natriumchlorid-Gitter 131  
 Natriumchlorit 653  
 Natrium-dinitrosylthioferrat 719  
 Natrium-hexahydroxoplumbat(IV) 716

- Natrium-hexanitrocobaltat(III) 720  
 Natriumhydrogensulfidhydrat 707  
 Natriummetavanadat 666  
 Natriummonothiophosphat 711  
 Natriumparamolybdat 667  
 Natrium-pentacyanonitrosylferrat(III) 722  
 Natriumperjodat 652  
 Natriumselenat 659  
 Natriumselenit 660  
 Natriumselenopentathionat 658  
 Natriumsulfideneahydrat 707  
 Natriumtetrametaphosphat 661  
 Natriumthioantimonat 710  
 Natriumtrithionat 658  
 Natriumwolframbronze 669  
 Nebengruppenelemente 336  
 —, Verbindungen der 666  
 NERNST 899  
 NERNSTSche Gleichung 290, 435, 949, 965, 983, 984  
 —r Verteilungssatz 247  
 —r Wärmesatz 232  
 NESSLERS Reagens 806  
 Neutrino 60  
 Neutron 60  
 Nickel 602  
 —, Nachweis von 802  
 — über Nickelcarbonyl 630  
 — aus Nickeloxid 621  
 Nickelcarbonyl, Nickel über 630  
 Nickel(II)-chlorid, wasserfreies 697  
 Nickeloxid, Nickel aus 621  
 Nichtmetalle 454  
 nichtstöchiometrische Verbindungen 395  
 Niederschläge, Bedeutung von -n 895  
 —, Verunreinigung von -n 900  
 NIELSEN 898  
 NIGGLI 383  
 Niob 582  
 Nitrate 519, 775, 783  
 Nitride 511, 713  
 Nitrit 518, 783  
 Nitrokomplexe 720  
 Nitropentammincobalt(III)-chlorid 718  
 Nitroprussidnatrium 722  
 —, Probe auf  $S^{2-}$  mit 774  
 Nitrosylchlorid 700  
 Nitrosylhexachloroantimonat 701  
 Nitrosylhydrogensulfat 657  
 Nitrosylkomplexe 719, 720  
 NOYES 899  
 Nuklid, instabiles 63  
 —, stabiles 63  
 Nullpunktenergie 89, 200  
 Nutzarbeit, maximale 235  
 Nutzkapazität 943  
 $NH_3$ -Gruppe 798  
 mit  $NH_3$  fällbare Kationen 788  
 $NH_4^+$  804  
 $NH_4^+$ , Nachweis von 806  
 $[NH_4]_2CO_3$ -Gruppe 803  
 $[NH_4]_2S$ -Gruppe 801  
 mit  $[NH_4]_2CO_3$  fällbare Kationen 789  
 mit  $[NH_4]_2S$  fällbare Kationen 789  
 offenes System 212  
 OHMSches Gesetz 949  
 Oktetterweiterung 358  
 Okklusion 902  
 Ölpumpe 31  
 Operatoren 57  
 optisches Spektrum 68  
 organische Reagenzien in der Analyse 733  
 — —, analytische Wirkungsweise 734  
 Orthophosphorsäure 526  
 osmotischer Druck 270  
 OSTWALD-Reifung 904  
 —sches Verdünnungsgesetz 280  
 Oxalat 785  
 Oxalatomkomplexe 724  
 Oxide, Darstellung von -n 637  
 Oxidhalogenide 698  
 Oxid-Ion 490  
 Oxochalkogen-Ionen 500  
 Oxydation 431  
 — mit Cer(V)-Salzen 874  
 — mit Dichromat 873  
 — mit Permanganat 872  
 —, moderner Begriff von 430  
 Oxydationsschmelze 766  
 Oxydationsstufe +1 475, 517, 524  
 — +3 478, 518, 525  
 — +5 478, 519  
 — +6 504  
 — +7 481  
 Oxydationszahlen 432  
 oxydierbare Anionen 773  
 Ozon und die  $O_4$ - $(O_2)_2$ -Molekel 489  
 Ozonid-Ion 490, 493  
 $O_2^{2-}$ -Nachweis aus dem essigsäuren Auszug 787  
 Paarbildung 59  
 Packungsdichte der Komplexbestandteile 378  
 PANETH 900

- Papierchromatographie 812, 814  
 papierchromatographischer Nachweis der  
   Alkalimetalle 816  
 — — der Erdalkalimetalle 816  
 Parallelreaktionen 179  
 Paramagnetismus 114, 140  
 PASCALSches Dreieck 926  
 PASCHE-Serie 68  
 PAULI-Prinzip 58, 78, 101, 103, 150  
 PAULING 377  
 Perforator 23  
 Periodensystem 77  
 Perjodsäure 651  
 Permanganat, Oxydationen mit 872  
 Permutite 943  
 Peroxid-Ion 490  
 Peroxide 649 ff.  
