

LEHRWERK
CHEMIE



**Struktur
und Bindung**

Arbeitsbuch 1/2

Autoren

Wolfgang Gründler, Berlin
(federführender Autor)

Rudolf Friedemann, Halle
Günther Gutbier, Dresden
Wolfgang Kalies, Greifswald
Georg Lux †
Horst Schmidt, Freiberg
Eberhard Schubert, Dresden
Eberhard Wenschuh, Berlin

5., unveränderte Auflage

Mit 34 Bildern, 24 Tabellen und einem
Anhang



VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie
Leipzig



LEHRWERK
CHEMIE

für Universitäten und Hochschulen

Herausgeberkollektiv

Joachim Finster, Eberhard Hoyer, Gottfried Kempe; Gerhard Ackermann, Klaus Doerffel, Egon Fanghänel, Gisbert Großmann, Wolfgang Gründler, Ernst-Gottfried Jäger, Hans-Heinrich Möbius, Klaus Schwetlick, Joachim Sieler, Eberhard Steger, Karl-Heinz Thiele, Egon Uhlig, Gert Wolf

Struktur und Bindung

Struktur und Bindung/Autoren: Wolfgang Gründler (federführ. Autor) ... – 5., unveränd. Aufl. – Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffind., 1990. – 304 S. : mit 34 Bild., 24 Tab. u. e. Anh. (Lehrwerk Chemie: Arbeitsbuch; 1/2) NE: Gründler, Wolfgang [Mitarb.]; GT

ISBN 3-342-00550-5

5., unveränderte Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977

Unveränderte Auflage: © VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990

VLN 152-915/27/90

Printed in the German Democratic Republic

Fotomechanischer Nachdruck: Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, DDR-5820 Bad Langensalza

Lektor: Dipl.-Chem. U. Remmler

Redaktionsschluß: 31. 12. 1988

LSV 1214

Bestell-Nr.: 542 260 2

Geleitwort

Die Konzeption des Lehrwerkes Chemie ist gleichzeitig mit der Neugestaltung des Studienplanes Chemie in der DDR im Jahre 1970 entstanden. Seine Funktion, als hauptsächlich studienbegleitende Hochschulliteratur vor allem während des Grundlagenstudiums zu dienen, war damit bestimmt. Der Inhalt der Lehr- und Arbeitsbücher (LB bzw. AB) wie auch zum größten Teil ihre Titel entsprechen daher den chemischen Lehrgebieten des Grundlagenstudiums: »Aufbau und Eigenschaften der Stoffe« (LB 1, LB 2, AB 1/2), »Grundlagen der Thermodynamik« (LB 4, AB 4), »Chemische Gleichgewichte« (LB 5, AB 5), »Kinetik und Reaktionsmechanismen« (LB 6, AB 6) und »Reaktionsverhalten und Syntheseprinzipien« (LB 7, AB 7). Eine Sonderstellung nimmt das Arbeitsbuch 0 ein, das als grundlegende Einführung in die Laboratoriumspraxis für alle Praktika angelegt ist. Als ein Ergebnis der Präzisierung des Studienplanes wurde der Lehrstoff »Methoden der Strukturaufklärung« in andere Lehrgebiete integriert. Auf Grund dieser Änderung werden die Titel »Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung« (LB 3, AB 3) zweckmäßig zu einem Band zusammengefaßt.

Die Autoren haben sich bemüht, in den Lehrbüchern das jeweilige Grundwissen darzustellen; in der Regel werden jedoch auch weiterführende Aspekte erörtert. Die Arbeitsbücher enthalten zu dem im korrespondierenden Lehrbuch vermittelten Wissen Aufgaben, Übungen, Vorschriften sowie Praktikumsanleitungen und stellen somit ein Studienmaterial neuartiger Form für Selbststudium, Seminare und Praktika dar.

Das Lehrwerk, für dessen inhaltliches und methodisches Konzept kein Vorbild vorhanden war, ist das Ergebnis der gemeinsamen Bemühungen aller Chemiesektionen an den Universitäten und Hochschulen der DDR und der Zusammenarbeit zwischen dem Verlags- und Hochschulwesen.

Die Autoren hätten dieses vom Umfang und von der Anlage her anspruchsvolle Vorhaben ohne die wirkungsvolle Unterstützung durch den Wissenschaftlichen Beirat für Chemie, das Ministerium für Kultur, das Ministerium für Hoch- und Fachschulwesen sowie durch andere Stellen nicht realisieren können.

Nach Erscheinen der Lehr- und Arbeitsbücher als Manuskriptdrucke, deren Erprobung in den Chemiesektionen sowie umfassender Begutachtung wurde von den Arbeitsgruppen Endredaktion eine fachliche und methodische Durchsicht vorgenommen.

1976 übernahm das Herausgeberkollektiv die Betreuung des Lehrwerkes Chemie. Es arbeitet eng mit dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie zusammen, dem für die Bewältigung eines so umfangreichen verlegerischen Vorhabens unser ganz besonderer Dank gilt.

Herausgeberkollektiv Lehrwerk Chemie

Vorwort

Das vorliegende Arbeitsbuch ist als Studienmaterial und Praktikumsanleitung für das Lehrgebiet »Aufbau und Eigenschaften der Stoffe« zur Ergänzung der Lehrbücher 1 und 2 dieses Lehrwerkes konzipiert.

Im Teil A sind zur Wiederholung eine Reihe wesentlicher Grundbegriffe und Gesetze zusammengefaßt, deren Kenntnis am Beginn des Chemiestudiums vorausgesetzt wird. Ein Aufgabenteil ermöglicht es, die Anwendung der stöchiometrischen Grundgesetze zu üben.

Der Teil B enthält – in Anlehnung an die Lehrbücher 1 und 2 – Begriffe, Gesetze und Modellvorstellungen, die für das Erkennen der Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Stoffe wesentlich sind. Vollständig ausgeführte Beispiele zeigen deren Anwendung und sind als Hilfe für die Lösung der Aufgaben gedacht. Sie sollen sowohl das Selbststudium unterstützen als auch eine Anregung für die Gestaltung von Seminaren sein.

Die Schwierigkeit, das quantenmechanische Begriffssystem für den Studienanfänger handhabbar zu machen, ist offensichtlich. In der hier gewählten Form ist der Versuch zu sehen, auf begrifflich einfacher und zumeist qualitativer Stufe anwendungsfähige Schlußweisen vorzuführen, um so eine gewisse Vertrautheit mit quantenmechanisch begründeten Gedankengängen zu erreichen. Das ist eine Voraussetzung für ein erst beim weiteren Fortgang des Studiums zu erwartendes tieferes Verständnis der theoretischen Grundlagen der Chemie. Im Anhang sind für eine Reihe ausgewählter Aufgaben Lösungen angegeben, die eine Kontrolle des jeweils ermittelten Resultates gestatten.

Der Teil C des Arbeitsbuches ist eine Anleitung für die Durchführung eines stofforientierten Praktikums mit dem Ziel, beim Studienanfänger erste experimentelle Fertigkeiten zu entwickeln, ihn mit einigen grundlegenden Arbeitsmethoden bekanntzumachen, sein Beobachtungs- und Kombinationsvermögen zu schulen sowie notwendiges Faktenwissen über physikalische und chemische Eigenschaften der wichtigsten Stoffe zu vermitteln. Um diese Zielstellung zu erreichen, sind für das Praktikum neben einführenden Übungen wichtiger Laboratoriumsmethoden im wesentlichen qualitativ-analytische Aufgaben sowie die hierfür notwendigen Trennungsgänge beschrieben. Die praktischen Versuche wurden zum größten Teil an den Chemiesektionen in Dresden, Freiberg und Halle erprobt.

Die Anordnung des Stoffes folgt bei den Hauptgruppenelementen dem Periodensystem, während die einander ähnlichen Eigenschaften der Nebengruppenelemente durch eine Gliederung der Versuche nach ihrem Verhalten gegenüber wichtigen Reaktionspartnern hervorgehoben sind. Bei der Durchführung der Versuche erscheint die Schulung der Beobachtungsgabe besonders wichtig. Deshalb ist in der Regel das Versuchsergebnis nicht angegeben, sondern Fragen und Denkanstöße weisen auf das zu erwartende Ergebnis hin. Die analytischen Aufgaben sind so ausgewählt, daß sie sowohl auf der Grundlage der erworbenen Kenntnisse über die Einzelreaktionen als auch unter Heranziehung des systematischen Trennungsganges lösbar sind.

Im Anhang dieses Arbeitsbuches sind Daten enthalten, die zur Lösung der gestellten Aufgaben benötigt werden, aber auch zur Formulierung weiterer Aufgaben dienen können. Eine Auswahl leicht anzufertigender Präparate soll auf eine mögliche anorganisch-präparative Erweiterung des

Praktikums hinweisen. Wir sind uns der Schwierigkeit bewußt, in einem Arbeitsbuch sowohl theoretische als auch praktische Problemstellungen des ersten Studienabschnittes zu vereinigen. Andererseits wird damit der Tatsache Rechnung getragen, daß sich der Student ohnehin beide Seiten seines Studienfaches nebeneinander aneignen muß und gleichermaßen in der theoretischen Einsicht, in der Kenntnis der Stoffe und in den praktischen Fertigkeiten fortschreiten soll.

Wir danken den Kollegen aus mehreren Chemiesektionen der Universitäten und Hochschulen unseres Landes, die das Buch über Jahre mit ihren Hinweisen und Anregungen begleitet haben. Auch weiterhin werden wir kritische Stellungnahmen begrüßen, die zur Verbesserung des vorliegenden Arbeitsbuches beitragen.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der wichtigsten Symbole	12
<hr/>	
A.	Grundbegriffe der Chemie
1.	Stöchiometrische Grundgesetze
1.1.	Grundbegriffe 14
1.2.	Der Molbegriff 16
1.3.	Die Gesetze der stöchiometrischen Proportionen 18
1.4.	Das Volumengesetz von <i>Gay-Lussac</i> und das <i>Avogadrosche</i> Gesetz 19
1.5.	Stöchiometrische Berechnungen von Verbindungen und einfachen Reaktionen . 20
1.6.	Anwendungen der allgemeinen Zustandsgleichung des idealen Gases 22
1.7.	Die stöchiometrischen Grundgesetze der Elektrolyse 23
1.8.	Zusammensetzungsvariable 25
1.9.	Das Herstellen von Lösungen 28
Aufgaben	34
2.	Chemische Gleichgewichte in wäßriger Lösung
2.1.	Echte Lösungen 39
2.2.	Elektrolytlösungen 42
2.3.	Das chemische Gleichgewicht . 44
2.4.	Lösungsgleichgewichte . 46
2.5.	Säure-Base-Gleichgewichte . 48
2.6.	Redoxgleichgewichte . 51
Aufgaben	53
<hr/>	
B.	Struktur und Eigenschaften der chemischen Stoffe
3.	Struktur und Eigenschaften der Atome
3.1.	Der Atomkern 57
Aufgaben 60
3.2.	Die Elektronenhülle der Atome 61
Aufgaben 67
3.3.	Grundlagen der Quantenmechanik 68
Aufgaben 73
3.4.	Anwendungen der <i>Schrödinger</i> -Gleichung 74
Aufgaben	78

3.5.	Das Wasserstoffatom .	80
Aufgaben	85
3.6.	Mehrelektronenatome	85
Aufgaben		88
4.	Struktur und Eigenschaften der Moleküle	
4.1.	Die Struktur der Moleküle	89
Aufgaben	94
4.2.	Die Elektronenstruktur der Moleküle	96
4.2.1.	Qualitative Bindungskonzepte .	96
Aufgaben	102
4.2.2.	Quantenmechanische Bindungstheorien	103
Aufgaben	114
4.3.	Die Eigenschaften der Moleküle	115
Aufgaben		126
5.	Struktur und Eigenschaften der Kristalle	
5.1.	Gittertheorie	128
Aufgaben	132
5.2.	Kugelpackungen	133
Aufgaben	135
5.3.	Ionenkristalle	137
Aufgaben	144
5.4.	Metallkristalle	146
Aufgaben	147
5.5.	Kovalente Kristalle, Molekülkristalle und Kristalle mit komplexen Bindungsverhältnissen	149
Aufgaben		152
<hr/>		
C.	Eigenschaften und Reaktionen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen	
6.	Übungen zur Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis	
6.1.	Temperaturmessung, Wärme- und Kälteerzeugung	153
6.1.1.	Temperaturmessung	153
6.1.2.	Wärmequellen .	153
6.1.3.	Kältemischungen	155
6.2.	Glasbearbeitung	155
6.3.	Trennung von Stoffgemischen . .	156
6.3.1.	Filtrieren, Absaugen, Zentrifugieren .	157
6.3.2.	Trocknen	158
6.3.3.	Kristallisation	160
6.3.4.	Sublimation .	162
6.3.5.	Destillation . .	163
6.3.6.	Chromatographie	167

6.4.	Charakterisierung reiner Stoffe	173
6.4.1.	Schmelzpunkt	173
6.4.2.	Siedepunkt	174
6.4.3.	Brechungsindex	174
6.5.	Massen- und Volumenmessung	174
6.5.1.	Massenmessung	174
6.5.2.	Volumenmessung	176
6.6.	Einführung in die Arbeitstechnik der qualitativen Halbmikroanalyse	177
7.	Hauptgruppenelemente	
7.1.	Wasserstoff	181
7.2.	Alkalimetalle (1. Hauptgruppe)	182
7.3.	Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe)	186
7.4.	Borgruppe (3. Hauptgruppe)	191
7.5.	Kohlenstoffgruppe (4. Hauptgruppe)	196
7.6.	Stickstoffgruppe (5. Hauptgruppe)	203
7.7.	Chalkogene (6. Hauptgruppe)	211
7.8.	Halogene (7. Hauptgruppe)	217
8.	Nebengruppenelemente	
8.1.	Verhalten der Metalle gegenüber Salzsäure und Salpetersäure (Auflösen der Metalle)	226
8.2.	Verhalten der Metallionen gegenüber Wasser (Aquokomplexbildung)	227
8.3.	Verhalten der Metallionen gegenüber Natronlauge (Bildung von Hydroxiden und Hydroxokomplexen)	229
8.4.	Verhalten von Metallionen gegenüber Ammoniak (Bildung von Hydroxiden und Amminkomplexen)	230
8.5.	Ionentrennung durch Hydroxidfällung	231
8.6.	Verhalten von Metallionen gegenüber Sulfidionen	232
8.7.	Reaktionen der Metallionen mit Halogenid- und Pseudohalogenidionen	233
8.8.	Reaktionen der Metallionen mit organischen Komplexbildnern	236
8.9.	Reaktionen der Metallionen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln	238
8.10.	Ausgewählte Analysen	244
9.	Grundlagen für die systematische Ausführung qualitativer anorganischer Analysen	
9.1.	Vorproben	246
9.1.1.	Flammenfärbung	246
9.1.2.	Phosphorsalz-, Boraxperle	247
9.1.3.	Erhitzen im Glühröhrchen	248
9.1.4.	Erhitzen mit verdünnter (1 M) H ₂ SO ₄	248
9.1.5.	Erhitzen mit konzentrierter (18 M) H ₂ SO ₄	249
9.1.6.	Weitere spezielle Vorproben	249
9.2.	Lösen und Aufschließen der Analysensubstanz	249
9.3.	Kationentrennungsgang	251

9.3.1.	Salzsäuregruppe	251
9.3.2.	Schwefelwasserstoffgruppe	251
9.3.3.	Ammoniakgruppe . .	253
9.3.4.	Ammoniumsulfidgruppe	254
9.3.5.	Ammoniumcarbonatgruppe	254
9.3.6.	Lösliche Gruppe	256
9.4.	Sodauszug und Nachweis der Anionen	256
9.4.1.	Gruppenreaktionen	256
9.4.2.	Trennung der schwefelhaltigen Anionen S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}	258
9.4.3.	Trennung der halogenhaltigen Anionen Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^-	258
9.4.4.	Einzelnachweise der Anionen	258
10.	Grundlagen für die Ausführung qualitativer organischer Analysen	
10.1.	Vorproben	263
10.1.1.	Feststellung des Erscheinungsbildes .	263
10.1.2.	Brenn- und Glühprobe	264
10.1.3.	Löslichkeit	264
10.2.	Nachweis der Elemente in organischen Verbindungen	264
10.3.	Bestimmung physikalischer Konstanten	266
10.4.	Reaktionen auf funktionelle Gruppen .	266
10.4.1.	Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone)	268
10.4.2.	Amine	270
	Anhang	273
	Lösungen der Aufgaben	289
	Sachwörterverzeichnis	297

Verzeichnis der wichtigsten Symbole

a_0	Bohrscher Atomradius	m_l	magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl eines Elektrons
a, b, c	Länge der Elementarzellenkanten	m_s	magnetische Spinquantenzahl eines Elektrons
A	Massenzahl	m_u	atomare Masseneinheit
A	Austrittsarbeit	M	Molmasse
A	Madelung-Konstante	M_r	relative Molekülmasse
A_r	relative Atommasse	n	Objektmenge
\tilde{A}_r	relative Äquivalentmasse	n	Hauptquantenzahl
c	Lichtgeschwindigkeit	n	Born-Exponent
c	Objektmengenkonzentration	N	Teilchenzahl
c_v	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	N_A	Avogadrosche Konstante
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	N_0	Avogadrosche Zahl
C_n	Symmetrieachse n -ter Ordnung	p	Druck
d	Bindungslänge	p	Impuls
d	Netzebenenabstand	p_x, p_y, p_z	Impulskomponenten in x -, y - bzw. z -Richtung
e	Elementarladung	$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$	Operatoren für die Komponenten des Impulses in x -, y - bzw. z -Richtung
$e_\pi = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$	Elementarladung in elektrostatischen Einheiten	P	Packungsdichte
E	Energie	q	Ladung
E_G	elektrostat. Anteil der Gitterenergie	r	Abstand von einem Punkt (Radius)
F	Faraday-Konstante	R	allgemeine Gaskonstante
F	Kraft	R	Rydberg-Konstante
F_r	relative Formelmass	R	Kern-Kern-Abstand
h	Plancksche Konstante	$R_{n,l}$	Radialteil der Wellenfunktion eines Elektrons
H	Enthalpie	s	Quantenzahl für den Spin eines Elektrons
\hat{H}	Hamilton-Operator	t	Zeit
I	Stromstärke	$t_{1/2}$	Halbwertszeit für den radioaktiven Zerfall eines Elementes
k	Kraftkonstante	T	absolute Temperatur
k	Geschwindigkeitskonstante	T	kinetische Energie
K	konventionelle Gleichgewichtskonstante	\hat{T}	Operator für die kinetische Energie
K^\dagger	thermodynamische Gleichgewichtskonstante	U	elektrisches Potential
l	Quantenzahl für den Bahndrehimpuls eines Elektrons	v	Volumen
m	Masse	v	Geschwindigkeit
m	Molarität	V	Molvolumen

V	potentielle Energie	ε_0	elektrische Feldkonstante
\hat{V}	Operator für die potentielle Energie	ϑ	Polarwinkel
w	Massenbruch	κ	Kompressibilitätskoeffizient
W	Wahrscheinlichkeit	λ	Wellenlänge
x_i	Molenbruch	λ	Konstante für den radioaktiven Zerfall eines Elements
x_i	relative Häufigkeit	μ	Dipolmoment
Y_{reell}	reeller Winkelteil der Wellenfunktion eines Elektrons	ν	Frequenz
$Y_{l, m}$	Winkelteil der Wellenfunktion eines Elektrons	ν_X, ν_Y	Stöchiometriezahlen
z	stöchiometrische Wertigkeit	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
z_A	Ladungszahl eines Anions	π	osmotischer Druck
z_K	Ladungszahl eines Kations	ρ	Dichte eines Stoffes
Z	Kernladungszahl	σ	<i>Slatersche</i> Abschirmkonstante
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle	σ	Symmetrieebene
α	Dissoziations- bzw. Protolysegrad	$d\tau$	Volumenelement
γ	Gravitationskonstante	φ	Volumenbruch
Δ	Differenz	φ	Azimutwinkel
ε	Energie	χ	Elektronegativität
ε	Dielektrizitätskonstante	ψ	Einteilchen-Wellenfunktion

A Grundbegriffe der Chemie

1. Stöchiometrische Grundgesetze

Die Stöchiometrie und die chemischen Grundgesetze, auf denen sie basiert, sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Chemie. Sie umfassen alle Massen- und Volumenumsätze bei chemischen Reaktionen, und damit ist ihre Kenntnis und sichere Beherrschung eine wesentliche Voraussetzung für das chemisch-präparative und das chemisch-analytische Arbeiten.