 Peroxoschwefelsäuren 508  
 PETERS-Methode 126  
 PFEFFERSche Zelle 270  
 PFUND-Serie 68  
 pH-Diagramme 851  
 pH-Indikatoren 857  
 Phasen, intermetallische 152  
 Phasengleichgewicht 238, 265  
 Phasentrennung 750  
 Phasenübergänge, reine 399  
 Phosgen 698  
 Phosphate 526, 785  
 —, kondensierte 528, 529  
 —, Analyse eines -s 865  
 Phosphide 522  
 Phosphine 522  
 Phosphite 525  
 Phosphor 521  
 —, hellroter 626  
 Phosphorhalogenverbindungen 523  
 phosphorige Säure 525  
 Phosphornitridchlorid 704  
 Phosphornitridhalogenide 704  
 Phosphor(V)-oxid 643  
 Phosphoroxidtrichlorid 701  
 Phosphorpentasulfid 706  
 Phosphorsalzperle 761  
 Phosphorsäure 661  
 Phosphorthiobromid 712  
 Phosphorthiochlorid 712  
 Photometrie 998  
 Photonen 53, 59  
 physikalisch-chemische Methoden in der  
   qualitativen Analyse 814  
 PLANCKSches Wirkungsquantum 53  
 Platinasbest 632  
 Platinmetalle 608  
 PLÜCKERSche Röhre 460  
 POISSONSche Differentialgleichung 309  
 polare kovalente Verbindungen 386, 460  
 Polarisierbarkeit 369  
 Polarität der Molekel 368  
 Polarogramm 967  
 Polarograph, PULSE- 969  
 —, square-wave- 969  
 Polarographie 315, 965  
 POLLARD 812  
 Polyhalogenide 697  
 Polyhalogenid-Ion 472  
 polymere Verbindungen 390  
 Polymerisation 451  
 Polyselenide 498  
 Polysulfide 498, 710  
 Polythionate 506  
 Polythionsäure 506  
 Positron 59  
 Potentialmessung 977  
 potentiometrische Indikation 976  
 — — von Säure-Base-Reaktionen 982  
 — Indizierung von Redox-titrationen 979  
 — Titration 302  
 präparative Trennungen 812  
 primärer Salzeffekt 186  
 Primärreaktion 868  
 Prinzip des detaillierten Gleichgewichts 185  
 — des kleinsten Zwanges 245  
 Prismenspektralapparate 997  
 Probe auf S<sup>2-</sup> mit Nitroprussidnatrium  
   774  
 Proportionen, konstante 40  
 —, multiple 40  
 Protokollführung 35  
 Protolyse 283  
 Protolysereaktionen 410  
 — in nichtwäßrigen, protonenaktiven  
   Lösungsmitteln 420  
 Proton 60  
 Protonenbrücke 458  
 Pseudohalogene 541  
 Pufferlösungen 419  
 PULFRICH-Photometer 1002  
 Pyrosulfat, Bestimmung des -s 865  
 Pyrosulfurylchlorid 702  
  
 qualitative Analyse 728  
 — —, physikalisch-chemische Methoden in  
   der 814  
 qualitativer Analysengang unter Verwen-  
   dung von Dithizon 811

- qualitative anorganische Analyse, dünn-  
 schichtchromatographische Trennungen  
 in der -n 820  
 — chemische Analyse, Gang der -n -n 754  
 — papierchromatographische Schnell-  
 analyse von Stählen 817  
 Quantenmechanik 56  
 Quantentheorie 51  
 Quantenzahl 77  
 quantitative Analyse, Praxis der -n 838  
 — — , theoretische Grundlagen der -n 850  
 Quarz 6  
 Quecksilber 616  
 —, Nachweis von 790, 795  
 —, Reaktionen von 616  
 —, Reinigung von 635  
 Quecksilberdampfstrahlpumpe. 31  
 Quecksilberdiffusionspumpe 31  
 Quecksilber(II)-sulfid, rotes 707  
 Quecksilber(II)-sulfid, schwarzes 706  
 Quecksilbertropfelektrode 966  
**Radioaktivität** 62  
**RALEYGH** 1000  
**RAMAN**-Spektrum 92, 378  
**RAOULTS**ches Gesetz, erstes 246  
 —, zweites 269  
 Raumnetzstrukturen 390  
 Reaktionen des Bariums 571  
 — des Berylliums 573  
 — des Cadmiums 618  
 — des Calciums 571  
 — des Cäsiums 568  
 — des Chroms 585  
 — des Eisen(III)-Ions 604  
 — des Golds 615  
 — mit Halogenverbindungen 687  
 — des Kaliums 568  
 — der Kupfer(I)-Ionen 612  
 — der Kupfer(II)-Ionen 612  
 — des Lithiums 569  
 — des Magnesiums 571  
 — des Molybdäns 589  
 — des Natriums 568  
 — des Quecksilbers 616  
 — des Rubidiums 568  
 — des Silber(I)-Ions 614  
 — des Strontiums 571  
 — von Verbindungen mit Halogenen 687  
 — des Wolframs 589  
 — des Zinks 618  
 — zwischen Elementverbindungen und  
 Halogeniden 687  
 Reaktionen, heterogene 188  
 —, homogene 185  
 Reaktionsenthalpie 217  
 —, freie 240  
 —, Temperaturabhängigkeit der 221  
 Reaktionsgeschwindigkeit,  
 Temperaturabhängigkeit der 171  
 Reaktionsisobare, VAN'T HOFFSche 252  
 Reaktionsisotherme, VAN'T HOFFSche 241  
 Reaktionsmechanismus 156  
 Reaktionsordnung 160  
 —, Bestimmung der 167  
 redoxamphotere Verbindung 491  
 Redoxindikatoren 868, 886  
 Redoxindikatorsysteme 870  
 Redoxpaare, korrespondierende 431  
 Redoxpotential 435, 449  
 Redoxreaktionen 430  
 — der Chalkogenate 505  
 — der Chalkogenid-Ionen 497  
 — der Halogenid-Ionen 470  
 — der Halogenmolekel 466  
 — der Thiosulfats 507  
 — des Wassers 491  
 — in Abhängigkeit vom pH-Wert 477  
 Redox titration 866, 871  
 —, potentiometrische Indizierung von -en  
 979  
 Redoxvorgänge in galvanischen Elementen  
 445  
 — in Salzschnmelzen 443  
 —, elektrochemische 443  
 —, Formulierung von -n 433  
 —, Kinetik von -n 439  
 —, spezielle 439  
 Reduktion 431  
 — der Oxide mit Kohlenstoff 553  
 — der Oxide mit Metallen 553  
 — der Oxide mit Wasserstoff 553  
 — durch Cyanide 622  
 — durch Kohlenstoff 622  
 — durch Metalle 622  
 — durch Wasserstoff 620  
 — von Halogeniden mit Metallen 554  
 — von — mit Wasserstoff 554  
 — von Sulfiden mit Metallen 554  
 — von — mit Wasserstoff 554  
 —, moderner Begriff von 430  
 Reduktionsreaktionen. 620  
 reduzierbare Anionen 773  
**REINECKE**-Salz 723, 790, 797  
 Reinigung von Elementverbindungen 634  