Die bei chemischen Reaktionen auftretenden Energieumsätze werden nicht durch die stöchiometrischen Gesetze erfaßt.

Die Stöchiometrie ist die Lehre von der Zusammensetzung chemischer Verbindungen sowie der Massen-, Volumen- und Ládungsverhältnisse bei chemischen Reaktionen.

Die stöchiometrischen Grundgesetze gehen auf das Gesetz von der Erhaltung der Masse (→ Abschn. 3.) bei chemischen Reaktionen zurück. Dieses Gesetz besagt, daß bei allen chemischen Reaktionen die Gesamtmasse der daran beteiligten Stoffe unverändert bleibt:

$$m_E - m_A = \Delta m = 0.$$

m_E Masse der entstehenden Produkte

m_A Masse der Ausgangsstoffe

Die Gültigkeit des Massenerhaltungsgesetzes bei chemischen Reaktionen wird praktisch auch nicht durch die *Masse-Energie-Beziehung*

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

c Lichtgeschwindigkeit

eingeschränkt.

Zwar besitzt dieses Äquivalenzprinzip universelle Gültigkeit, doch sind die bei chemischen Reaktionen auftretenden Energieumsätze ΔE viel zu klein, um nachweisbare Massenänderungen Δm zu verursachen (→ Aufgaben 1.1 und 3.8).

Anders liegen die Verhältnisse bei Kernreaktionen. Hier sind die Energieumsätze um vieles größer, und die äquivalenten Massenänderungen treten als deutlich nachweisbarer Massendefekt auf (→ Abschn. 3.1., Beispiel 3.2).

1.1. Grundbegriffe

Die atomistische Struktur aller Stoffe ist heute eine gesicherte Tatsache. Die Masse der einzelnen Atome liegt in der Größenordnung von 10^{-22} bis 10^{-24} g.

Praktisch benutzt der Chemiker fast ausschließlich die *relative Atommasse* A_r , die ihrem Wesen nach ein Massenverhältnis ist. Sie gibt das Verhältnis der Masse $m(X)$ eines Atoms X zur Masse einer bestimmten Menge eines anderen Atoms an. Als Vergleichsmasse ist 1961 einheitlich $\frac{1}{12}$ der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C (\rightarrow Abschn. 3.1. und LB 1, Abschn. 2.3.) festgelegt worden. Diese Vergleichsmasse m_u wird als atomare Masseneinheit bezeichnet:

$$m_u = \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = \frac{19,925\,16 \cdot 10^{-24} \text{ g}}{12} = 1,660\,43 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Die relative Atommasse eines beliebigen Atoms X mit der Masse $m(X)$ ist damit durch die Beziehung

$$A_r(X) = \frac{m(X)}{m_u} = \frac{m(X)}{m(^{12}\text{C})/12}$$

festgelegt. Die relative Atommasse ist eine Verhältnissgröße der Dimension 1 und gibt an, wievielmals so groß die Masse eines Atoms des betreffenden Elements wie $\frac{1}{12}$ der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C ist.

Damit verhalten sich die relativen Atommassen der Atome eines Elements zueinander wie ihre (absoluten) Massen.

Für *Mischelemente*, die aus einem annähernd konstant zusammengesetzten Gemisch von Atomen mit gleicher Kernladung, aber unterschiedlicher Masse bestehen (Isotope), ist die relative Atommasse eine Durchschnittszahl (\rightarrow Abschn. 3.1.).

Für ihre Berechnung muß man die relative Häufigkeit $x_i = \frac{n_i}{n}$ und die relative Atommasse $A_r(i)$

jedes Isotops i des Elements kennen (i ist ein Zählindex von 1 bis z , wenn das Element aus insgesamt z verschiedenen Isotopen besteht, n_i Anzahl der Atome des i -ten Isotops, n Gesamtzahl der betrachteten Atome):

$$A_r = x_1 A_r(1) + x_2 A_r(2) + \dots + x_z A_r(z).$$

Schwankt die Isotopenzusammensetzung eines Mischelements, dann ist seine relative Atommasse keine Konstante.

Die *Bestimmung der relativen Atommassen* auf chemischem Wege erfordert exakte quantitative Analysen. Mit ihrer Hilfe wird z. B. in einer binären (nur aus zwei Elementen bestehenden) Verbindung der allgemeinen Formel $X_{\nu_X} Y_{\nu_Y}$ für die Elemente X und Y das Massenverhältnis $m(X)/m(Y)$ ermittelt [$m(X)$ Masse des Elements X, $m(Y)$ Masse des Elements Y]. Wenn außerdem für diese Verbindung das Verhältnis ν_X/ν_Y (Anzahl der Atome des Elements X zur Anzahl der Atome des Elements Y) und die relative Atommasse eines der beiden Elemente bekannt sind, kann man anhand der allgemeinen Beziehung

$$\frac{m(X)}{m(Y)} = \frac{A_r(X) \nu_X}{A_r(Y) \nu_Y}$$

die relative Atommasse des anderen Elements berechnen. In dieser Formel sind ν_X und ν_Y die *Stöchiometriezahlen oder Atomzahlen*.

Von der relativen Atommasse A_r leitet sich in einfacher Weise die *relative Molekülmasse* M_r ab. Sie ergibt sich als Summe der relativen Atommassen der Atome, die das Molekül aufbauen. Für solche Stoffe, die nicht aus diskreten Molekülen aufgebaut sind, läßt sich in sinnvoller Weise keine relative Molekülmasse berechnen. Dies trifft vor allem für Substanzen zu, die ein Ionengitter (\rightarrow Abschn. 5.3.) bilden, und natürlich für solche, deren Struktureinheiten unbekannt sind.

Diesen Umstand berücksichtigt der Begriff der *relativen Formelmasse*. Die relative Formelmasse F_r ist die Summe der relativen Atommassen aller Atome, die sich aus der Bruttoformel der betreffenden Verbindung ergeben. Sie ist also unabhängig von der konkreten Struktur der Bausteine eines Stoffes.

Wird die relative Formelmasse auf die stöchiometrische Wertigkeit z eines Atoms, einer Atomgruppe oder einer Verbindung – allgemein also einer Formeleinheit – bezogen, so erhält man die relative *Äquivalentmasse*:

$$\text{relative Äquivalentmasse} = \frac{\text{relative Formelmasse}}{\text{stöchiometrische Wertigkeit}}$$

Die stöchiometrische Wertigkeit z gibt an, wieviel einwertige Atome oder Atomgruppen ein Atom des betreffenden Elements oder eine andere Atomgruppe binden oder in Verbindungen ersetzen kann. Für eine binäre Verbindung aus den Elementen X und Y gilt die einfache Beziehung

$$\nu_X z_X = \nu_Y z_Y.$$

z_X stöchiometrische Wertigkeit des Elements X

z_Y stöchiometrische Wertigkeit des Elements Y

Stöchiometrisch immer einwertig sind Wasserstoff und Fluor.

Die Angabe einer Äquivalentmasse ist erst dann eindeutig, wenn die betreffende stöchiometrische Wertigkeit mit angegeben wird.

Für die Bestimmung der relativen *Äquivalentmasse* eines Elements muß man zunächst wieder das Massenverhältnis $m(X)/m(Y)$ der Elemente X und Y in einer bestimmten binären Verbindung experimentell ermitteln. Ist die relative Äquivalentmasse \check{A}_r (oder die relative Atommasse und die stöchiometrische Wertigkeit) eines der beiden Elemente bekannt, kann auf Grund der Beziehung

$$\frac{m(X)}{m(Y)} = \frac{\check{A}_r(X)}{\check{A}_r(Y)}$$

die des anderen berechnet werden.

1.2. Der Molbegriff

Mit den Atom-, Molekül-, Formel- und Äquivalentmassen sind Größen des atomaren Bereichs eingeführt. Beim praktischen chemischen Arbeiten werden jedoch makroskopische Mengen der Stoffe angewendet. Diese makroskopischen Stoffmengen müssen nun durch Zahlenwerte ausgedrückt werden, die die Vorgänge im atomaren Bereich stöchiometrisch exakt wiedergeben, d. h. den Atom-, Molekül-, Formel- und Äquivalentmassen proportional sind. Historisch wurden dazu die folgenden Begriffe definiert. Diejenige Masse einer Elementsubstanz, Molekülsubstanz, Substanz in Gramm, deren Zahlwert gleich der relativen Atommasse, Molekülmasse, Formelmasse, Äquivalentmasse ist, heißt *1 Grammatom*, *1 Grammolekül*, *1 Grammformeleinheit*, *1 Grammäquivalent*. Hierbei handelt es sich um individuelle Masseneinheiten zur Angabe der makroskopischen Mengen chemischer Elemente und Verbindungen. Zwischen ihnen gibt es einen wichtigen Zusammenhang. Die Anzahl der in 1 Grammatom, 1 Grammolekül, 1 Grammformeleinheit, 1 Grammäquivalent enthaltenen Atome, Moleküle, Formeleinheiten, Äquivalente ist gleich und

heißt *Avogadro-Zahl* (in der Literatur auch als *Loschmidtsche Zahl* bezeichnet). Sie wird mit N_0 symbolisiert, und ihr Wert ist

$$N_0 = 6,022\,045 \cdot 10^{23}.$$

Durch die Einführung der *Objektmenge*, die mit dem Symbol n gekennzeichnet ist, als einer Grundgrößenart für die Abzählung verschiedenster elementarer Objekte, wie Atome, Moleküle, Atomgruppen, Äquivalente, Elektronen, Protonen, Formeleinheiten, Energiequanten und auch Formelumsätze, sind die individuellen Masseneinheiten überflüssig geworden.

Als praktische Grundeinheit der Objektmenge ist das *Mol* mit dem Kurzzeichen mol festgelegt worden, was dem Umstand Rechnung trägt, daß Objektmengen in der chemischen Praxis im allgemeinen nicht durch Abzählen, sondern durch Vergleich mit bekannten Objektmengen experimentell ermittelt werden (z. B. durch Wägung oder Volumenmessung).

1 mol ist diejenige Objektmenge, in der ebensoviele elementare Einheiten wie in 12 g des Nuklids ^{12}C Atome enthalten sind.

Als Bindeglied zwischen dem atomaren und makroskopischen Bereich tritt die *Avogadrosche Zahl* N_0 in Erscheinung.

$$N_0 \text{ elementare Einheiten} = 1 \text{ mol}$$

Das bedeutet, daß ein Mol (1 mol) immer N_0 Elementarobjekte enthält. Die *Avogadrosche Zahl* steht mit einer beliebigen Anzahl von Elementarobjekten N und der Objektmenge n in mol in folgender Beziehung:

$$N = nN_0 \text{ mol}^{-1}.$$

Das Produkt $N_0 \text{ mol}^{-1}$ wird als *Avogadrosche Konstante* N_A bezeichnet und ist als *molare Teilchenzahl* aufzufassen.

$$N_A = N_0 \text{ mol}^{-1} = 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die *Avogadrosche Konstante* ist also eine *molare Größe*. Wichtige andere molare Größen in den gesetzlichen SI-Einheiten (Internationales Einheitensystem, *Système International d'Unités*, abgekürzt in allen Sprachen »SI«) sind die *molare Masse (Molmasse)* M in kg mol^{-1} , das *molare Volumen (Molvolumen)* V in $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$, die *molare innere Energie* U in J mol^{-1} , die *molare Wärmekapazität* bei konstantem Volumen bzw. Druck, C_v bzw. C_p in $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, die *Faraday-Konstante* F in C mol^{-1} und die *molare Gaskonstante* R (allgemeine Gaskonstante) in $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Indem man physikalische Größen einzelner Teilchen (z. B. die Masse oder die Ladung eines Atoms bzw. Moleküls) mit N_A multipliziert, erhält man die entsprechenden molaren Größen.

Die molare Masse (Molmasse) $M(X)$ von Atomen, Molekülen, Formeleinheiten, Äquivalenten (hier allgemein mit X bezeichnet) ergibt sich aus der Beziehung $M(X) = m(x) N_A$.

Die relativen Atom-, Molekül-, Formel- und Äquivalentmassen sind mit den Zahlenwerten der in der Einheit g mol^{-1} angegebenen entsprechenden molaren Massen identisch (\rightarrow LB 1, Abschn. 1.2.).

Molare Größen gehören zu den *intensiven Größen*. Für diese Größen ist charakteristisch, daß sie unabhängig von der jeweilig betrachteten Menge der Objekte sind. Intensive Größen haben in jeder beliebigen Teilmenge eines Systems den gleichen Wert. Sie werden mit großen Buchstaben gekennzeichnet.

Den intensiven stehen die *extensiven Größen* gegenüber. Sie sind proportional der Menge des betrachteten Systems, wie z. B. die Masse m oder das Volumen v . Extensive Größen werden durch kleine Buchstaben gekennzeichnet.

Indem man extensive Größen durch andere extensive dividiert, erhält man intensive Größen. Insbesondere ergeben sich die molaren Größen, wenn man extensive Größen durch die Objektmenge dividiert. *Spezifische Größen* sind durch die Masse geteilte extensive Größen.

Die Masse m ist das Produkt von Objektmenge und molarer Masse:

$$m = nM.$$

Die molare Masse der Äquivalente ist gleich dem Quotienten aus der Molmasse und der stöchiometrischen Wertigkeit z :

$$M(\ddot{A}) = \frac{M}{z}.$$

Daraus ergibt sich der allgemeine Zusammenhang

$$\frac{n(\ddot{A})}{n} = \frac{M}{M(\ddot{A})} = z.$$

In einer binären Verbindung $X_{\nu_X} Y_{\nu_Y}$ stehen die Objektmengen $n(X)$ und $n(Y)$ der Atome X und Y in demselben Verhältnis zueinander wie ihre Stöchiometriezahlen ν_X und ν_Y :

$$\frac{\nu_X}{\nu_Y} = \frac{n(X)}{n(Y)} = \frac{n(\ddot{A}, X) z(Y)}{n(\ddot{A}, Y) z(X)}.$$

$n(\ddot{A}, X)$ Objektmenge an Äquivalenten des Elements X

$z(X)$ seine stöchiometrische Wertigkeit

$n(\ddot{A}, Y)$ Objektmenge an Äquivalenten des Elements Y

$z(Y)$ seine stöchiometrische Wertigkeit

Damit stellen die Stöchiometriezahlen der Elemente in einer Bruttoformel den Zahlenwert der Objektmenge n an Atomen eines bestimmten Elements in 1 mol der betreffenden Verbindung dar.

Abweichend von den SI-Einheiten sind in der Stöchiometrie für die Masse und das Volumen folgende Einheiten üblich: Masse m in g, Volumen v in cm^3 bzw. ml ($1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$) oder in l. Wichtige dezimale Vielfache und Teile dieser Einheiten und der Einheit der Objektmenge werden mit den SI-Vorsätzen k (Kilo = 10^3), h (Hekto = 10^2), d (Dezi = 10^{-1}), m (Milli = 10^{-3}) und μ (Mikro = 10^{-6}) gebildet.

1.3. Die Gesetze der stöchiometrischen Proportionen

Die Gesetze der stöchiometrischen Proportionen, zu denen

das *Gesetz der äquivalenten Proportionen*,

das *Gesetz der konstanten Proportionen* und

das *Gesetz der multiplen Proportionen*

zählen, waren das Ergebnis der Auswertung sehr vieler Experimente und theoretischer Überlegungen. Für die Entwicklung der Chemie waren diese Gesetze von fundamentaler Bedeutung.

J. B. Richter (1791) formulierte das *Gesetz der äquivalenten Proportionen*, wonach sich die Elemente stets im Verhältnis ihrer Äquivalentmassen oder kleiner ganzer Vielfacher davon verbinden.

J. L. Proust (1799) und *J. Dalton* (1808) fanden das *Gesetz der konstanten Proportionen*:

Jede chemische Verbindung enthält die Elemente, aus denen sie besteht, in einem bestimmten, konstanten Massenverhältnis.

Ebenfalls von *J. Dalton* (1808) wurde das *Gesetz der multiplen Proportionen* aufgefunden:

Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, so stehen die Massen des einen Elements, bezogen auf eine konstante Masse des anderen, im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen zueinander.

Das Gesetz der äquivalenten Proportionen schließt die Aussage des Gesetzes der konstanten und des Gesetzes der multiplen Proportionen ein.

Alle chemischen Verbindungen, die entsprechend diesen drei stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzt sind, heißen *stöchiometrische oder daltonide Verbindungen*. Ihnen stehen die *nichtstöchiometrischen, nichtdaltoniden oder bertholliden Verbindungen* gegenüber. Ihre Zusammensetzung hängt beispielsweise von der Art der Herstellung ab und entspricht nicht den Gesetzen der stöchiometrischen Proportionen.

Zum Beispiel schwankt die Zusammensetzung des Eisen(II)-oxids je nach den Herstellungsbedingungen in der Weise, daß der Eisengehalt etwas geringer ist, als der Idealformel FeO entspricht. Dieser Sachverhalt wird durch die Formel Fe_{1-x}O ($0,05 < x < 0,1$) wiedergegeben (die Stöchiometriezahl ν_{Fe} schwankt zwischen 0,95 und 0,9).