 — von Quecksilber 635

- Reinigung von Wasserstoff aus Stahl-  
 flaschen 634  
 Reinigungsmethode 9  
 Rekrystallisation 904  
 Rektifikation 327  
 Resonanz 111  
 reversibel 210  
 reversible Wärme 236  
 Rhenium 594  
 Rhodanid 778  
 Rhodanokomplexe 723  
 Rhodochromchlorid 718  
 Ricci 427  
 Ringofenmethode 823  
 Ringofentechnik, halbquantitative Analyse  
 mit Hilfe der 827  
 Röntgenspektrum 66  
 Rotamesser 31  
 Rotationsquantenzahl 86  
 Rotations-Schwingungs-Spektrum 88  
 Rotationsspektrum 83  
 Roussinsches Ammoniumsalz, schwarzes  
 719  
 — Natriumsalz, rotes 719  
 Rubeanwasserstoff 679  
 Rubinglimmer 647  
 Rückreaktion 177  
 Rücktitration 887  
 Ruhemasse 59  
 Rührer 14  
 Rutil-Gitter 131  
**SACHJEW** 809  
 Salpetersäure 519  
 salpetrige Säure 518  
 salzartig-metallische Boride 544  
 — — Verbindungen des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions 482  
 Salze des Hydroxylamins 678  
 — von Stickstoff-Wasserstoffverbindungen  
 677  
 Salzeffekt 859  
 —, primärer 186  
 Salzschmelzen, Redoxvorgänge in 443  
**SANDERSON** 458  
 Saugröhrchen 28  
 Sauerstoff 487  
 Sauerstoffverbindungen der Edelgase 461  
 — des Stickstoffs 517  
 Säulenchromatographie 939  
 Säure, Stärke der -n 411  
 Säure-Base-Begriff, BRÖNSTEDScher 409  
 Säure-Base-Gleichgewichte 850  
 Säure-Base-Reaktionen 408, 458  
 — — — der  $\text{NH}_3$ -Molekel 512  
 Säure-Base-Reaktionen in Schmelzen 423  
 — — —, potentiometrische Indikation  
 der 982  
 Säure-Base-Theorie nach LEWIS 424  
 — — — von USSANOWITSCH 426  
 — — —, klassische 408  
 Säure-Base-Verhalten durch Ionotropie 421  
 Säurehalogenide 698  
 Säurestärke, Zusammenhänge zwischen  
 Struktur und 427  
 Scheideröhrchen 23  
 Scheidetrichter 23  
 Schichtstrukturen 391  
 Schieföfen 34  
 Schlämmen 322  
 Schliffarten 4  
**SCHLIPPESCHES** Salz 710  
**SCHLOSSER, G.** 817  
 Schmelzen, Säure-Base-Reaktionen in 423  
 Schmelzflußelektrolyse 555  
 Schmiermittel 9  
 Schnellanalyse nach CHARLOT 810  
 Schnellelektrolyse 956  
**SCHOLANDER** 729  
**SCHOORL** 809  
**SCHOTTKY**-Typ 395  
**SCHRÖDINGER**-Gleichung 57, 70  
 Schüttelmaschine 15  
**SCHWARZENBACH** 877  
 Schwefel 493  
 —, binäre Hydride des -s 492, 494  
 Schwefeldioxid 645, 646  
 Schwefelsäure, Erhitzen mit 764  
 Schwefelsol 724  
 Schwefelwasserstoff 675  
 —, Verfahren ohne Anwendung gasförmigen  
 -s 807  
 Schwimmaufbereitung 323  
 Sedimentation 323  
**SEEL** 749  
**SEILER** 813, 820  
 Selen 493  
 —, binäre Hydride des -s 494  
 Selen(IV)-chlorid 683  
 Selenoxidchlorid 703  
 Selensäure 659  
 Seltenerdmetalle 577  
 Seltsamkeit 59  
 Sichten 322  
**SIEBERT** 365  
 Siedediagramm 272  
 Silber 611  
 —, kolloides 724

- Silber, Nachweis von 790  
 Silber(I)-Ion, Reaktionen des -s 614  
 Silberperoxid 650  
 Silberrückstände, Aufbereitung von -n 622  
 Silicate 538, 776  
 Silicide 531, 713  
 Silicium(IV)-bromid 684  
 Siliciumdioxid 535  
 Siliciummonoxid 539  
 Siliciumwasserstoff 533  
 Siliciumtetraacetat 665  
 Simultanfällung 910, 913  
 Sodauszug 772  
 —, Bereitung des -s zum Nachweis der Cyanoferrate 786  
 —, Identifizierungsreaktionen aus dem 777  
 —, Nachweis aus dem 777, 785  
 Soliduskurve 277  
 Solventisotopieeffekt 202  
 solvolytische Spaltung 452  
 SOMMERFELD 997  
 Sorption 16  
 SOXHLET-Aufsatz 23  
 Spannungsreihe 293  
 spektroskopischer Verschiebungssatz 997  
 spezielle Vorproben 765  
 Spektrum, optisches 68  
 Spin-Spin-Wechselwirkung 96  
 Stabilitätskonstante 446  
 —, effektive 879  
 Stähle, qualitative papierchromatographische Schnellanalyse von -n 817  
 Stahlflaschen 30  
 Stahlmörser 13  
 Standardentropie 234  
 Standardpotential 240, 293, 294, 435  
 Standardwasserstoffelektrode 294  
 STAUDINGER 900  
 STERNscher Versuch 47  
 Stickstoff 630  
 —, Halogenverbindungen des -s 516  
 —, Sauerstoffverbindungen des -s 517  
 Stickstoffdioxid 645  
 Stickstoffmolekel 510  
 Stickstoffoxid 646  
 stöchiometrische Verbindungen 395  
 STOKESSche Regel 1001  
 Stoßionisation 54  
 Stoßzahl 50  
 $\alpha$ -Strahlung 62  
 $\beta$ -Strahlung 62  
 $\gamma$ -Strahlung 62  
 STRANSKI 899  
 Strom-Spannungs-Kurve 949  
 Strontium, Nachweis von 803  
 Struktur und Säurestärke, Zusammenhänge zwischen 427  
 Strukturformel 350  
 —, geometrische 353  
 Sublimation 22  
 Sublimationsenergie 129  
 Sulfat 782  
 Sulfatbestimmung 865  
 Sulfide 704 ff., 781  
 —, Darstellung von -n durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff 706  
 —, Elementarsynthese von -n 704  
 sulfidfreie Trennungsgänge 809  
 Sulfit 781  
 Sulfurylchlorid 701  
 Symmetrie 133  
 SYNGE 930  
 Synproportionierung 441  
 Synthese von Farbstoffen durch Reaktion mit dem nachzuweisenden Ion 736  
 System, abgeschlossenes 212  
 —, geschlossenes 212  
 —, offenes 212  
 SnCl<sub>2</sub>-Probe auf Wolfram 766  
 TAMMANN 905  
 TANANAJEW 729, 809, 821  
 Tantal 582  
 Tarierverfahren nach BORDA 835  
 Technetium 594  
 Teclubrenner 11  
 Tellur 493  
 —, binäre Hydride des -s 494  
 Temperatur, charakteristische 53  
 Temperaturabhängigkeit 894  
 — der Reaktionsenthalpie 221  
 — der Reaktionsgeschwindigkeit 171  
 Temperaturmessung 11  