1.4. Das Volumengesetz von *Gay-Lussac* und das *Avogadro*sche Gesetz

Das chemische Volumengesetz von *J. L. Gay-Lussac* (1808) war Ausgangspunkt für weitere Erkenntnisse über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Es sagt aus:

Die Volumina miteinander reagierender bzw. bei einer Reaktion entstehender Gase stehen im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen zueinander.

Ein Liter Wasserstoff verbindet sich mit einem Liter Chlorgas zu zwei Litern Chlorwasserstoffgas. Die Erklärung für dieses Verhalten und die hier auftretenden kleinen ganzen Zahlen gab 1811 *A. Avogadro* mit dem später nach ihm benannten Gesetz:

Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck gleich viele Teilchen.

Also verbinden sich ein Teilchen Wasserstoff mit einem Teilchen Chlor zu zwei Teilchen Chlorwasserstoff. *Avogadro* und später *S. Cannizzaro* nahmen an, daß diese Teilchen (Moleküle) aus mehreren Atomen bestehen.

Die logische Analyse der Ergebnisse exakt durchgeführter Experimente und Messungen bei derartigen Gasreaktionen führte zu der Erkenntnis, daß die Moleküle des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors und Sauerstoffs zweiatomig sind. Damit war es auch möglich, die Atomzahlenverhältnisse in den Molekülen gasförmiger Stoffe, wie z. B. Ammoniak, zu bestimmen. Die Atome eines Elements können also nicht eine beliebige Anzahl von Atomen eines anderen Elements binden, was seinen quantitativen Ausdruck in der stöchiometrischen Wertigkeit findet.

Auf der Grundlage der Gesetze der stöchiometrischen Proportionen und des *Avogadroschen* Gesetzes war es möglich, die relativen Atommassen solcher gasförmiger Elemente zu bestimmen, die auch gasförmige Verbindungen bilden.

1.5. Stöchiometrische Berechnungen von Verbindungen und einfachen Reaktionen

Stöchiometrische Berechnungen gehören zum Alltag des praktisch arbeitenden Chemikers, und ihre sichere Beherrschung bewahrt vor mancher unnötigen Mehrarbeit, besonders bei analytischen Problemen.

Vor dem eigentlichen Zahlenrechengang muß man zunächst entscheiden, welche der gegebenen Größen Objektmengen und welche molare Größen sind und welche Beziehungen zwischen ihnen existieren.

Im allgemeinen benötigt man für stöchiometrische Berechnungen von Verbindungen und Reaktionen zwei Beziehungen:

1. Stöchiometriezahlenverhältnisse sind Verhältnisse von Objektmengen:

$$\nu_1:\nu_2 = n_1:n_2.$$

2. Die Masse m ist das Produkt aus der Objektmenge und der molaren Masse M :

$$m = nM.$$

Die *Berechnung der Zusammensetzung* von chemischen Verbindungen gehört zu den häufigsten Aufgaben. So ist z. B. aus den experimentell ermittelten Massen der Bestandteile einer Probe die Bruttoformel $X_{\nu_X} Y_{\nu_Y}$ zu ermitteln oder umgekehrt, ausgehend von der Bruttoformel einer Verbindung, deren prozentuale Zusammensetzung oder die Masse eines Bestandteils in einer bestimmten Probenmenge zu berechnen.

Der Anteil eines Bestandteils i in einer Mischung oder in einer Verbindung kann mit Hilfe des *Massenbruchs* w_i (\rightarrow Abschn. 1.8.) angegeben werden. Er ist definiert als Quotient aus der Masse m_i des betrachteten Bestandteils i und der Gesamtmasse m der Mischung oder Verbindung:

$$w_i = \frac{m_i}{m}.$$

Ebenfalls üblich ist die Angabe der Zusammensetzung einer Verbindung oder Mischung durch *Masseprozent* ($100w_i$).

Daraus folgt eine einfache Formel für die allgemeine *Berechnung des Massenbruchs* eines Elements X in einer Formeleinheit der Verbindung V ($\nu_V = 1$):

$$w_X = \nu_X \frac{M(X)}{M(V)}.$$

ν_X Stöchiometriezahl des Elements X in der Formeleinheit der Verbindung V

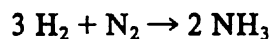
$M(X)$ Molmasse des Elements X

$M(V)$ Molmasse der Formeleinheit der Verbindung V

Neben der Berechnung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen gehört die *Berechnung des Stoffumsatzes bei chemischen Reaktionen* zu den Schwerpunkten stöchiometrischer Berechnungen.

Chemische Reaktionen können in Form von Reaktionsgleichungen formuliert werden, die die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen den Reaktionspartnern richtig wiedergeben sollen. Solche Gleichungen werden *Stoffgleichungen* genannt. Sie enthalten keine Aussage über den Mechanismus der Reaktion. Die für eine chemische Reaktion formulierte Stoffgleichung gibt im atomaren Bereich den *elementaren Formelumsatz* an. Der Stoffgleichung ist zu entnehmen, wieviel Moleküle (atomarer Bereich) bzw. Mole (makroskopischer Bereich) der Ausgangsstoffe zu der betreffenden Anzahl Moleküle bzw. Mole der Endprodukte reagieren.

So werden bei einem elementaren Formelumsatz der Ammoniakbildung aus Wasserstoff und Stickstoff entsprechend der Stoffgleichung



3 Moleküle H_2 und 1 Molekül N_2 verbraucht, und es entstehen 2 Moleküle NH_3 .

Ein elementarer Formelumsatz ist also der Stoffumsatz einer Reaktion, in deren Verlauf so viel Moleküle, Atome oder allgemein Formeleinheiten verbraucht werden bzw. entstehen, wie die entsprechenden Stöchiometriezahlen in der Reaktionsgleichung angeben.

N_0 elementare Formelumsätze sind 1 mol Formelumsätze. Für die Ammoniakbildung nach der obigen Stoffgleichung bedeutet das, daß bei 1 mol Formelumsatz 3 mol H_2 und 1 mol N_2 verbraucht wurden und 2 mol NH_3 entstanden sind.

Häufig entstehen bei einer Reaktion nicht die nach der Stoffgleichung zu erwartenden Mengen der Endprodukte (Gleichgewichtsreaktionen, Verluste bei der Stofftrennung). In solchen Fällen wird die *prozentuale Ausbeute* angegeben, die sich aus der praktisch erhaltenen Masse des gesuchten Stoffes und der nach der Stoffgleichung zu erwartenden berechnen läßt.

In der quantitativen chemischen Analyse finden stöchiometrische Berechnungen eine breite Anwendung (\rightarrow Abschn. 6.6.2. und AB 0, Abschn. 7.3. sowie LB 5, AB 5). Zum Beispiel ermöglicht es die *Masseanalyse* (Gravimetrie), die Masse eines gelösten Stoffes dadurch zu bestimmen, daß

1. er durch ein geeignetes Fällungsmittel oder elektrochemisches Verfahren in Form einer schwerlöslichen Verbindung oder als Element abgeschieden wird (Fällungsform),
2. diese Verbindung nach dem Filtrieren, Waschen, Trocknen oder Glühen in eine definierte stöchiometrische Verbindung (Wägeform) überführt wird und
3. deren Masse durch eine Wägung bestimmt wird.

Da aus der Masse einer Verbindung bekannter Zusammensetzung die Masse eines Bestandteils dieser Verbindung berechnet werden kann, ist das Entscheidende für eine gravimetrische Bestimmung, eine Wägeform mit definierter Substanzformel zu erhalten. Die Fällungsform kann eine nicht eindeutige Zusammensetzung besitzen, wie es bei verschiedenen Oxidhydratfällungen der Fall ist.

Die einer gravimetrischen Bestimmung zugrunde liegende Reaktion hat die allgemeine Form



Da die Vorzeichenregelung für die Stöchiometriezahlen der an einer Reaktion beteiligten Stoffe (negatives Vorzeichen für verbrauchte Stoffe und positives für entstehende) bei stöchiometrischen Berechnungen nicht von Interesse ist, werden die Beträge geschrieben.

Die Stöchiometriezahlen der Reaktanten A und B, ν_A und ν_B sind dabei so gewählt, daß die Stöchiometriezahl des schwerlöslichen Reaktionsproduktes 1 ist. Aus $|\nu_A|$ mol des Reaktanten A entsteht also 1 mol $\text{A}_{\nu_A} \text{B}_{\nu_B}$.

Ist A der gesuchte Bestandteil, dann ist seine Objektmenge

$$n(\text{A}) = |\nu_A| n(\text{A}_{\nu_A} \text{B}_{\nu_B}).$$

Die Masse des Bestandteils A ergibt sich wegen $m = nM$ aus

$$m(A) = |\nu_A| m(A_{\nu_A} B_{\nu_B}) \frac{M(A)}{M(A_{\nu_A} B_{\nu_B})}.$$

In dieser Gleichung ist die Stöchiometriezahl $|\nu_A|$ für eine gegebene Fällungsreaktion eine Konstante. Ebenso ist der Quotient aus den molaren Massen $M(A)$ und $M(A_{\nu_A} B_{\nu_B})$ für eine solche Reaktion eine Konstante.

Für die analytische Routinearbeit sind deshalb für die verschiedensten Fällungsreaktionen diese beiden konstanten Faktoren zu einem *gravimetrischen Faktor*

$$f = |\nu_A| \frac{M(A)}{M(A_{\nu_A} B_{\nu_B})}$$

zusammengefaßt und die Zahlenwerte für häufig angewendete Fällungsreaktionen tabelliert (vgl. *Rauscher, K.; Voigt, J.; Wilke, J.; Wilke, K.-Th.: Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. 8. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1986.*)

Die Masse des gesuchten Bestandteils ist dann das Produkt aus der durch Wägung ermittelten Masse der Wägeform und dem tabellierten gravimetrischen Faktor f :

$$m(A) = fm(A_{\nu_A} B_{\nu_B}).$$

1.6. Anwendungen der allgemeinen Zustandsgleichung des idealen Gases

Das ideale Gas, dessen allgemeine Zustandsgleichung

$$pv = nRT$$

T absolute Temperatur

n Objektmenge

ist, besitzt zwei wesentliche Merkmale, die von keinem der real existierenden Gase erfüllt werden: Seine Teilchen üben aufeinander keine Wechselwirkungskräfte aus und haben ein verschwindend kleines Eigenvolumen.

So wird die allgemeine Zustandsgleichung des idealen Gases den Zustand realer Gase nur näherungsweise beschreiben. In guter Näherung gilt sie für solche Gase wie H_2 , N_2 , O_2 und die leichten Edelgase.

Für die stöchiometrische Berechnung von Reaktionen, an denen gasförmige Stoffe beteiligt sind, kann das ideale Gasgesetz aber auch mit hinreichender Genauigkeit auf andere Gase angewendet werden.

Beim Rechnen mit dem idealen Gasgesetz ist darauf zu achten, daß die Größen Druck (p) und Volumen (v) zusammen mit der *Gaskonstante* R in solchen Einheiten eingesetzt werden, die einander entsprechen. T ist die absolute Temperatur und n die Objektmenge.

Die Gaskonstante hat die Dimension $\text{Energie} \cdot \text{Temperatur}^{-1} \cdot \text{Objektmenge}^{-1}$. Ihr Zahlenwert in den gebräuchlichsten Einheiten ist:

$$\begin{aligned} R &= 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ &= 1,9865 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ &= 8,3143 \cdot 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ &= 8,3143 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ &= 8,3143 \cdot 10^3 \text{ l Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Durch einfaches Umstellen und Einsetzen der Größen in den richtigen Einheiten kann aus der allgemeinen Zustandsgleichung des idealen Gases das *molare Volumen* V_0 des idealen Gases berechnet werden:

$$V_0 = \frac{v}{n} = \frac{RT_0}{p_0}.$$

In dieser Gleichung sind der Druck und die Temperatur zu $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ und $T_0 = 273,15 \text{ K}$ festgelegt (Normalzustand).

Das so berechnete molare Volumen des idealen Gases ist eine stoffunabhängige Größe und hat den Wert

$$V_0 = 22\,413,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \approx 22,4 \text{ l mol}^{-1}.$$

Zwischen dem Molvolumen des idealen Gases im Normalzustand ($101,325 \text{ kPa}$, $273,15 \text{ K}$) und dem Molvolumen eines beliebigen Stoffes, das beim Dividieren seines Volumens v durch die Objektmenge n erhalten wird, ist klar zu unterscheiden. Das Molvolumen $V = \frac{v}{n}$ (intensive Größe)

ist eine Stoffgröße. Sie ist temperatur- und druckabhängig, und ihr Zahlenwert hängt von der Art der Teilchen ab, aus denen der Stoff besteht.

Wenn man im idealen Gasgesetz die Objektmenge n durch die Masse m und die *molare Masse* M ausdrückt, erhält man eine Formel, mit deren Hilfe man auf der Grundlage der Zustandsgleichung des idealen Gases molare Massen reiner gasförmiger Substanzen berechnen kann:

$$M = m \frac{RT}{pv}.$$

Die praktischen Methoden der *Molmassebestimmung* auf der Grundlage dieses Zusammenhangs unterscheiden sich darin, welche der in der Gleichung auftretenden Parameter durch die experimentellen Bedingungen festgelegt werden und welche Größe gemessen wird. Da die Temperatur stets vorgegeben wird, gibt es drei Methoden der Molmassebestimmung von Gasen:

1. Die Methode von *V. Meyer*, bei der das Volumen v einer bestimmten Gasmenge m bei konstantem Druck p gemessen wird.
2. Die Methode nach *J. B. Dumas* bzw. *H. Regnault*, bei der die Gasmenge, die unter bekanntem Druck in einem gegebenen Volumen v eingeschlossen ist, gewogen wird.
3. Die Methode nach *Menzies*, bei der der Druck gemessen wird, den eine gewogene Gasmasse in einem bekannten Volumen v erzeugt.

1.7. Die stöchiometrischen Grundgesetze der Elektrolyse

Elektrolyte leiten den elektrischen Strom. Die elektrolytische Leitfähigkeit ist an die Existenz von Ionen gebunden, die sich beim Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung in Richtung auf die Elektroden bewegen. Damit in einem geschlossenen Stromkreis unter Einbeziehung des Elektrolyten ein Strom fließt, müssen an den Phasengrenzen Elektrode/Elektrolyt Elektronen vom Elektrolyten aufgenommen bzw. abgegeben werden (\rightarrow AB 0, Abschn. 11.).

Derartige Vorgänge bezeichnen wir als *Elektrolyse*. Der elektrische Strom ist die Ursache der chemischen Reaktionen an den Elektroden.

Die beiden *Grundgesetze der Elektrolyse* wurden von *M. Faraday* 1833/34 erkannt:

1. Faradaysches Gesetz: Die beim Stromdurchgang durch einen Elektrolyten an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen m sind proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge q , d. h., sie sind proportional dem Produkt aus der Stromstärke I und der Zeit t :

$$m \sim It, \quad It = q.$$

2. Faradaysches Gesetz: Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus dem Elektrolyten bei den Elektrodenreaktionen umgesetzten Massen verschiedener Stoffe m_i verhalten sich wie deren Äquivalentmassen \ddot{A}_i :

$$m_1 : m_2 = \ddot{A}_1 : \ddot{A}_2, \quad \ddot{A} = \frac{M_r}{z}.$$

Die Zahl z gibt die Anzahl der Elektronen an, die bei den Elektrodenreaktionen von dem betreffenden Molekül, Ion oder Atom aufgenommen oder abgegeben werden. Damit entspricht z der stöchiometrischen Wertigkeit.

Nach dem 1. Faradayschen Gesetz ist die Menge der Reaktionsprodukte bei einer Elektrolyse ein Maß für die durchgeflossene Elektrizitätsmenge, die gewöhnlich in Coulomb angegeben wird.

Geräte, mit denen man diesen Zusammenhang quantitativ bestimmen kann, heißen Coulometer. Das Silbercoulometer diente früher zur Definition der Einheit der Elektrizitätsmenge.

1 internationales Coulomb (1 C_{int}) war als diejenige Elektrizitätsmenge definiert, die aus einer wäßrigen AgNO₃-Lösung 0,001 118 g Silber abscheidet.

Heute ist das Coulomb eine vom Ampere abgeleitete SI-Einheit:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}.$$

Aus dem obigen Zusammenhang zwischen der Elektrizitätsmenge und der abgeschiedenen Silbermenge läßt sich die Elektrizitätsmenge berechnen, die man zur Abscheidung von 1 mol Silber benötigt:

$$F = \frac{107,870 \text{ g mol}^{-1}}{0,001 118 \text{ g C}^{-1}} = 96 487 \text{ C mol}^{-1}.$$

Diese Elektrizitätsmenge entspricht der positiven bzw. negativen Gesamtladung von 1 mol einwertiger Kationen bzw. Anionen oder Elektronen. F wird als *Faraday-Konstante* bezeichnet und ist die *molare elektrische Ladung*.

Wie jede molare Größe erhält man die *Faraday-Konstante* durch Dividieren einer entsprechenden extensiven Größe, also einer beliebigen Ladung q , durch die Objektmenge $n_{\ddot{a}}$ der Äquivalente bzw. die Objektmenge n an Elektronen:

$$F = \frac{q}{n_{\ddot{a}}} = \frac{q}{nz}.$$

In etwas anderer Schreibweise ergibt sich daraus eine Zusammenfassung der beiden Faradayschen Gesetze, wie sie besonders für die stöchiometrische Berechnung von Elektrolysereaktionen geeignet ist:

$$It = q = nzF \quad \text{und} \quad m = \frac{MI t}{zF}.$$

Der Zusammenhang zwischen der atomaren Größe der *elektrischen Elementarladung* e und der molaren elektrischen Ladung F ist $F = N_A e$.

Das ermöglicht die Bestimmung der *Avogadroschen* Konstante, denn F und e sind experimentell sehr genau zu bestimmen. Mit den gegenwärtig besten Werten für F und e ergibt sich

$$N_A = \frac{96\,487 \text{ C mol}^{-1}}{1,602\,10 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 6,022\,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

1.8. Zusammensetzungsvariable

Unter der Bezeichnung *Zusammensetzungsvariable* (→ LB 4, Abschn. 1.4.1.) können alle Größen zusammengefaßt werden, die geeignet sind, die stoffliche Zusammensetzung gasförmiger, flüssiger oder fester Mischungen (Mischphasen) zu beschreiben. Es sind systemeigene stoffbezogene Größen, die man mit Hilfe der Größen Objektmenge, Masse, Volumen und Druck erhalten kann.

Die Zusammensetzung einer Mischung und zugleich die Gesamtobjektmenge bzw. Gesamtmasse sind durch Angabe der Objektmenge oder der Masse jeder einzelnen Komponente der Mischung gegeben (*extensive Zusammensetzungsvariable*).