 Temperaturregelung 13  
 Temperung 904  
 Termschema 69  
 Termsymbol 78  
 Tetraaquo-chrom(III)-chlorid-dihydrat 715  
 Thallium 559  
 — durch Elektrolyse einer Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung 627  
 —, Nachweis von 796  
 thermische Dissoziation 452  
 Thermitverfahren 623  
 Thermochemie 217  
 Thermodiffusion 51

- Thermodynamik irreversibler Prozesse 212  
 —, erster Hauptsatz der 209  
 —, zweiter Hauptsatz der 227  
 Thermoelemente 12  
 Thermokräfte 12  
 Thiocyanatokomplexe 723  
 Thionylchlorid 701  
 Thiophosphorylbromid 712  
 Thioschwefelsäure 506  
 Thiosulfate 506, 782  
 Thiosulfat, Redoxreaktionen des -s 507  
 Thioverbindungen 710  
 Thorium 592  
 Titan 578  
 —, Nachweis von 797  
 Ti(III)-Lösungen, Reduktion mit 877  
 Titan(IV)-oxidchlorid 703  
 Titanoxidsulfat 655  
 Titration der Cyanide nach LIEBIG 916  
 — nach REINHARDT-ZIMMERMANN 873  
 — nach VOLHARD 915  
 — nach WOLFF 873  
 —, alkalimetrische 887  
 —, coulometrische 964  
 —, direkte 887  
 —, potentiometrische 302  
 Titrationsfehler 863  
 — bei Fällungstitrationsen 912  
 — bei potentiometrischen Fällungstitrationsen 915  
 Titrationskurven 855  
 Transformationstemperatur 1, 3  
 TREADWELL 729  
 Trennung mit physikalisch-chemischen Methoden 812  
 Tribarium-24-molybdatodiphosphat 668  
 Trichlorsilan 686  
 Triäsen(II)-hexaacetatodihydroxomonoacetat 723  
 Tripelpunkt 266  
 Trockeneis 11  
 Trockenpistole 24, 26  
 Trockenröhrchen 29  
 Trockenturm 29  
 Trocknen 24, 841  
 Tröpfchenmodell 61  
 Tropftrichter 28  
 TSCHUGAJEW 733  
 Tüpfelanalyse 821  
 Tüpfelreaktion 752  
 Turnbulls Blau 608  
 TYNDALL-Meter 1001, 1002  
 Überführungszahl 297  
 Übergangsmetalle, Elektronentheorie der, 551  
 ULICHsche Näherung 255  
 Umkristallisation 328  
 Umsetzung zwischen Elementen und Halogenwasserstoffen 685  
 unpolare kovalente Verbindungen 385, 459, 463  
 Unschärfebeziehung, HEISENBERGsche 56  
 unterphosphorige Säure 524  
 Uran 592  
 —, Nachweis von 800  
 —, Vorprobe auf 767  
 USSANOWITSCH 426  
 Vakuum 31  
 Vakuumdestillation 33  
 Vakuumsublimation 34  
 Valenz 106  
 Valenzwinkel 106  
 Vanadin 582  
 —, Nachweis von 799  
 —, Vorprobe auf 767  
 —, wasserfreies 693  
 Vanadin(III)-chlorid 693  
 Vanadin(II)-oxid 642  
 Vanadin(V)-oxid 641  
 Vanadin(IV)-oxidsulfat 655  
 Vanadin(V)-oxidtrichlorid 703  
 Veraschen 841  
 Verdünnungsgesetz, OSTWALDSches 280  
 VEERKAMP 808  
 Verfahren nach ARKEL-DE BOER 555  
 Verbindungen der 4. Gruppe des Periodensystems 664f.  
 — der 5. — — 660ff.  
 — der 6. — — 653ff.  
 — der Nebengruppenelemente 666ff.  