Praktisch wird die Zusammensetzung einer Mischung aber durch eine der folgenden Zusammensetzungsvariablen ausgedrückt:

Molenbruch x , *Massenbruch* w , *Volumenbruch* φ , *Partialdruck* p , *Molalität* m , *Objektmengenkonzentration* c , *Massenkonzentration* ρ .

Diese Zusammensetzungsvariablen erhält man bei der Division extensiver Größen einer einzelnen Komponente der Mischung durch extensive Größen der gesamten Mischung oder einer anderen Mischungskomponente (*intensive Zusammensetzungsvariable*).

Der *Molenbruch* x_i eines Stoffes i in einer Mischung aus k Komponenten ist gleich dem Verhältnis der Objektmenge n_i dieses Stoffes zur Summe der Objektmengen aller k Komponenten:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

Der *Molenbruch* bezieht sich also auf die Teilchenzahl. Er ist eine Verhältnisgröße der Dimension Eins und hat deshalb keine Einheit.

Für jeden Bestandteil einer Mischung ist der *Molenbruch* kleiner als 1, und die Summe der *Molenbrüche* aller Komponenten ist gleich 1. Wenn ein Gemisch aus k Komponenten besteht, dann wird seine quantitative Zusammensetzung durch $(k - 1)$ *Molenbrüche* vollständig beschrieben. Für ein einfaches binäres Gemisch aus den Stoffen A und B lauten also die *Molenbrüche*:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B};$$

$$x_A + x_B = 1.$$

Mitunter wird auch der *Molenbruch* mit 100 multipliziert und dann mit der Bezeichnung *Molprozent* (Kurzzeichen Mol-%) angegeben.

Der *Massenbruch* w_i ist ähnlich definiert wie der *Molenbruch*. Er ist das Verhältnis der Masse m_i

eines Bestandteils der Mischung zur Gesamtmasse (Summe aller Massen der Bestandteile m_i) der Mischung:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}.$$

Auch der Massenbruch ist eine Verhältnisgröße zwischen 0 und 1. Die Summe der Massenbrüche aller Komponenten der Mischung ist 1.

Hat eine Mischung nur die Bestandteile A und B, so haben die beiden Massenbrüche die Form

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}, \quad w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B};$$

$$w_A + w_B = 1.$$

Sehr häufig wird sein mit 100 multiplizierter Zahlenwert benutzt und diesem dann die Bezeichnung *Masseprozent* (Kurzzeichen Masse-%) nachgestellt (oft auch nur die Bezeichnung %).

Der *Volumenbruch* φ_i ist das Verhältnis des Volumens einer Komponente v_i zum Gesamtvolumen $v_{\text{ges.}}$ der Mischung:

$$\varphi_i = \frac{v_i}{v_{\text{ges.}}}.$$

Im allgemeinen ist das Volumen der Mischung nur genähert gleich der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile der Mischung. Wenn keine Abweichungen von der Additivität der Volumina v_i der einzelnen reinen Komponenten eintreten, sprechen wir von idealen Mischungen. Nur für diese ist dann

$$\varphi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}.$$

Für eine binäre Mischung ergibt sich

$$\varphi_A = \frac{v_A}{v_{\text{ges.}}}, \quad \varphi_B = \frac{v_B}{v_{\text{ges.}}},$$

aber nur für ideale Mischungen ist

$$\varphi_A + \varphi_B = 1.$$

Für praktische Zwecke, besonders bei Mischungen aus flüssigen Komponenten, wird der Volumenbruch mit 100 multipliziert und dem Wert dann die Bezeichnung *Volumenprozent* (Kurzzeichen Vol.-%) nachgestellt.

Der *Partialdruck* p_i wird besonders zur Beschreibung von Gasmischungen verwendet. Für ideale Gase ist der Partialdruck in der Gasmischung gleich dem Druck, den das Gas ausüben würde, wenn es sich allein in dem Volumen der Mischung befinden würde. Der Gesamtdruck p ist gleich der Summe der Partialdrücke p_i der einzelnen Komponenten (bei konstantem Volumen). Ebenso ist das Gesamtvolumen v bei idealen Gasmischungen gleich der Summe der Volumina v_i der einzelnen Komponenten (bei konstantem Druck).

Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases läßt sich ein einfacher Zusammenhang zwi-

schen dem Molenbruch einer Komponente x_i , seinem Volumen v_i und seinem Partialdruck p_i ableiten:

$$x_i = \frac{v_i}{v} \quad \text{für konstanten Druck und konstante Temperatur sowie}$$

$$x_i = \frac{p_i}{p} \quad \text{für konstantes Volumen und konstante Temperatur.}$$

v Summe aller v_i

p Summe aller p_i

Wenn in einer Mischung ein Bestandteil (z. B. das Lösungsmittel LM) eine Sonderstellung einnimmt, dann wird die Zusammensetzung derartiger Mischphasen bevorzugt durch die *Molalität* oder eine *Konzentrationsgröße* angegeben.

Die *Molalität* m ist gleich der Objektmenge n des gelösten Stoffes, bezogen auf die Masse des Lösungsmittels m_{LM} :

$$m = \frac{n}{m_{\text{LM}}}.$$

Mit m_{LM} in Kilogramm ergibt sich für die Molalität die Einheit mol kg^{-1} . Eine Lösung der Molalität 1 mol kg^{-1} ist $1 \text{ molal} = 1 \text{ m}$.

Eine Konzentrationsgröße erhält man allgemein, indem man die Objektmenge n oder die Masse m (extensive Größen) einzelner Bestandteile einer Mischphase auf das Volumen bezieht, das diesem Bestandteil zur Verfügung steht. Man spricht von Objektmengen- bzw. Massenkonzentration.

Die *Molarität* c (Objektmengenkonzentration) ist gleich der Objektmenge n des gelösten Stoffes, bezogen auf das Volumen der Lösung v_{LG} :

$$c = \frac{n}{v_{\text{LG}}}.$$

Mit v_{LG} in Liter ergibt sich für die Molarität die Einheit mol l^{-1} . Eine Lösung der Konzentration 1 mol l^{-1} ist $1 \text{ molar} = 1 \text{ M}$.

Die *Massenkonzentration* ρ ist die Masse m eines Mischungsbestandteiles in dem Volumen v , das ihm zur Verfügung steht:

$$\rho = \frac{m}{v}.$$

Häufig benutzte Einheiten der Massenkonzentration sind g cm^{-3} und g l^{-1} . Für den Grenzfall eines reinen Stoffes ist die Massenkonzentration mit der Dichte ρ identisch.

Zusammensetzungsvariable, die mit dem Volumen der Mischung gebildet werden (z. B. die Molarität c), sind im Gegensatz zu den anderen (z. B. der Molalität m) temperaturabhängig.

Für die Umrechnung der einzelnen Zusammensetzungsvariablen ineinander lassen sich auf Grund ihrer Definitionen mathematische Ausdrücke ableiten (\rightarrow LB 4, Anhang, Tab. 5). In einigen Fällen erfordert diese Umrechnung nähere Angaben über die Mischung, wie deren Dichte ρ , die molare Masse des Lösungsmittels M_{LM} oder die molare Masse M des gelösten Stoffes.

- Üben Sie sich im Aufstellen der notwendigen Ansätze, bis Ihnen solche Umrechnungen keine Schwierigkeiten mehr bereiten!

Neben dem Begriff der Molarität wird, besonders in der Maßanalyse (→ Abschn. 6.6.2.; AB 0, Abschn. 7.3.; LB 5 und AB 5) noch häufig der Begriff *Normalität* verwendet.

Die *Normalität* $c_{\bar{A}}$ ist gleich der Objektmenge der Äquivalente $n_{\bar{A}}$, bezogen auf das Volumen der Lösung v_{LG} in Liter:

$$c_{\bar{A}} = \frac{n_{\bar{A}}}{v_{LG}}.$$

Eine Lösung der Konzentration 1 mol Äquivalente l^{-1} ist 1 normal = 1 N.

Die Normalität ist ein Spezialfall der Molarität: Die Objektmenge wird auf Äquivalente bezogen. Berücksichtigt man die Beziehungen

$$M_{\bar{A}} = \frac{M}{z}, \quad M = \frac{m}{n} \quad \text{und} \quad M_{\bar{A}} = \frac{m}{n_{\bar{A}}},$$

so ergibt sich: $c_{\bar{A}} = cz$, Normalität = Molarität · stöchiometrische Wertigkeit.

Die stöchiometrische Wertigkeit z (→ Abschn. 1.2.) ergibt sich für Elemente aus der Summenformel der entsprechenden Verbindung, für Verbindungen aus einer bestimmten Reaktion.

Die Wertigkeit der Säuren und Basen ist gleich der Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Protonen.

Die Wertigkeit von Oxydations- und Reduktionsmitteln (→ Abschn. 2.6.) entspricht der Anzahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen, die man aus der Änderung der Oxydationszahl der am Redoxprozeß beteiligten Elemente berechnen kann.

Die stöchiometrische Wertigkeit ist weder für ein Element noch für eine Verbindung eine Konstante. So sind Angaben wie »N/10 $KMnO_4$ « oder »1 N HJO_3 « nicht korrekt und mehrdeutig. Es wird nichts über z ausgesagt und damit auch nichts über die Größe der Äquivalente.

1.9. Das Herstellen von Lösungen

Mit den Zusammensetzungsvariablen eng verbunden ist die Frage, wie Mischungen bzw. Lösungen definierter Zusammensetzung hergestellt werden können. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Der reine Stoff oder mehrere reine Stoffe werden abgewogen und direkt in dem vorgesehenen Lösungsmittel (oder der vorhandenen Lösung) aufgelöst.
2. Eine konzentrierte Lösung bekannten Gehalts wird durch Zugabe des Lösungsmittels verdünnt oder mit einer zweiten Lösung niedrigerer Konzentration gemischt.

Die stöchiometrischen Berechnungen für die drei Methoden *Lösen*, *Verdünnen* und *Mischen* gelingen durch Anwendung der bereits besprochenen Begriffe und der Zusammenhänge zwischen ihnen.

Für das *Auflösen* benötigt man neben den Definitionsgleichungen der gewünschten Zusammensetzungsvariablen, wie z. B. der für die Molalität oder Molarität, meist noch die immer wieder-

kehrende Beziehung $m = nM$ und in bestimmten Fällen auch die Beziehung zwischen Masse, Volumen und Dichte, $\rho = \frac{m}{v}$.

Beim *Verdünnen* konzentrierter Lösungen sollte man sich immer vor Augen halten, daß die Objektmenge der gelösten Substanzen unverändert bleibt.

Enthält eine Lösung vor dem Verdünnen (gekennzeichnet durch einen Strich rechts oben am Größensymbol) die Masse m' eines Stoffes, dann ist nach dem Verdünnen in der verdünnten Lösung (gekennzeichnet durch zwei Striche rechts oben am Größensymbol) dieselbe Masse m'' dieses Stoffes in der Lösung enthalten. Daraus ergibt sich:

$$n' = n''; \\ w'm'_{LG} = w''m''_{LG}, \quad c'v'_{LG} = c''v''_{LG}.$$

- n Objektmenge des gelösten Stoffes
- w Massenbruch des gelösten Stoffes
- m_{LG} Masse der Lösung
- c Molarität
- v_{LG} Volumen der Lösung

Von einer ähnlichen Grundüberlegung muß man auch beim Mischen ausgehen:

Beim *Mischen* mehrerer Lösungen sind alle gelösten Substanzen oder die gesamte Menge n_M der einen gelösten Substanz in der Mischung (Index M) vorhanden.

$$n_M = \sum_i n_i.$$

Ist c_i die Konzentration eines Stoffes in verschiedenen zu mischenden Lösungen, dann ist seine Menge n_M in der Mischung

$$n_M = c_M v_M = \sum_i c_i v_i.$$

- c_M Konzentration des Stoffes in der Mischung
- v_M Volumen der Mischung
- v_i Volumen der einzelnen zu mischenden Lösungen

Doch kann man diese Gleichung im allgemeinen nicht zur Berechnung von c_M und v_M benutzen, weil sich die Volumina von Lösungen (wie auch die reiner unterschiedlicher Flüssigkeiten) nicht additiv verhalten.

Auf *ideale Mischungen* könnte diese Gleichung jedoch angewendet werden, denn für diese gilt $v_M = \sum v_i$, und die molare Konzentration der Mischung läßt sich nach

$$c_M = \frac{\sum_i c_i v_i}{\sum_i v_i}$$

berechnen. Da sich sehr stark verdünnte Lösungen annähernd ideal verhalten, kann man in diesem Fall so vorgehen. Für konzentrierte Lösungen, aber bei nur geringen Konzentrationsunterschieden, sind die Abweichungen vom idealen Verhalten ebenfalls nicht sehr groß.

Für die genaue Berechnung der Mischungskonzentration realer molarer Lösungen müssen die

Dichten der zu mischenden Lösungen (ρ_i) und die Dichte der Mischung berücksichtigt werden (ρ_M):

$$v_M = \frac{m_M}{\rho_M} \quad \text{mit} \quad m_M = \sum_i v_i \rho_i,$$

$$c_M = \frac{\sum_i c_i v_i}{\sum_i v_i \rho_i} \rho_M.$$

Beispiel 1.1: Die Masse des Natriumatoms beträgt $m(\text{Na}) = 3,81731 \cdot 10^{-23}$ g. In der ^{12}C -Skala der relativen Atommassen der Elemente ist damit die relative Atommasse des Natriums durch

$$A_r(\text{Na}) = \frac{m(\text{Na})}{m_u} = \frac{m(\text{Na})}{m(^{12}\text{C})/12} = \frac{3,81731 \cdot 10^{-23}}{1,66043 \cdot 10^{-24} \text{ g}} = \frac{3,81731 \cdot 10^{-23} \text{ g} \cdot 12}{19,92516 \cdot 10^{-24} \text{ g}} = 22,9898$$

festgelegt.

Beispiel 1.2: Lithium ist ein Mischelement. Es besteht zu 7,3 Atom-% (Atom-% = $100x_i$) aus dem Isotop mit der relativen Masse $A_{r,1} = 6,01$ und zu 92,7 Atom-% aus dem Isotop mit der relativen Masse $A_{r,2} = 7,01$. Die relative Häufigkeit x_i der beiden Isotope beträgt also $x_1 = 0,073$ und $x_2 = 0,927$.

Die relative Atommasse des Lithiums beträgt dann:

$$\begin{aligned} A_r(\text{Li}) &= x_1 A_{r,1} + x_2 A_{r,2} \\ &= 0,073 \cdot 6,01 + 0,927 \cdot 7,01 = 6,937. \end{aligned}$$

Beispiel 1.3: Bei der Reaktion von 4,15 g Wolfram mit Chlor entstanden 8,95 g Wolfram(VI)-chlorid WCl_6 . Aus diesem experimentellen Ergebnis kann die relative Atommasse des Wolframs berechnet werden [$A_r(\text{Cl}) = 35,453$, $\nu_{\text{Cl}} = 6$, $\nu_{\text{W}} = 1$]:

$$\frac{m(\text{W})}{m(\text{Cl})} = \frac{A_r(\text{W}) \nu_{\text{W}}}{A_r(\text{Cl}) \nu_{\text{Cl}}}$$

$$A_r(\text{W}) = \frac{m(\text{W}) A_r(\text{Cl}) \nu_{\text{Cl}}}{m(\text{Cl}) \nu_{\text{W}}} = \frac{4,15 \text{ g} \cdot 35,453 \cdot 6}{4,80 \text{ g} \cdot 1} = 183,91.$$

Beispiel 1.4: Der rhombische Schwefel besteht aus ringförmigen S_8 -Molekülen. Die Objektmenge der Schwefelatome $n(\text{S})$ in 100 g dieser Schwefelmodifikation beträgt:

$$n(\text{S}) = \frac{m}{M(\text{S})} = \frac{100 \text{ g}}{32,064 \text{ g mol}^{-1}} = 3,12 \text{ mol}.$$

Die Objektmenge der S_8 -Moleküle beträgt:

$$n(\text{S}_8) = \frac{m}{M(\text{S}_8)} = \frac{100 \text{ g}}{256,512 \text{ g mol}^{-1}} = 0,39 \text{ mol}.$$

$M(\text{S})$ Molmasse der Schwefelatome

$M(\text{S}_8)$ Molmasse der S_8 -Moleküle

Beispiel 1.5: Die stöchiometrische Wertigkeit des Schwefels kann z. B. 2, 4 und 6 betragen. Deshalb ist die Angabe der molaren Masse der Äquivalente $M_A(\text{S})$ des Schwefels nur eindeutig, wenn auch die stöchiometrische Wertigkeit z angegeben wird:

$$M_{\lambda}(S) = \frac{M(S)}{z} = \frac{32,064 \text{ g mol}^{-1}}{2} = 16,032 \text{ g mol}^{-1}$$

für $z = 2$ [z. B. $M_{\lambda}(S)$ in H_2S].

$$M_{\lambda}(S) = \frac{32,064 \text{ g mol}^{-1}}{6} = 5,344 \text{ g mol}^{-1}$$

für $z = 6$ [z. B. $M_{\lambda}(S)$ in SF_6].

Beispiel 1.6: Die quantitative Analyse einer Probe Natriumbromid NaBr , das durch Umsetzen von Natriumcarbonat Na_2CO_3 mit Bromwasserstoffsäure (HBr in H_2O) erhalten wurde, ergab für die Probenmenge einen Gehalt an Natrium von $m(\text{Na}) = 2,3580 \text{ g}$ und an Brom von $m(\text{Br}) = 8,2045 \text{ g}$.

Natriumbromid ist eine daltonide Verbindung (\rightarrow Abschn. 1.3.), das heißt, das Verhältnis $m(\text{Na}) : m(\text{Br}) = M(\text{Na}) : M(\text{Br})$ ist für NaBr unabhängig von der Art seiner Herstellung.

$$M(\text{Na}) : M(\text{Br}) = 22,9898 : 79,909 = 1 : 3,4758.$$

Aus dem Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis

$$m(\text{Na}) : m(\text{Br}) = 2,3580 : 8,2045 = 1 : 3,4794$$

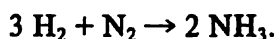
ist der Schluß zu ziehen, daß das hergestellte NaBr nicht völlig rein ist. Es enthält einen Überschuß von 3,6 mg Brom pro 1 g Natrium.