 Verdrängungsanalyse 938  
 Verdrängungstitration 887  
 Verschiebungssatz, spektroskopischer 997  
 Vertauschungsmethode nach GAUSS 835  
 Verteilen 22  
 Verteilung, einfach 921  
 —, multiplikative 924  
 Verteilungssatz, NERNSTscher 247  
 Verteilungsverfahren 828, 919  
 —, Anwendung von 929  
 VICK 809  
 VOLHARD, Titration nach 915  
 VOLMER 898, 899  
 Voltametrie 974

- Voltmetrie, Anwendungsbeispiele 976  
 voltametrische Titrationskurven 975  
 Volumenarbeit 210  
 Volumetrie 842  
 volumetrische Meßgefäße, Reinigung der -n 842  
 — Titration, Fehler bei -r 845  
 Vorproben 755  
 — auf Borat 767  
 — auf Antimon 766  
 — auf Arsen 766  
 — auf Cer 766  
 — auf Mangan 766  
 — auf Molybdän 766, 792  
 — auf Uran 767  
 — auf Vanadin 767  
 — auf Wolfram 766  
 —, spezielle 765  
 VORTMANN 808  
 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Sol 725  
  
 VAN-DER-WAALSsche Kräfte 122, 455  
 —r Charakter 459  
 Wägetitration 846  
 Wägung 832  
 Wärmeerzeugung 10  
 Wärmeleitung 50  
 Wasser, Autoprotolyse des -s 411  
 Wasser, Nachweis des -s 490  
 —, Redoxreaktionen des -s 491  
 Wasserstoff 455  
 — als Oxydationsmittel 456  
 — als Reduktionsmittel 458  
 —, Reinigung von — aus Stahlflaschen 634  
 —, Reduktion durch 620  
 Wasserstoffatom 70, 74  
 Wasserstoff-Brückenbindung 123  
 —, Verbindungen mit 386  
 Wasserstoffelektrode 984  
 Wasserstoffperoxid 491  
 Wasserstoffverbindungen, Darstellung von 671  
 Wasserstrahlpumpe 31  
 WEBER 898  
 WEIMARN 897  
 WEISZ 823, 827  
 WEST 809  
 WHEATSTONESche Brückenschaltung 987  
  
 WIDMER-Spirale 21  
 Wismut 564  
 —, Nachweis von 796  
 Wismuttrichlorid 681  
 Wismuttrijodid 690  
 Wismutverbindungen 664  
 Wirttsches Absauggerät 19  
 Wolfram 585  
 —, Nachweis von 791  
 —, SnCl<sub>2</sub>-Probe auf 766  
 Wolframblau 591  
 Wurzit-Gitter 131  
  
 ZEEMAN-Effekt 76, 140  
 —-Niveau 93  
 Zellspannung 301  
 Zementation 555  
 Zentrifugieren 17, 323  
 Zeolithe 943  
 Zerkleinern 13  
 Zersetzungsspannung 444  
 Zerstörung von Farbstoffen durch Oxydation 737  
 — — — durch Reduktion 737  
 Zerstrahlung 59  
 ZETTNOW 809  
 Zink 616  
 —, Nachweis von 801  
 —, Reaktionen mit 618  
 Zinkcarbonat 664  
 Zinkchlorid 687  
 Zinkorthosilicat-Luminophor, manganaktiviert 666  
 Zinkoxid 640  
 Zinkthioantimonat 710  
 Zinn 562  
 —, Leuchtprobe auf 766  
 —, Nachweis von 794  
 Zinn(II)-chlorid, wasserfreies 697  
 Zinn(IV)-chlorid 684  
 Zinngruppe 793  
 Zinn(II)-jodid 686  
 Zinn(IV)-jodid 685  
 Zinn(II)-oxid 638  
 Zirkonium 578  
 Zonen, chromatographische 935  
 Zustandsgleichung 41  
 zwischenmolekulare Kräfte 122