Beispiel 1.7: Nach dem Volumengesetz von *Gay-Lussac* (\rightarrow Abschn. 1.4.) verbinden sich 3 Liter Wasserstoff mit 1 Liter Stickstoff zu 2 Liter Ammoniakgas. Auf der Grundlage des *Avogadro*schen Gesetzes kann dafür die Teilchengleichung

3 Teilchen Wasserstoff + 1 Teilchen Stickstoff \rightarrow 2 Teilchen Ammoniak

geschrieben werden. Daraus ist folgender Schluß zu ziehen:

Wenn sich 1 Teilchen Stickstoff und 3 Teilchen Wasserstoff auf 2 Teilchen Ammoniak aufteilen, muß jedes Teilchen Stickstoff und Wasserstoff aus mindestens 2 Atomen bestehen. Das begründet die heute übliche Schreibweise dieser Reaktion:



Beispiel 1.8: Eine Probe einer Verbindung, die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor besteht, hat folgende experimentell ermittelte Zusammensetzung:

$$m(\text{C}) = 0,402 \text{ g Kohlenstoff}, \quad m(\text{H}) = 0,034 \text{ g Wasserstoff}, \quad m(\text{Cl}) = 3,564 \text{ g Chlor}.$$

Die Zusammensetzung der Probe kann leicht durch die Massenbrüche der Bestandteile angegeben werden (m Summe der experimentell ermittelten Massen aller Bestandteile):

$$w_{\text{C}} = \frac{m(\text{C})}{m} = \frac{0,402 \text{ g}}{4 \text{ g}} = 0,1005 \text{ (oder 10,05\%)},$$

$$w_{\text{H}} = \frac{m(\text{H})}{m} = \frac{0,034 \text{ g}}{4 \text{ g}} = 0,0085 \text{ (oder 0,85\%)},$$

$$w_{\text{Cl}} = \frac{m(\text{Cl})}{m} = \frac{3,564 \text{ g}}{4 \text{ g}} = 0,8910 \text{ (oder 89,10\%)}.$$

Für die Ermittlung der Bruttoformel $C_{\nu_C} H_{\nu_H} Cl_{\nu_{Cl}}$ aus diesen experimentellen Ergebnissen müssen die Stöchiometriezahlen ν_C , ν_H und ν_{Cl} berechnet werden (\rightarrow Abschn. 1.5.).

Das gelingt mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\begin{aligned} \nu_C : \nu_H : \nu_{Cl} &= n(C) : n(H) : n(Cl) = \frac{m(C)}{M(C)} : \frac{m(H)}{M(H)} : \frac{m(Cl)}{M(Cl)} \\ &= \frac{0,402 \text{ g}}{12,0011 \text{ g mol}^{-1}} : \frac{0,034 \text{ g}}{1,008 \text{ g mol}^{-1}} : \frac{3,564 \text{ g}}{35,453 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 0,0335 : 0,0337 : 0,1005. \end{aligned}$$

Da die Stöchiometriezahlen (im Gegensatz zu den Objektmengen) meistens kleine ganze Zahlen sind, wird durch die kleinste Zahl dividiert und auf ganze Zahlen gerundet:

$$\nu_C : \nu_H : \nu_{Cl} = \frac{0,0335}{0,0335} : \frac{0,0337}{0,0335} : \frac{0,1005}{0,0335} = 1:1:3.$$

Für die Berechnung der Stöchiometriezahlen können auch die experimentell ermittelten Prozentzahlen der Bestandteile anstelle ihrer Massen $m(X)$ in die Verhältnisgleichung eingesetzt werden (es geht um Massenverhältnisse!):

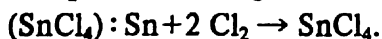
$$\begin{aligned} \nu_C : \nu_H : \nu_{Cl} &= \frac{10,05}{12,011} : \frac{0,85}{1,008} : \frac{89,10}{35,453} = 0,8367 : 0,8433 : 2,5132 \\ &= 1:1:3. \end{aligned}$$

Die Verbindung hat die Bruttoformel $CHCl_3$ (Chloroform).

Zum Vergleich mit dem Ergebnis der Elementaranalyse können die Massenbrüche bzw. Prozentgehalte der Bestandteile einer Verbindung aus der Bruttoformel berechnet werden (dabei wird immer eine Formeleinheit betrachtet). Für den Chlorgehalt des Chloroforms z. B. ergibt sich mit $\nu_{CHCl_3} = 1$:

$$\begin{aligned} w_{Cl} &= \frac{m(Cl)}{m(CHCl_3)} = \frac{n(Cl) M(Cl)}{n(CHCl_3) M(CHCl_3)} = \frac{\nu_{Cl} M(Cl)}{\nu_{CHCl_3} M(CHCl_3)} \\ &= \frac{3 \cdot 35,453 \text{ g mol}^{-1}}{1 \cdot 119,38 \text{ g mol}^{-1}} = 0,8909 \text{ (oder } 89,09\%). \end{aligned}$$

Beispiel 1.9: Zinngranalien reagieren mit trockenem Chlor zu Zinntetrachlorid



Wieviel Gramm dieser farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit entstehen theoretisch aus 10 g Zinn?

Der Reaktionsgleichung ist zu entnehmen, daß 1 mol Sn zu 1 mol $SnCl_4$ reagiert. So können wir die Objektmenge n des $SnCl_4$ in der Beziehung $m = nM$ (m Masse des $SnCl_4$, M Molmasse des $SnCl_4$) durch die Objektmenge $n(Sn)$ des Zinns ausdrücken:

$$\begin{aligned} m &= nM = n(Sn) M = m(Sn) \frac{M}{M(Sn)} \\ m &= \frac{10 \text{ g} \cdot 260,50 \text{ g mol}^{-1}}{118,69 \text{ g mol}^{-1}} = 21,95 \text{ g}. \end{aligned}$$

Theoretisch entstehen 21,95 g Zinntetrachlorid. Haben Sie ausgehend von 10 g Zinn nur 15 g Zinntetrachlorid erhalten, beträgt die praktische Ausbeute A :

$$A = \frac{15 \text{ g}}{21,95 \text{ g}} \cdot 100\% = 68,3\%$$

Beispiel 1.10: Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases (ihre Gültigkeit wird vorausgesetzt) kann die Molmasse eines Gases aus dem Ergebnis einer Gasdichtemessung berechnet werden. Die Zustandsgleichung des idealen Gases wird umgestellt und durch die Beziehungen $m = nM$ und $m = \rho v$ ergänzt:

$$M = \frac{mRT}{pv} = \frac{\rho RT}{p}$$

Beträgt die Dichte ρ eines Gases bei 30 °C und 99,6 kPa $\rho = 1,27 \text{ g l}^{-1}$, so hat das Gas die Molmasse:

$$M = \frac{1,27 \text{ g l}^{-1} \cdot 8,3143 \cdot 10^3 \text{ l Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{99,6 \text{ kPa}} = 32,12 \text{ g mol}^{-1}$$

Beispiel 1.11: Bei der Elektrolyse von verdünnter wäßriger Schwefelsäure entsteht an der Katode Wasserstoff: $2 \text{ H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$. Mißt man die Zeit t , in der der Strom I fließt, so können die Masse bzw. das Volumen (bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur) des entwickelten Wasserstoffs berechnet werden.

Für $I = 1 \text{ A}$ und $t = 2 \text{ h}$ ist

$$m(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2) It}{zF} = \frac{2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ A} \cdot 2 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}}{2 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 0,0746 \text{ g}$$

(für die Katodenreaktion ist $z = 2$, beachten Sie ferner:

$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ und $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$).

Wurde die Elektrolyse z. B. bei 296 K und 98,7 kPa durchgeführt und wird der Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur (2,8 kPa) berücksichtigt, kann das Volumen $v(\text{H}_2)$ des entwickelten Wasserstoffs unter Benutzung der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet werden:

$$v(\text{H}_2) = \frac{ItRT}{zFp} = \frac{1 \text{ A} \cdot 2 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1} \cdot 8,3143 \cdot 10^3 \text{ l Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 296 \text{ K}}{2 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} (98,7 - 2,8) \text{ kPa}} = 0,958 \text{ l}$$

Beispiel 1.12: Ausgehend von handelsüblicher konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig bzw. 17,97 molar) kann durch Verdünnen mit Wasser 6 M H_2SO_4 hergestellt werden.

Zur Herstellung von 500 ml 6 M H_2SO_4 müssen 166,94 ml der konzentrierten Schwefelsäure mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 500 ml verdünnt werden. Bezeichnet v' das Volumen der konzentrierten Schwefelsäure, c' ihre Konzentration in mol l^{-1} , v'' das gewünschte Volumen der verdünnten Schwefelsäure und c'' deren Konzentration in mol l^{-1} , dann ist

$$v' = \frac{c'' v''}{c'} = \frac{6 \text{ mol l}^{-1} \cdot 500 \text{ ml}}{17,97 \text{ mol l}^{-1}} = 166,94 \text{ ml}$$

Ausgehend von reiner 100%iger H_2SO_4 kann man zur Herstellung von 500 ml 6 M H_2SO_4 auch so verfahren, daß 294,234 g H_2SO_4 eingewogen und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt werden. Die abzuwägende Masse $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ergibt sich aus

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = nM = cvM = \frac{6 \text{ mol l}^{-1} \cdot 500 \text{ ml} \cdot 98,078 \text{ g mol}^{-1}}{1000 \text{ ml l}^{-1}} = 294,234 \text{ g}$$

(Beachten Sie die Einheiten von c und v !).

Wird die Masse $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 294,234 \text{ g}$ in 500 g Wasser (m_{LM}) gelöst, ist die resultierende Schwefelsäure 6 m (6 molal):

$$m = \frac{n}{m_{\text{LM}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) m_{\text{LM}}} = \frac{294,234 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g kg}^{-1}}{98,078 \text{ g mol}^{-1} \cdot 500 \text{ g}} = 6 \text{ mol kg}^{-1}$$

(Beachten Sie die Einheiten von m und m_{LM} !).

Der Prozentgehalt an H_2SO_4 berechnet sich für die 6 M H_2SO_4 ($\rho = 1,3384 \text{ g cm}^{-3}$ bei 20°C) folgendermaßen:

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{LG}}} = \frac{c v_{\text{LG}} M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho v_{\text{LG}}} = \frac{c M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho} = \frac{6 \text{ mol l}^{-1} \cdot 98,078 \text{ g mol}^{-1}}{1,3384 \text{ g cm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}} = 0,44 = 44 \%$$

(Beachten Sie die Einheit der Dichte im Zusammenhang mit den anderen hier eingesetzten Einheiten; der Massenbruch ist eine Verhältnissgröße und hat keine Einheit!)

Der Gehalt an H_2SO_4 der 6 molalen Schwefelsäure beträgt

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{588,468 \text{ g}}{588,468 \text{ g} + 1000 \text{ g}} = 0,37 = 37 \%$$

$$[m(\text{H}_2\text{SO}_4) = nM = 6 \text{ mol} \cdot 98,078 \text{ g mol}^{-1} = 588,468 \text{ g}].$$

Aufgaben

- 1.1. Bei der Explosion von 1000 g Nitroglycerin wird eine Energie von $8,0 \cdot 10^6 \text{ J}$ frei. Wie groß ist die Gesamtmasse der Reaktionsprodukte?
- 1.2. Bei der Kernspaltung von 1000 g Uran-235 (Kernreaktor, Atombombe) wird eine Energie von $8,23 \cdot 10^{13} \text{ J}$ abgegeben. Wie groß ist die Gesamtmasse der Spaltprodukte dieser Kernreaktion?
- 1.3. Ein Atom des Elementes X habe die Masse $4,0 \cdot 10^{-23} \text{ g}$. Berechnen Sie die relative Atommasse von X in der ^{12}C -Skala!
- 1.4. Die auf zwei Stellen nach dem Komma aufgerundete relative Atommasse des Rubidiums beträgt $85,47$. Die relativen Massen seiner beiden Isotope sind $84,94$ und $86,94$. Geben Sie die relative Häufigkeit x der Isotope im natürlich vorkommenden Rubidium an und drücken Sie die Isotopenzusammensetzung in Atom-% aus!
- 1.5. Die relative Atommasse des natürlichen Wasserstoffs beträgt $1,00797$. Die relativen Massen der beiden Isotope ^1H und ^2D sind $1,00782$ und $2,01410$. Wieviel Atom-% ^2D enthält der natürlich vorkommende Wasserstoff?
- 1.6. Bei der Reduktion von $4,286 \text{ g}$ Nickeloxid NiO wurden $3,370 \text{ g}$ Nickel erhalten. Berechnen Sie die relative Atommasse des Nickels!
- 1.7. Die elektrolytische Zersetzung von $5,030 \text{ g}$ Quecksilber(II)-chlorid HgCl_2 lieferte $3,716 \text{ g}$ Quecksilber. Berechnen Sie die relative Atommasse des Quecksilbers!
- 1.8. $2,668 \text{ g}$ Lithiumchlorid LiCl ergeben nach der Umsetzung mit Salpetersäure $4,3389 \text{ g}$ reines Lithiumnitrat LiNO_3 . Berechnen Sie die relative Atommasse des Lithiums!
- 1.9. $15,85 \text{ g}$ Zink wurden in Schwefelsäure gelöst, und die Verbrennung des sich entwickelnden Wasserstoffs ergab $4,336 \text{ g}$ Wasser. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Atommasse des Zinks!
- 1.10. Berechnen Sie für die nachfolgenden Substanzen die relative Formelmasse, und geben Sie

an, in welchen Fällen F_r mit A_r bzw. M_r identisch ist: Fe, N, N_2 , P, C_2H_5OH , NH_3 , $CaSO_4$, HNO_3 , HJ.

- 1.11. Berechnen Sie die stöchiometrische Wertigkeit z und die relative Äquivalentmasse \bar{A} der in Klammern gesetzten Elemente in den angegebenen Verbindungen: $B_2H_6(B)$, $CHCl_3(C)$, $As_2O_5(As)$, $H_3PO_3(P)$, $Cl_2O(Cl)$, $ClO_2(Cl)$, $Cl_2O_7(Cl)$, $Pb_3O_4(Pb)$, $Hg_2Cl_2(Hg)$.
- 1.12. Geben Sie die molare Masse an für: atomares Iod, Fluormoleküle, CH_3COOH , C_7H_{16} , $CaCO_3$, SF_6 , $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$!
- 1.13. Wie groß ist die Masse der Objektmengen 0,6 mol PH_3 , 10,5 mol H_2SO_4 , 2,8 mol C_6H_6 ?
- 1.14. Wie groß ist die Objektmenge an Fluoratomen und Fluormolekülen in 37,996 8 g molekularem Fluor? Wie groß ist die Objektmenge an Atomen in 10 g Natrium und 10 g Schwefel?
- 1.15. Wie groß ist die Anzahl der Moleküle in 0,5 mol PH_3 , und wie groß ist die Anzahl der Phosphoratome und Wasserstoffatome in 250 mg PH_3 ?
- 1.16. Wie groß ist die Objektmenge der Moleküle in 6,4 g Stickstoffmonoxid NO und 6,4 g Stickstoffdioxid NO_2 ?
- 1.17. Berechnen Sie die molare Masse der Äquivalente $M(\bar{A})$ für Cl in ClO_2 und ClO_3 , Al in $AlCl_3$, P in P_4O_6 , HJO_3 in Säure-Base-Reaktionen und in Redoxreaktionen, H_3PO_4 in Säure-Base-Reaktionen!
- 1.18. Wenn von 100 mg Ammoniak $2 \cdot 10^{21}$ Moleküle zurückerhalten wurden, wieviel Mole Ammoniak gingen verloren?
- 1.19. Erläutern und diskutieren Sie das Gesetz der multiplen und äquivalenten Proportionen am Beispiel der Manganoxide, in denen Mangan und Sauerstoff in folgenden Massenverhältnissen gebunden sind: auf 1 g Mangan entfallen 0,291 3 g, 0,436 9 g, 0,582 6 g, 0,873 8 g, 1,019 5 g Sauerstoff! Verwenden Sie als Äquivalentmassen für Mn und O (die aus anderen Verbindungen ermittelt wurden) die Werte $\bar{A}_{Mn} = 27,469 05$ und $\bar{A}_O = 7,999 7$.
- 1.20. Berechnen Sie den Massenbruch und den Masse-%-Gehalt für jedes Element in den folgenden Verbindungen: Al_2O_3 , $Cu(OH)_2$, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, Benzen, CH_3COOH , H_2O .
- 1.21. Glaubersalz hat die Formel $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$. Drücken Sie den Gehalt an Na_2O , SO_3 und H_2O durch den Massenbruch und durch Masse-% aus!
- 1.22. Die vollständige Analyse eines Minerals ergab folgende Zusammensetzung: 35,6% Co, 45,1% As, 19,3% S. Berechnen Sie die Bruttoformel!
- 1.23. Geben Sie die einfachste Formel für die Verbindungen an, wenn die vollständige Analyse folgende Gesamtzusammensetzung ergab:
 1. 37,92% Ni, 20,72% S, 41,36% O;
 2. 42,46% K, 15,16% Fe, 19,56% C, 22,82% N;
 3. 26,58% K, 35,36% Cr, 38,07% O!
- 1.24. 1 Gramm einer Verbindung, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, liefert bei ihrer Verbrennung 1,635 g H_2O und 2,995 g CO_2 . Berechnen Sie die empirische Formel!
- 1.25. 5,60 g Kupfer(II)-chlorid vereinigen sich mit 4,22 g Ammoniak zu einer Verbindung. Welche Formel hat diese?
- 1.26. Wieviel Gramm Blei kann man maximal aus 15 g Rotbleierz $PbCrO_4$ erhalten, wenn dieses in einer Reinheit von 92% vorliegt?
- 1.27. Wieviel Gramm Wasserstoff und Natriumhydroxid entstehen bei der Umsetzung von 1,5 g Natrium mit überschüssigem Wasser? Geben Sie die Masse des entstandenen Wasserstoffs als Objektmenge H-Atome und H_2 -Moleküle an!
- 1.28. Eine Lösung enthält 2,884 g Silbernitrat und wird mit einer zweiten, die 5,000 g Natriumchlorid enthält, zusammengegeben. Wie groß ist die Masse des Silberchloridniederschlags? Reagiert das gesamte Natriumchlorid? Wieviel Gramm Natriumchlorid bleiben eventuell unumgesetzt?

- 1.29. Festes Bleidioxid PbO_2 und Bariumperoxid BaO_2 zersetzen sich beim Erhitzen zu PbO , BaO und Sauerstoff. Eine Mischung von Bleidioxid und Bariumperoxid wurde bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Die anfängliche Masse des Gemisches betrug 15,00 g, am Ende der Zersetzung 13,80 g. Wieviel Bleidioxid war in dem Ausgangsgemisch enthalten?
- 1.30. Eine Mischung von Magnesium- und Calciumcarbonat der Masse 1,84 g wird so stark erhitzt, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr eintritt. Der Rückstand hat eine Masse von 0,9000 g. Wieviel Masse-% der Ausgangsmischung waren Calciumcarbonat?
- 1.31. Die quantitative Analyse ergab für die Zusammensetzung einer Verbindung: 32,79 % Natrium, 13,02 % Aluminium und 54,19 % Fluor. Wie groß ist die Objektmenge an Na-, Al- und F-Atomen in dieser Verbindung?
- 1.32. Wieviel Eisen erhält man theoretisch aus 10 t eines Erzes, das 65 % Fe_2O_3 enthält?
- 1.33. Aus 860 kg sekundärem Calciumphosphat CaHPO_4 werden 186,4 kg Phosphor erhalten. Wie groß ist die Ausbeute? Was muß bezüglich des Reinheitsgrades des Calciumphosphats geschlußfolgert werden, wenn sonst keine Verluste bei der Herstellung eintraten?
- 1.34. 1,84 g einer chloridhaltigen Substanz wurden in Wasser gelöst, die Lösung wurde mit weiterem Wasser auf 250 cm^3 aufgefüllt. Davon wurden 25 cm^3 abgenommen und aus dieser Lösung das Chlorid mit Silbernitrat ausgefällt. Der Niederschlag wurde in einem Filtertiegel gesammelt, getrocknet und mit dem Tiegel zusammen gewogen. Während der leere Tiegel 15,2849 g wog, betrug seine Masse mit dem AgCl 15,8644 g. Wieviel Masse-% Chlor enthielt die Substanz?
- 1.35. 0,62 g einer Substanz werden in Wasser gelöst und bis zur vollständigen Fällung mit BaCl_2 -Lösung versetzt. Nach dem Glühen wog der Tiegel mit dem ausgefällten BaSO_4 14,5008 g. Der leere Tiegel wog 14,2941 g. Berechnen Sie den Gehalt der Substanz in Masse-% an Schwefel (S), SO_3 und SO_4 !
- 1.36. 4,22 g einer Mischung von CaCl_2 und NaCl wurden in Wasser gelöst und die Ca^{2-} -Ionen vollständig mit Sodalösung als Carbonat gefällt. Das abfiltrierte CaCO_3 wurde durch Glühen in CaO überführt. Die Auswaage an CaO betrug 0,959 g CaO . Berechnen Sie den Gehalt an CaCl_2 in dem Gemisch! Geben Sie den Gehalt in Masse-% und durch den Massenbruch an!
- 1.37. Berechnen Sie das Litergewicht in g l^{-1} von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Stickstoffmonoxid und Luft für $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 101,325 \text{ kPa}$! Welche Gase sind schwerer, welche leichter als Luft?
- 1.38. Wie groß ist die Objektmenge an H_2S in
- 12 g Schwefelwasserstoff,
 - 6 l Schwefelwasserstoff bei 0°C und 101,325 kPa und
 - 6 l Schwefelwasserstoff bei 100°C und 98,3 kPa?
- 1.39. Eine Probe Methan CH_4 hat eine Masse von 20 g. Berechnen Sie
- die Objektmenge Methan,
 - die Anzahl der Moleküle CH_4 ,
 - die Objektmenge an H-Atomen in der Probe und
 - das Volumen in Liter für 17°C und 96,0 kPa!
- 1.40. Eine Gasflasche hat ein Volumen von 1 l und enthält 0,5 g Wasserstoff. Eine zweite Flasche hat ein Volumen von 2 l und enthält 8,4 g Stickstoff. Die Temperatur ist für beide Flaschen 0°C . Welche Flasche enthält die größere Objektmenge an Molekülen? In welcher Flasche ist der Druck größer?
- 1.41. Berechnen Sie die Anzahl der Wasserstoffmoleküle in 22,414 l Wasserstoff bei 10°C und einem Druck von $1,333 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$!
- 1.42. Berechnen Sie die molare Masse von SO_2 -Gas mit Hilfe der Dichte, die für 0°C und

101,325 kPa $2,9267 \text{ g l}^{-1}$ beträgt! Vergleichen Sie diesen Wert der Molmasse mit dem, der sich aus den Atommassen berechnet! Diskutieren Sie den Unterschied!

- 1.43. Berechnen Sie die Molmasse eines Gases, von dem 0,612 g bei 70°C und 98,9 kPa ein Volumen von 419 cm^3 einnehmen!
- 1.44. Berechnen Sie die Molmasse eines Gases, wenn 250 cm^3 des reinen Gases bei 30°C und 94,7 kPa eine Masse von 0,981 g haben!
- 1.45. Kohlenmonoxid CO und Sauerstoff können zu Kohlendioxid reagieren. Bei der Reaktion wird Energie frei, so daß die Temperatur ansteigt. 2 mol CO reagieren mit 1 mol O_2 in einem abgeschmolzenen Gefäß bei einem Anfangsdruck von 405 kPa und 25°C . Wie groß ist der Enddruck nach der Reaktion für 25°C ? Wie groß ist der Enddruck nach der Reaktion, wenn die Temperatur auf 300°C ansteigt?
- 1.46. Stickstoff wird über Wasser aufgefangen. In dem vorliegenden Gasvolumen befinden sich $5 \cdot 10^2$ mol Stickstoff und $6,83 \cdot 10^{-4}$ mol Wasserdampf. Wie groß ist der Partialdruck des Wasserdampfes, wenn der Gesamtdruck 101,6 kPa beträgt?
- 1.47. Ein gasförmiger Kohlenwasserstoff enthält 92,26 % Kohlenstoff. 1,373 g dieses Gases nehmen über Wasser gesammelt ein Volumen von 1,308 l bei 25°C und einem Barometerdruck von 102,7 kPa ein. Geben Sie die Summenformel des Kohlenwasserstoffs an!
- 1.48. Die Zusammensetzung einer Verbindung wurde in Masse-% ermittelt: S 23,7 %, Cl 52,6 %, O 23,7 %. Wenn 0,3375 g der Verbindung verdampft werden, nimmt diese Masse bei 100°C und 102,7 kPa ein Volumen von $75,7 \text{ cm}^3$ ein. Welches ist die Summenformel?
- 1.49. Welche Masse Aluminiumsulfid ist zur Herstellung von 6,70 l H_2S (0°C , 101,325 kPa) entsprechend der Gleichung $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S}$ erforderlich?
- 1.50. Wieviel Kubikmeter CO_2 (15°C , 94,7 kPa) entstehen beim Brennen von 150 t Kalkstein?
- 1.51. Wieviel Kilogramm Sauerstoff kann man in einer Stahlflasche von 40 l Inhalt transportieren, wenn das Gas unter einem Druck von $1,52 \cdot 10^7$ Pa bei 15°C eingefüllt wird?
- 1.52. Wieviel Liter Chlorwasserstoff enthält 1 l konzentrierte Salzsäure (40 Masse-%, Dichte $1,19 \text{ g cm}^{-3}$) gelöst?
- 1.53. Die Elektrolyse einer verdünnten Kupfersulfatlösung ergab nach 15 Minuten bei einer Stromstärke von 0,4 A insgesamt 0,120 g Kupfer. Berechnen Sie die Avogadrosche Konstante N_A !
- 1.54. Wie lange muß ein Strom von 10 A durch eine Elektrolysezelle mit geschmolzenem Natriumchlorid fließen, damit sich an der Katode 10 g Natrium abscheiden? Wieviel Chlor entsteht in der gleichen Zeit an der Anode?
- 1.55. Berechnen Sie die Molenbrüche für Wasser und Äthanol in 90%igem Alkohol! Geben Sie die Zusammensetzung dieses Alkohols auch in Mol-% an!
- 1.56. Die Zusammensetzung der Luft ist: N_2 78,08 Vol.-%, O_2 20,95 Vol.-%, Edelgase (Ar) 0,94 Vol.-%, CO_2 0,03 Vol.-%. Berechnen Sie die mittlere Molmasse der Luft, das Litergewicht in g l^{-1} , und geben Sie die Zusammensetzung in Masse-% an!
- 1.57. 100 g einer Lösung enthalten 10 g Natriumchlorid. Die Dichte der Lösung beträgt $1,071 \text{ g cm}^{-3}$. Berechnen Sie die Molarität und die Molalität der Lösung!
- 1.58. Welche Massen der betreffenden Stoffe sind notwendig zur Herstellung von 1 l jeder der folgenden Lösungen: 0,60 M NaOH; 0,50 M H_2SO_4 ; 2,00 M FeCl_3 ; 0,10 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 2,00 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$?
- 1.59. 186 g einer verdünnten wäßrigen Lösung von H_2O_2 entwickelten nach vollständiger Zersetzung in H_2O und Sauerstoff 2,80 l O_2 (0°C , 101,325 kPa). Berechnen Sie die Konzentration an H_2O_2 in Masse-% und in mol l^{-1} (nehmen Sie als Dichte der Lösung 1 g cm^{-3} an)!
- 1.60. Eine Lösung von Chlorwasserstoff in H_2O enthält 20,15 Masse-% HCl und hat eine Dichte von $1,015 \text{ g cm}^{-3}$. Welche Molarität hat die Lösung?

- 1.61. Geben Sie den Massenbruch für Kaliumhydroxid in einer Kalilauge der Molalität $m_{\text{KOH}} = 0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ an!
- 1.62. Eine 4,30molare wäßrige Essigsäurelösung besitzt die Dichte $\rho = 1,0326 \text{ g cm}^{-3}$. Berechnen Sie die Molalität und den Molenbruch der Essigsäure!
- 1.63. 300 g einer 50%igen Lösung werden mit 170 g Wasser verdünnt. Wievielperzentig ist die erhaltene Lösung?
- 1.64. 1,5 l einer 80%igen Lösung sollen so verdünnt werden, daß eine 60%ige Lösung entsteht. Wieviel Wasser ist zuzugeben?
- 1.65. Aus 200 g Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ soll eine in bezug auf das Salz 30%ige Lösung hergestellt werden. Wieviel Wasser ist zuzusetzen?
- 1.66. Gemischt werden 200 g einer 10%igen Lösung, 370 g einer 25%igen Lösung, 480 g einer 75%igen Lösung. Berechnen Sie die Masse der Mischung m_{M} und deren Massenbruch!
- 1.67. Zu 500 cm^3 einer 1,0 M AgNO_3 -Lösung werden 16,0 cm^3 einer 0,2 M KCl -Lösung gegeben. Wieviel Silberchlorid wird erhalten?

2. Chemische Gleichgewichte in wäßriger Lösung

In diesem Abschnitt werden Begriffe und Zusammenhänge dargelegt, die für ein erstes Verständnis einfacher chemischer Reaktionen in wäßriger Lösung notwendig sind (ausführlich werden die Probleme in den Lehrbüchern 4, 5 und 6 behandelt).

Den Reaktionen in wäßrigen Lösungen kommt besondere Bedeutung zu, weil man an ihnen die Vielfalt des chemischen Verhaltens vieler Elemente und ihrer Verbindungen besonders deutlich sehen und verstehen kann und weil sie eine große Zahl praktisch wichtiger und technisch angewendeter Prozesse einschließen.

2.1. Echte Lösungen

Die *echten Lösungen* (→ LB 5, Abschn. 1.) sind eine besondere Art der feinen Verteilung (Dispersion) eines Stoffes (oder mehrerer Stoffe) in einem anderen. In ihnen haben die aufgelösten Teilchen eine durchschnittliche Größe von 10^{-7} bis 10^{-8} cm, und man spricht deshalb bei echten Lösungen von *molekular- oder iondispersen Systemen*.

Ihnen stehen die *grobdispersen Systeme* gegenüber, in denen die Teilchen der verteilten Substanz eine Größe von 10^{-4} bis 10^{-5} cm haben. Dazu zählen Suspensionen (Feststoff in Flüssigkeit), Emulsionen (Flüssigkeit in Flüssigkeit) und Schäume (Gas in Flüssigkeit). Zwischen diesen beiden stehen die *kolloiddispersen Systeme* (→ LB 2, Abschn. 11.5.), die sogenannten kolloidalen Lösungen oder Sole. In ihnen haben die verteilten Teilchen eine Größe von 10^{-5} bis 10^{-7} cm.

Echte Lösungen können gasförmig, flüssig oder fest sein. Gemeinsam ist ihnen, daß es homogene Mischphasen (→ LB 2, Abschn. 1.; LB 4, Abschn. 1.2.) sind, d. h., sie bestehen aus zwei oder mehreren Arten von Teilchen (Mischphase) und haben überall gleiche makroskopische physikalische und chemische Eigenschaften (homogen). Mit Hilfe einfacher mechanischer Trennoperationen, wie Filtrieren oder Dekantieren, sind sie nicht in ihre Bestandteile zu zerlegen.

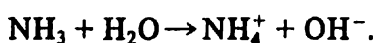
Im folgenden interessieren uns vor allem die flüssigen homogenen Mischphasen, bei denen die eine Komponente, das *Lösungsmittel* oder Solvens, gegenüber den anderen Komponenten, den gelösten Stoffen, im Überschuß vorliegt. Die im Lösungsmittel gelösten Bestandteile können Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe sein.

Das *Auflösen* eines Stoffes kann einmal so geschehen, daß die Teilchen des zu lösenden Stoffes (Moleküle, Ionen) im Lösungsmittel gleichmäßig verteilt werden, ohne ihre chemische Natur zu verändern. Dies trifft für die Mehrzahl der Lösevorgänge zu, wie u. a. für das Auflösen von Zucker oder Kochsalz in Wasser oder von Iod in Tetrachlorkohlenstoff.

Daneben gibt es Lösevorgänge, die ebenfalls zu echten Lösungen führen, aber mit einer chemischen Reaktion verbunden sind, wie beispielsweise das Auflösen eines Metalls in einer Säure,



oder das Lösen von Ammoniakgas in Wasser:



Für Lösevorgänge ohne chemische Reaktion gilt: *Ähnliches löst sich in Ähnlichem*.

Das bedeutet, daß polare Lösungsmittel (\rightarrow LB 1, Abschn. 6.4.; LB 2, Abschn. 11.4.), wie Wasser, Alkohole u. a., bevorzugt polare Stoffe, wie z. B. Salze, lösen. *Unpolare Lösungsmittel*, wie Tetrachlorkohlenstoff, flüssige Kohlenwasserstoffe, Benzen u. ä., lösen dagegen bevorzugt unpolare Stoffe, wie z. B. Iod oder feste Alkane.

Die energetische Voraussetzung für die Auflösung eines festen kristallinen Stoffes in einem Lösungsmittel ist, daß die Wechselwirkungsenergie der Lösungsmittelmoleküle mit den Teilchen des Stoffes (*Solvatationsenergie*) größer, gleich oder nur wenig kleiner ist als die Wechselwirkungsenergie der Teilchen im Kristall (Gitterenergie). Natürlich muß die Solvatationsenergie auch größer sein oder in der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie der Lösungsmittelmoleküle untereinander liegen.

Das Wasser gehört zu den wichtigsten Lösungsmitteln. Es löst bevorzugt polare Stoffe und Salze. Dafür sind vor allem drei Eigenschaften des Wassers von ausschlaggebender Bedeutung: das große Dipolmoment des H_2O -Moleküls ($\mu = 1,84$ Debye), die große Dielektrizitätskonstante des Wassers ($\epsilon = 81,1$) und die geringe Größe der Moleküle (O—H-Abstand 96 pm, Winkel H—O—H $104,5^\circ$). Auf Grund dieser Eigenschaften kann das Wasser mit den Bausteinen eines polaren oder ionogenen Stoffes starke Dipol-Dipol- bzw. Dipol-Ionen-Wechselwirkungen eingehen, die dazu führen, daß die resultierende Hydratationsenergie einen erheblichen Beitrag zur Überwindung der Gitterenergie liefert. So werden, an der Oberfläche beginnend, die Teilchen aus dem Gitter herausgelöst. Die geringe Dimension der Wassermoleküle begünstigt diesen Vorgang, und die große Dielektrizitätskonstante verhindert das erneute Zusammentreten der Gitterbausteine. In wäßriger Lösung sind Ionen oder andere polare Teilchen hydratisiert und frei beweglich, dadurch entsteht eine homogene Mischphase.

Demgegenüber ist die Wechselwirkungsenergie der Wassermoleküle mit unpolaren Teilchen, wie beispielsweise den S_8 -Ringern des kristallinen Schwefels, so gering, daß die Dipolkräfte zwischen den H_2O -Molekülen des flüssigen Wassers nicht überwunden werden können und in diesem Fall kein Auflösen eintritt.

Die häufig zu beobachtenden Wärmetönungen bei Lösevorgängen sind durch die unterschiedliche Größe der Solvatationsenergie und der Gitterenergie verursacht. Die Solvatationsenergie ist stets negativ, d. h., die Solvatation ist exotherm. Ob davon nach außen noch Wärme abgegeben wird (exothermer Lösevorgang) oder ob der Lösevorgang endotherm ist (Abkühlung), wird durch den Anteil bestimmt, der zur Überwindung der Gitterenergie erforderlich ist. Besonders starke Abkühlung tritt auf, wenn bestimmte Salze mit festen Lösungsmitteln gemischt werden, wie z. B. bei *Kältemischungen* des Typs $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ /Eis, da in diesem Fall auch noch die Gitterenergie des Eises aufgebracht werden muß (\rightarrow Abschn. 6.1.3.; AB 0, Abschn. 8.3.).

Die *Löslichkeit* der meisten Stoffe in einem Lösungsmittel ist begrenzt. Als Grenzfall werden *gesättigte Lösungen* (\rightarrow LB 4, Abschn. 1.1.2.; AB 0, Abschn. 12.4.) erreicht, bei denen jede weitere Zugabe der festen Substanz nur zu einem Bodenkörper führt, über dem sich die gesättigte Lösung befindet. Einige Flüssigkeiten, wie Glycerol und Wasser oder Wasser und Alkohol, sind unbegrenzt mischbar.

Die Löslichkeit wird stark von der Temperatur beeinflusst. Während die Löslichkeit von Gasen in einer Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung (für $p = \text{const.}$) immer abnimmt, wird die Löslichkeit der meisten festen Stoffe mit steigender Temperatur erhöht. Aber auch eine Abnahme der Löslichkeit fester Stoffe mit steigender Temperatur ist bekannt. Das hängt wieder mit der Solvatation der Ionen und Moleküle zusammen.

Unterliegt die Solvathülle eines gelösten Teilchens bei Energiezufuhr einem endothermen Abbau, der stärker ins Gewicht fällt als die Überwindung der Gitterenergie des betreffenden Stoffes, so tritt eine Verminderung der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung ein. Aus der gesättigten Lö-

sung scheidet sich der gelöste Stoff kristallin ab. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist dafür ein gutes Beispiel. Bis über 50°C steigt die Löslichkeit an, dann wird der Anstieg geringer (bis 60°C , $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), und schließlich sinkt die Löslichkeit oberhalb 60°C stark ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Flüssige Lösungen zeigen eine Reihe von Eigenschaften, die nur von der Konzentration der gelösten Teilchen, nicht aber von ihrer chemischen Natur abhängen. Dazu rechnet man die *Dampfdruckerniedrigung*, *Siedetemperaturerhöhung*, *Gefriertemperaturniedrigung* der Lösungen (gegenüber dem reinen Lösungsmittel) und den *osmotischen Druck* (\rightarrow LB 4, Abschn. 6.2.; LB 5, Abschn. 2.3.3.).

Dieser einfache Zusammenhang zwischen der Teilchenzahl des gelösten Stoffes und den genannten Eigenschaften gilt streng nur für ideale Lösungen. Reale Lösungen kommen diesem idealen Verhalten um so näher, je verdünnter sie sind und je höher die Temperatur ist.

Die nur von der Teilchenkonzentration abhängigen Eigenschaften einer Lösung werden durch den Begriff *kolligative Eigenschaften* zusammengefaßt. Ihre experimentelle Bestimmung ermöglicht es, die molare Masse gelöster Molekülsubstanzen zu ermitteln.

Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks einer Lösung durch den gelösten schwerflüchtigen Stoff gegenüber dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ergibt sich unmittelbar eine Erhöhung der Siedetemperatur und Erniedrigung der Schmelztemperatur der Lösung im Vergleich zum Lösungsmittel. Quantitativer Ausdruck dafür sind die *Raoult'schen Gesetze*:

1. Die relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes x_B :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B.$$

A Lösungsmittel
B gelöster Stoff

2. Die Gefriertemperaturniedrigung ΔT_F und die Siedetemperaturerhöhung ΔT_V werden durch die Zahl der gelösten Teilchen und die Natur des Lösungsmittels bestimmt:

$$\Delta T_F = k_k m_B,$$

$$\Delta T_V = k_e m_B.$$

T_F Schmelztemperatur

T_V Siedetemperatur

k_k und k_e stoffeigene kryoskopische und ebullioskopische Konstante des Lösungsmittels

m_B Molalität des gelösten Stoffes B

Daraus leitet sich die ebullioskopische (Siedetemperaturerhöhung) und die kryoskopische Methode (Gefriertemperaturniedrigung) zur Molmassebestimmung ab.

Ebenso hängt der *osmotische Druck* π einer Lösung nur von der Anzahl der in dem Lösungsmittel gelösten Teilchen ab, nicht von ihrer chemischen Natur.

Nach dem von *van't Hoff* empirisch für verdünnte Lösungen gefundenen Gesetz des osmotischen Druckes ist

$$\pi = c_B RT = \frac{n_B}{v} RT.$$

c_B Molarität der Lösung

n_B Objektmenge der gelösten Komponente

v Volumen des Lösungsmittels

R Gaskonstante

2.2. Elektrolytlösungen

Die wäßrigen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen leiten den elektrischen Strom. Ihnen stehen Lösungen gegenüber, die den elektrischen Strom nicht leiten, wie z. B. eine wäßrige Zuckerslösung. Stoffe, die in Lösung (oder in ihrer Schmelze) den elektrischen Strom leiten, heißen *Elektrolyte* (→ LB 5, Abschn. 2.). Sie zerfallen beim Auflösen durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel in positiv und negativ geladene frei bewegliche Ionen. *Echte Elektrolyte* enthalten die Ionen bereits im festen kristallinen Zustand (NaCl, KNO₃). Die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel führt nur zur Solvatation der Ionen.

Die *potentiellen Elektrolyte* sind meist polare Molekülsubstanzen, die in reiner Form, z. B. in ihren Schmelzen, den elektrischen Strom nicht leiten, aber durch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel in Ionen dissoziieren. Auch diese Ionen liegen dann solvatisiert vor. Die bei der Solvatation freiwerdende Energie liefert den entscheidenden Energiebeitrag zur Spaltung der polaren Atombindung. Potentielle Elektrolyte sind alle Säuren, die meisten organischen Basen, aber auch Ammoniak und das Wasser selbst. Die Träger der elektrischen Leitfähigkeit von wäßrigen Elektrolytlösungen sind hydratisierte Ionen. Die Ionenladung oder *Ionenwertigkeit* gibt mit positivem oder negativem Vorzeichen die Anzahl der überschüssigen elektrischen Elementarladungen jedes Ions an.

In einer Lösung ist die Summe der positiven Ionenladungen gleich der Summe der negativen Ionenladungen.

Während die starken Elektrolyte nahezu 100 %ig in ihre Ionenbestandteile dissoziieren, beträgt die Dissoziation der schwachen Elektrolyte oft nur einige Prozent oder weniger. Ein Maß für die Stärke der elektrolytischen Dissoziation ist der *Dissoziationsgrad* α (→ LB 5, Abschn. 2.1.). Er ist das Verhältnis des dissoziierten Anteils zur Gesamtkonzentration eines Elektrolyten in der Lösung. Für starke Elektrolyte ist $\alpha = 1$, was vor allem für viele Salze, die verdünnten Mineralsäuren H₂SO₄, HNO₃ u. a. und für solche anorganischen Basen wie NaOH, KOH zutrifft. Bei schwachen Elektrolyten, wie organischen Säuren und Basen, aber auch Salzen wie FeCl₃, Fe(SCN)₃, HgCl₂ und Hg(CN)₂ ist $\alpha \ll 1$.

Beide Arten der Elektrolyte sind Grenzfälle. Viele Elektrolyte liegen im Ausmaß ihrer elektrolytischen Dissoziation zwischen den Extremen und werden als mittelstarke Elektrolyte bezeichnet.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades α können Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (→ AB 0, Abschn. 11.1.) herangezogen werden, die der Menge der Ladungsträger (Ionen) proportional ist.

Daneben beweisen die Besonderheiten der kolligativen Eigenschaften von Elektrolytlösungen nicht nur die Tatsache der elektrolytischen Dissoziation, sondern mit ihrer Hilfe kann auch unter bestimmten Umständen α bestimmt werden. Solche Eigenschaften, wie der osmotische Druck oder die Gefrierpunktniedrigung und die Siedetemperaturerhöhung, hängen von der in der Lösung vorhandenen Teilchenzahl ab, deshalb sind die kolligativen Effekte bei Elektrolytlösungen immer größer, als es der einer Formeleinheit entsprechenden Teilchenzahl entspricht. Es ist auf diese Weise möglich, zu ermitteln, in wie viele Ionen ein starker Elektrolyt dissoziiert (H₂SO₄ in 3, K₄[Fe(CN)₆] in 5).

Diese einfachen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften einer Elektrolytlösung und der Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen (Konzentration) gelten streng nur für ideale und praktisch nur für sehr verdünnte Lösungen. Durch die *interionische Wechselwirkung* kommt es in den realen Lösungen der Elektrolyte zu z. T. erheblichen Abweichungen von diesen einfachen Gesetzmäßigkeiten.

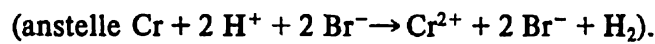
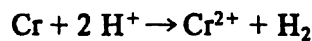
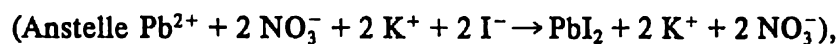
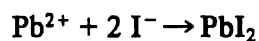
Um die interionische Wechselwirkung zu berücksichtigen, wird an die Stelle der Konzentration der Ionen eine tatsächlich wirksame aktive Konzentration, die *Aktivität* (→ LB 4, Abschn. 5.2.3.;

LB 5, Abschn. 2.3.) der Ionen, gesetzt. Die Ionenaktivität ergibt sich aus der Konzentration durch Multiplikation mit dem *Aktivitätskoeffizienten*. Aktivitätskoeffizienten sind für ideale Lösungen und näherungsweise für stark verdünnte Lösungen gleich 1, aber für reale Lösungen von Elektrolyten meistens kleiner als 1. Sie werden empirisch bestimmt oder aus der Theorie der starken Elektrolyte von *Debye* und *Hückel* berechnet. In 1molaren Lösungen liegen sie schon in der Größenordnung von 0,6 bis 0,8, und erst für 10^{-2} - bis 10^{-3} molare Lösungen kommen sie in die Größenordnung 1.

Die Dissoziation der Elektrolyte in wäßriger Lösung führt zum Verständnis der chemischen Reaktionen zwischen Elektrolyten. Reaktionen zwischen Elektrolyten in wäßriger Lösung sind *Ionenreaktionen*. Sie verlaufen im allgemeinen schon bei tiefen Temperaturen sehr schnell. Liegen in der Lösung Moleküle vor, so sind die Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich geringer (z. B. organische Reaktionen).

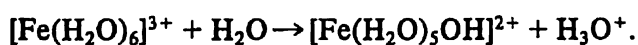
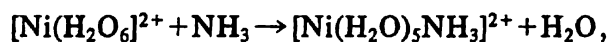
Ionenreaktionen werden in einer verkürzten und übersichtlichen Schreibweise durch *Ionengleichungen* wiedergegeben. Dabei werden nur die Ionen aufgeführt, die an der chemischen Reaktion teilnehmen. Ionen, die vor und nach der Reaktion unverändert in der Lösung vorliegen, werden nicht geschrieben.

So wird z. B. die Reaktion zwischen Blei(II)-nitrat und Kaliumiodid bzw. die zwischen Chromium und Bromwasserstoffsäure in wäßriger Lösung durch folgende Ionengleichungen beschrieben:



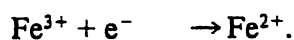
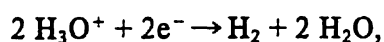
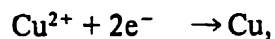
In einer Ionengleichung müssen die Stoffmengen und die Summe der Ionenladungen auf beiden Seiten der Gleichung gleich sein.

Im allgemeinen bleibt bei einer solchen Schreibweise der Ionenreaktionen in wäßrigen Elektrolytlösungen auch die Tatsache unberücksichtigt, daß alle Ionen mehr oder weniger stark hydratisiert sind. Bei *Ligandenaustauschreaktionen* oder auch in den Fällen, wo das am Ion gebundene Wasser an der chemischen Umsetzung beteiligt ist (protolytische Reaktion), muß die Hydrathülle der Ionen mitgeschrieben werden:

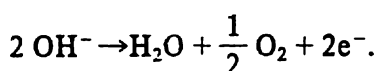
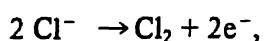
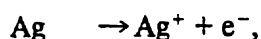


Eine wichtige Eigenschaft wäßriger Elektrolytlösungen ist, daß in ihnen durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung chemische Reaktionen an den Elektrodenoberflächen erzwungen werden können. Grundlage dieser *Elektrolyse* (\rightarrow LB 5, Abschn. 4.3.3.; AB 0, Abschn. 11.3.1.) ist wieder die elektrolytische Dissoziation und die freie Beweglichkeit der solvatisierten Ionen. Durch das angelegte elektrische Feld bewegen sich die Kationen zur Katode und die Anionen zur Anode. Der Stromfluß in einer Elektrolytlösung wird nicht allein durch die beweglichen Ionen bewirkt, sondern an den Elektroden müssen auch Elektronen die Elektrolytlösung verlassen bzw. in sie übertreten. Solche *Elektronenübertragungsreaktionen* spielen sich auf den Elektrodenoberflächen ab. Die Katode wirkt als *Elektronendonator*, an ihr werden Ionen reduziert, während die Anode als *Elektronenakzeptor* wirkt und an ihrer Oberfläche Oxydationsreaktionen stattfinden. Man spricht von *katodischer Reduktion* und von *anodischer Oxydation*. Durch die frei wählbare Elektrolysespannung sind Katode und Anode als das stärkste Reduktions- bzw. Oxydationsmittel

anzusehen. Die Besonderheit dieser Redoxprozesse (\rightarrow Abschn. 2.6.) liegt darin, daß sie räumlich getrennt voneinander ablaufen. Typische katodische Reduktionen sind die Entladungen von Metallionen, die Reduktion von Hydroniumionen und die Reduktion von Metallionen:



Zu den Anodenreaktionen zählen die anodische Oxydation des Elektrodenmaterials selbst (die Metalle gehen ionogen in Lösung), die Entladung und damit Oxydation von Anionen, d. h. von Atomionen des Typs F^- , Cl^- , S^{2-} , und von Molekülonen, wie z. B. SO_4^{2-} , OH^- , NO_3^- :



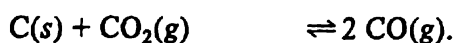
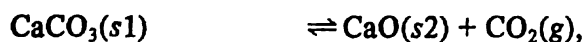
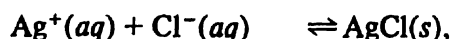
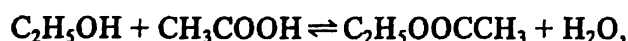
Technisch und in der Laborpraxis spielt die Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen und von Elektrolytschmelzen eine große Rolle.

2.3. Das chemische Gleichgewicht

Alle chemischen Reaktionen in homogener Phase verlaufen unvollständig. Die Ausgangsstoffe (*Edukte*) verschwinden nicht völlig, und auch bei äußerlich beendeter Reaktion liegen neben den Endstoffen (*Produkten*) noch die Ausgangsstoffe vor, allerdings in vielen Fällen in sehr geringer Menge. Dieser Zustand verändert sich auch nach sehr langer Zeit nicht. Man kann diese Tatsache verstehen, wenn man davon ausgeht, daß außer der *Hinreaktion* auch eine *Rückreaktion*, d. h., die Reaktion der Produkte zu den Edukten, abläuft.

Der genannte Ruhezustand oder Endzustand der Reaktion ist dadurch charakterisiert, daß die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion einander gleich sind, in einer bestimmten Zeit gleiche Masseumsätze in beiden Richtungen erfolgen und demzufolge die Ausgangsstoffe neben den Endstoffen vorliegen. Dieser Zustand des *chemischen Gleichgewichts* kann sich von den Ausgangsstoffen und von den Produkten aus einstellen. Es ist ein *dynamisches* Gleichgewicht, das sich in allen geschlossenen Systemen einstellen kann.

Durch Veränderung der äußeren Reaktionsbedingungen, besonders der Temperatur, wird auch die Lage des Gleichgewichts verändert. Chemische Gleichgewichtszustände werden als reversibel ablaufende Reaktionen wiedergegeben, wie die folgenden Beispiele zeigen:



(s) fest

(g) gasförmig

(aq) hydratisiert

Die Aufzählung zeigt gleichzeitig, wie verschiedenartig chemische Gleichgewichte sein können, wenn man beachtet, daß sie sich nicht nur bei Reaktionen in homogenen Mischphasen, sondern auch bei Reaktionen zwischen Stoffen in verschiedenen Phasen (heterogene Gleichgewichte) einstellen können.

Die kinetische Betrachtung des chemischen Gleichgewichts (\rightarrow LB 6, Abschn. 4.1.) führt zu einem Grundgesetz der Gleichgewichtslehre, dem *Massenwirkungsgesetz*. Wenn man die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion einer chemischen Gleichgewichtsreaktion betrachtet, so gilt für den allgemeinen Fall einer homogenen Reaktion in verdünnter Lösung $A + B \rightleftharpoons C + D$, daß am Anfang die Geschwindigkeit, mit der A und B miteinander reagieren, groß ist, während die Rückreaktion erst mit endlicher Geschwindigkeit verlaufen kann, wenn die Produkte C und D bereits vorhanden sind. Die Geschwindigkeit r einer Reaktion ist die zeitliche Änderung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Temperatur abhängig, deshalb wird konstante Temperatur vorausgesetzt. Für das angegebene Gleichgewicht sei die Geschwindigkeit der Hinreaktion $r_1 = k_1 c_A c_B$ und die der Rückreaktion $r_{-1} = k_{-1} c_C c_D$ (der Index -1 kennzeichnet die Rückreaktion, \rightarrow LB 6). k_1 und k_{-1} sind die Geschwindigkeitskonstanten, die die Vorstellung enthalten, daß die Teilchen nur miteinander reagieren, wenn sie zusammenstoßen, wobei nicht jeder Zusammenstoß zu einer Reaktion führen muß. Im Gleichgewichtszustand ist $r_1 = r_{-1}$ und damit

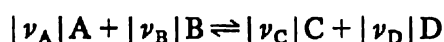
$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C c_D \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c.$$

K_c ist die *konventionelle Gleichgewichtskonstante* für die Zusammensetzungsvariable c (Konzentration).

Bei konstanter Temperatur ist also im chemischen Gleichgewicht der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe konstant.

Sind die Stöchiometriezahlen ν_i der Reaktionsteilnehmer von 1 verschieden, dann muß man das *Massenwirkungsgesetz* (MWG) für die allgemeine Reaktion



in der Form schreiben:

$$K_c = \frac{c_C^{|\nu_C|} \cdot c_D^{|\nu_D|}}{c_A^{|\nu_A|} \cdot c_B^{|\nu_B|}}.$$

Im allgemeinen werden Stöchiometriezahlen (meistens die kleinsten möglichen ganzen Zahlen) für die verbrauchten Stoffe (Edukte) mit negativem und für die entstehenden Stoffe (Produkte) mit positivem Vorzeichen versehen. Betrachtet man die Rückreaktion, dann vertauschen Edukte und Produkte ihre Rollen, und die Vorzeichen aller Stöchiometriezahlen kehren sich um. Deshalb werden in der Gleichung für die allgemeine Gleichgewichtsreaktion die Beträge $|\nu_i|$ eingesetzt (\rightarrow Abschn. 1.5.).

Bei Benutzung anderer Zusammensetzungsvariablen als der Konzentration für die Beschreibung eines chemischen Gleichgewichts erhält man die Gleichgewichtskonstanten K_m (aus der Molalität), K_p (aus Gleichgewichtsdrücken gebildet), und K_x (aus Gleichgewichtsmolenbrüchen gebildet).

Besonders bei Gasreaktionen ist es üblich, nicht die molaren Konzentrationen, sondern den Partialdruck jedes reagierenden Stoffes einzusetzen:

$$K_p = \frac{p_C^{|v_C|} \cdot p_D^{|v_D|}}{p_A^{|v_A|} \cdot p_B^{|v_B|}}$$

Der Einfluß von Konzentrationsänderungen auf ein chemisches Gleichgewicht hängt davon ab, ob die Summe der Stöchiometriezahlen (Vorzeichen beachten!) einer Reaktion gleich Null oder von Null verschieden ist. Im ersten Fall ist die stoffliche Gleichgewichtszusammensetzung nur vom Verhältnis der Ausgangsstoffe abhängig, im zweiten Fall auch von der absoluten Größe der Konzentrationen. Analoges gilt für die Partialdrücke bei Gasreaktionen. Ist die Summe aller $\nu_i \neq 0$, so folgt aus dem MWG, daß die Gleichgewichtslage der betreffenden Gasreaktion von der absoluten Größe des Gesamtdruckes abhängt.

Alles bisher über das Massenwirkungsgesetz Gesagte gilt streng nur für das ideale Gas oder die ideale Lösung. Es setzt also voraus, daß sich die reagierenden Teilchen frei bewegen und keinen intermolekularen oder interionischen Wechselwirkungskräften ausgesetzt sind. In den meisten realen Systemen zeigt sich bei der Anwendung des MWG eine Konzentrationsabhängigkeit der konventionellen Gleichgewichtskonstanten, die auf derartige Abweichungen vom idealen Verhalten hinweist.

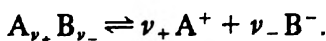
Wirkliche Konstanz zeigen die *thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten* K_x^\dagger , K_m^\dagger , K_c^\dagger und K_p^\dagger , die sich von den konventionellen Konstanten durch die Berücksichtigung von *Aktivitäts-* bzw. *Fugazitätskoeffizienten* unterscheiden (\rightarrow LB 4, Abschn. 7.). Für ideale Mischungen, ideale Lösungen und ideale Gase geht K in K^\dagger über. Für verdünnte Lösungen und kleine Drücke können K_m , K_c und K_p als gute Näherungen für K_m^\dagger , K_c^\dagger und K_p^\dagger benutzt werden.

2.4. Lösungsgleichgewichte

Die Auffassung vom chemischen Gleichgewicht als einem dynamischen Gleichgewicht läßt sich auch auf die Vorgänge anwenden, die mit dem Auflösen und Ausfällen (Auskristallisieren) von Stoffen in einem bzw. aus einem Lösungsmittel verbunden sind.

Durch Auflösen einer genügend großen Menge eines Stoffes bzw. durch Verringerung der Lösungsmittelmenge bei einer gegebenen Lösung oder durch eine geeignete chemische Reaktion (z. B. Fällungsreaktion) wird der Zustand erreicht, in dem die gesättigte Lösung des Stoffes mit dem festen reinen Stoff als Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Dieses Gleichgewicht kann wieder als ein dynamisches beschrieben werden, was bedeutet, daß sich pro Zeiteinheit genausoviel Substanz löst wie auskristallisiert. Ein solches *Lösungsgleichgewicht* (\rightarrow LB 5, Abschn. 7.) ist ein heterogenes Gleichgewicht zwischen dem Stoff in der gesättigten Lösung (flüssige Mischphase) und in seiner kristallinen festen Phase.

Die Konzentration des Stoffes in der Lösung ist unter diesen Bedingungen bei konstanter Temperatur eine konstante Größe (*Sättigungskonzentration*). Ist der gelöste Stoff ein Elektrolyt, so unterliegt der gelöste Anteil der elektrolytischen Dissoziation. Es wird sich also auch ein Dissoziationsgleichgewicht einstellen, das mit Hilfe des MWG beschrieben werden kann:



Daraus ergibt sich als Gleichgewichtskonstante (hier Dissoziationskonstante) nach dem MWG:

$$K_c = \frac{c_{A^+}^{\nu_+} \cdot c_{B^-}^{\nu_-}}{c_{A_{\nu_+} B_{\nu_-}}}$$

ν_+ Zahl der Kationen A^+

ν_- Zahl der Anionen B^-

$c_{A_{\nu_+} B_{\nu_-}}$ Gleichgewichtskonzentration des undissoziierten Stoffes $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ in der Lösung

Unter den beschriebenen Bedingungen der gesättigten Elektrolytlösung über ihrem kristallinen Bodenkörper ist aber $c_{A^{\nu+}}, c_{B^{\nu-}}$ als konstant anzusehen, und man erhält für die Konzentration der Ionen in ihrer gesättigten Lösung die einfache Beziehung

$$K_L = c_{A^{\nu+}} \cdot c_{B^{\nu-}}.$$

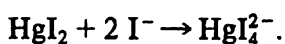
Das Produkt der Ionenkonzentrationen eines Elektrolyten in seiner gesättigten Lösung ist für eine gegebene Temperatur eine Konstante, die man als *Löslichkeitsprodukt* K_L bezeichnet. Ihr Zahlenwert ist wie bei jeder Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur abhängig. Der negative dekadische Logarithmus des Löslichkeitsproduktes K_L wird Löslichkeitsexponent pK_L genannt: $pK_L = -\lg K_L$.

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes lassen sich die Fällungs- und Lösungsbedingungen für Elektrolyte quantitativ beschreiben. Eine Elektrolytlösung ist gesättigt, wenn das Produkt der Ionenkonzentrationen dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Wird es überschritten, so beginnt sich die feste Phase des Elektrolyten als Bodenkörper (Niederschlag) abzuscheiden. Umgekehrt geht vom Bodenkörper (dem reinen festen Elektrolyten) so viel in Lösung, bis K_L erreicht ist, unter Umständen bis zu seiner völligen Auflösung, wenn dessen Menge nicht ausreicht, um K_L zu erreichen.

Das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids AgCl beträgt bei 20 °C etwa $10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. Aus einer 10^{-2} M AgNO₃-Lösung würde bereits AgCl ausfallen, wenn nach Zusatz eines löslichen Chlorids die Cl⁻-Konzentration den Wert von $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ überschreitet.

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes kann man auch die Wirkung eines gleichionigen Zusatzes bei einer Fällungsreaktion verstehen. Um eine vorhandene Menge Ba²⁺-Ionen aus einer Lösung als BaSO₄ möglichst vollständig auszufällen, muß man eine möglichst hohe Konzentration an SO₄²⁻-Ionen wählen, also einen Überschuß an Fällungsmittel. Die Ba²⁺-Konzentration muß sich so weit verringern, daß der Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes wieder erreicht wird.

Das gilt aber nicht uneingeschränkt. Großer Überschuß des Fällungsmittels führt mitunter zum umgekehrten Effekt, zur Auflösung des Niederschlages oder zu einer unvollständigen Fällung. Die Ursache dafür ist für die meisten derartigen Fälle in der Bildung löslicher Komplexverbindungen zu sehen. So löst sich der schwerlösliche orangefarbene Niederschlag von HgI₂ leicht in einem I⁻-Überschuß auf:



Aber auch die Fällung von AgCl ist bei einem zu großen Cl⁻-Überschuß nicht vollständig. Durch die Bildung von [AgCl₂]⁻-Ionen verbleibt ein Teil der Ag⁺-Ionen in der Lösung. Zunächst ergibt sich also bei Zugabe eines kleinen Überschusses an Cl⁻-Ionen eine Verringerung der Ag⁺-Konzentration in der Lösung, dann aber eine Erhöhung bei einem großen Chloridüberschuß.

Werden in einer Lösung mehrere Ionenarten vereinigt, die schwerlösliche Verbindungen bilden können, dann scheiden sich zuerst die Niederschläge der Stoffe ab, die das kleinste Löslichkeitsprodukt besitzen. Auf diese Weise sind fraktionierte Fällungen möglich. Aus einer Lösung, die Cl⁻ und I⁻-Ionen enthält, wird bei Zugabe von Ag⁺-Ionen immer das AgI zuerst ausfallen und dann das AgCl, denn das Löslichkeitsprodukt des AgI von $10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ wird eher überschritten als das des AgCl von $10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

Man kann aus dem Löslichkeitsprodukt eines schwerlöslichen echten Elektrolyten B die Sättigungskonzentration c_B (*sa*) sowohl für die reine Lösung als auch für den Fall gleichioniger Zusätze berechnen (*sa* bedeutet gesättigt). Für eine reine Lösung von Silberchlorid ist

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-}, \quad \text{und mit}$$

$$K_L(\text{AgCl}) = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$\text{folgt } c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgCl}}(s\alpha) = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}.$$

Allgemein gilt für einen Elektrolyten des Typs AB:

$$c_{\text{AB}}(s\alpha) = \sqrt{K_L}.$$

Die Durchführung des Trennungsganges (\rightarrow Abschn. 9.3.) in der qualitativen Analyse und der Gravimetrie in der quantitativen Analyse beruht auf der Ausnutzung von Löslichkeitsgleichgewichten.

Analog zu dem beim MWG Gesagten zeigen nur die thermodynamische Dissoziationskonstante K_c^\dagger und die ebenfalls aus den Aktivitäten der Ionen gebildete Löslichkeitskonstante K_L^\dagger strenge Konstanz. Die konventionellen Größen K_c und K_L (Löslichkeitsprodukt) sind um so brauchbarer, je schwerer löslich ein Salz ist und je weniger andere starke Elektrolyte die Lösung enthält (interionische Wechselwirkung).

2.5. Säure-Base-Gleichgewichte

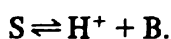
Reaktionen in wäßriger Lösung sind in großer Zahl auf die Übertragung von Protonen von einem Reaktionspartner zum anderen zurückzuführen. Die dabei sich einstellenden Gleichgewichtszustände sind auf der Grundlage der Brönsted'schen Säure-Base-Definition *Säure-Base-Gleichgewichte* (\rightarrow LB 5, Abschn. 5:).

Nach Brönsted sind *Säuren* Moleküle oder Ionen, die Protonen abgeben können, also *Protonendonatoren*.

Basen dagegen sind *Protonenakzeptoren*, sie können Protonen aufnehmen.

Auf dieser Grundlage kann man einerseits zwischen Neutralsäuren (HNO_3), Kationsäuren (NH_4^+) und Anionsäuren (HSO_4^-) unterscheiden und andererseits zwischen Neutralbasen (NH_3), Kationbasen ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$) und Anionbasen (HCO_3^-).

Jede Abgabe von Protonen ist mit der Bildung einer *korrespondierenden Base* und jede Aufnahme von Protonen mit der Bildung einer *korrespondierenden Säure* verbunden. Man spricht im Sinne von Brönsted von einem *korrespondierenden Säure-Base-Paar* und kann diesen Sachverhalt in allgemeiner Weise formulieren:

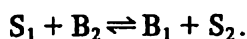


Praktische Beispiele für derartige Säure-Base-Paare sind:

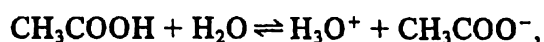
Säure		Base
H_2SO_4	\rightleftharpoons	$\text{HSO}_4^- + \text{H}^+$
HCN	\rightleftharpoons	$\text{CN}^- + \text{H}^+$
NH_4^+	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3 + \text{H}^+$
H_3O^+	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
H_2O	\rightleftharpoons	$\text{OH}^- + \text{H}^+$
H_3PO_4	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$
H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	\rightleftharpoons	$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}^+$

Freie Protonen können in kondensierten Phasen nicht existieren. Sie werden z. B. von einem Lösungsmittelmolekül gebunden. Protonen liegen in Wasser als H_3O^+ -Ionen (*Hydroniumionen*) vor. Die Bildung des Hydroniumions ist ein stark exothermer Vorgang. Diese Energie ist der entscheidende Energiebeitrag zur Bindungsspaltung in der *Brønsted*-Säure.

Eine Säure kann nur dann ein Proton abgeben, wenn eine Base zugegen ist, die dieses Proton aufnimmt. Ebenso wirkt eine Base nur dann als Protonenakzeptor, wenn eine Säure zugegen ist. Bei Protonenübertragungsreaktionen sind also stets zwei korrespondierende Säure-Base-Paare gekoppelt. Derartige Reaktionen heißen *protolytische* Reaktionen (*Prototropie*). Da die Aufnahme und Abgabe von Protonen reversibel ist, stellt sich ein *Protolysegleichgewicht* ein,

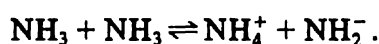


Die für diese Reaktion notwendige Base B_2 kann das Lösungsmittel selbst sein. So ist die elektrolitische Dissoziation einer Säure (potentieller Elektrolyt) in Wasser durch das protolytische Gleichgewicht zu beschreiben:



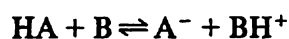
Stoffe, die sowohl Protonendonatoren als auch Protonenakzeptoren sein können, bezeichnet man als *Ampholyte*. Welche Funktion sie im konkreten Fall übernehmen, ist von der relativen Säure- bzw. Basestärke des Reaktionspartners abhängig. Beispiele für Ampholyte sind die Lösungsmittel H_2O , NH_3 und wasserfreie Essigsäure sowie Ionen des Typs H_2PO_4^- , HCO_3^- .

Ampholyte besitzen die Fähigkeit zur *Autoprotolyse*, das heißt, sie übernehmen in einer protolytischen Reaktion zugleich die Funktion des Protonendonators und -akzeptors:



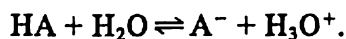
Leitfähigkeitsmessungen beweisen diese *Eigendissoziation*.

Auf der Grundlage des Protonenkonzepts von *Brønsted* können die Protonengleichgewichte quantitativ beschrieben werden. Die Lage des Protolysegleichgewichts

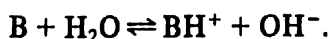


beschreibt das Ausmaß der Protonenübertragung von der *Brønsted*-Säure HA auf die Base B. In welchem Maße diese Übertragung erfolgt, hängt von den konstitutionell bedingten Protonendonatoreigenschaften der Säure und von den Protonenakzeptoreigenschaften der Base ab.

Eine absolute Säurestärke ist also nicht anzugeben, sondern immer nur die relative gegenüber einer definierten Base. Als *Bezugsbase* für wäßrige Lösungen dient das *Wasser*. Die Stärke einer Säure ergibt sich also aus der Gleichgewichtslage ihrer protolytischen Reaktion mit H_2O als Base:



Ebenso ist die Stärke der Basen in wäßriger Lösung auf die Reaktion mit der Säure H_2O bezogen:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Gleichgewichte führt zur Charakterisierung der Stärke einer Säure und Base durch die *Säurekonstante* K_S und die *Basekonstante* K_B :

$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}, \quad K_B = \frac{c_{\text{BH}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}}.$$

Dabei ist die Konzentration des Wassers C_{H_2O} bereits in die Konstanten einbezogen worden, denn bei allen Reaktionen in verdünnten Lösungen ist sie so groß, daß man sie als konstant bleibend ansehen kann.

Anstelle der Säure- und Basekonstanten werden auch ihre negativen dekadischen Logarithmen verwendet:

$$pK_S = -\lg K_S \quad \text{und} \quad pK_B = -\lg K_B.$$

Bei K_S - bzw. K_B -Werten >1 spricht man von starken Säuren und Basen, Werte $<10^{-10}$ sind für sehr schwache Säuren und Basen charakteristisch.

Mehrwertige Säuren und Basen geben Protonen in einzelnen Protolysestufen ab oder nehmen Protonen in solchen Stufen auf, wobei jeder Protolysestufe ein K_S - bzw. K_B -Wert zugeordnet werden kann (z. B. H_3PO_4 , CO_3^{2-}).

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die *Autoprotolyse des Wassers* führt zum *Ionenprodukt des Wassers*:

$$c_{H_3O^+} c_{OH^-} = K_W.$$

Die gegenüber der $c_{H_3O^+}$ - und c_{OH^-} -Konzentration sehr große und damit praktisch gleichbleibende Konzentration des Wassers c_{H_2O} ist wieder in die Gleichgewichtskonstante einbezogen. K_W ist wie K_S und K_B temperaturabhängig. Bei $10^\circ C$ hat K_W einen Wert von $0,36 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, bei $22^\circ C$ von $1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ ($pK_W = 14,00$), bei $100^\circ C$ von $74 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

Mit Hilfe des Ionenprodukts des Wassers kann man für verdünnte wäßrige Lösungen bei Kenntnis der Konzentration einer der beiden Ionenarten H_3O^+ oder OH^- die der anderen berechnen. Für neutrale Lösungen gilt $c_{H_3O^+} = c_{OH^-}$, in saurer Lösung ist $c_{H_3O^+} > c_{OH^-}$, und in basischer Lösung ist $c_{OH^-} > c_{H_3O^+}$.

Unter Benutzung des *pH-Wertes* (Protonenaktivitätsexponent), der als negativer dekadischer Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration (-aktivität) definiert ist,

$$pH = -\lg c_{H_3O^+},$$

wird der saure bzw. basische Charakter wäßriger Lösungen durch folgende Bedingungen (für $22^\circ C$) festgelegt:

$$\text{saure Lösungen} \quad c_{H_3O^+} > 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}, \quad pH < 7,$$

$$\text{neutrale Lösungen} \quad c_{H_3O^+} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}, \quad pH = 7,$$

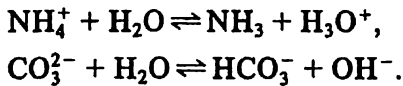
$$\text{basische Lösungen} \quad c_{H_3O^+} < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}, \quad pH > 7.$$

Nur sehr starke Säuren (Basen) protolysieren in verdünnten wäßrigen Lösungen vollständig. Nimmt die Säurestärke (Basestärke) ab, liegen in der Lösung in zunehmendem Maße auch unveränderte Teilchen der Säure HA bzw. der Base B im Gleichgewicht vor. Das Ausmaß ihrer protolytischen Reaktion wird durch den *Protolysegrad* α charakterisiert (in der Literatur wird dafür noch häufig der Ausdruck *Dissoziationsgrad* benutzt). Der Protolysegrad α ist das Verhältnis der Konzentration der protolysierten Teilchen zur anfänglichen Gesamtkonzentration an Säure oder Base. Für eine Säure geringer Säurestärke ist

$$\alpha = \frac{c_0 - c_{AH}}{c_0} = \frac{c_{A^-}}{c_0}.$$

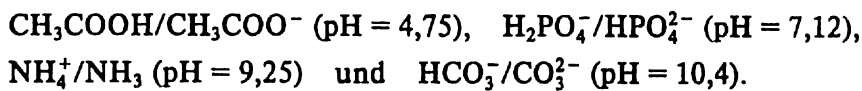
Mit c_0 wird (wie allgemein üblich) die Ausgangskonzentration der Säure HA bezeichnet, c_{HA} ist die Konzentration der nichtprotolysierten Säureteilchen und c_{A^-} die der entstandenen korrespondierenden Base A^- ($c_0 = c_{HA} + c_{A^-}$).

Für den Protolysegrad von schwachen Basen gilt Analoges. Auf dieser Grundlage ist auch zu verstehen, daß zahlreiche wäßrige Salzlösungen nicht neutral reagieren. Die protolytische Reaktion vieler Kationen (d. h. mehr oder weniger starker Kationsäuren) und Anionen (d. h. mehr oder weniger starker Anionbasen) mit Wasser wird noch vielfach als *Hydrolyse* bezeichnet. So reagiert eine wäßrige Ammoniumchloridlösung sauer und eine Natriumcarbonatlösung in Wasser basisch:



Wäßrige Lösungen, die schwache Säuren (Basen) und ihre korrespondierenden Basen (Säuren) enthalten, besitzen die Eigenschaft, bei Zugabe begrenzter Mengen starker Säuren oder Basen sowie beim Verdünnen ihren pH-Wert weitgehend konstant zu halten. Solche Lösungen bezeichnet man als *Pufferlösungen* (→ LB 5, Abschn. 5.4.3.).

Am wirkungsvollsten sind Pufferlösungen, die die schwache Säure (Base) und ihre korrespondierende Anionbase (Kationsäure) in äquimolaren Mengen enthalten. Beispiele für Puffersysteme sind:



Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung kann mit Hilfe von Säure-Base-Indikatoren bestimmt werden. Solche *pH-Indikatoren* (→ AB 0, Abschn. 7.3.4.; LB 5, Abschn. 5.4.1.) sind schwach saure oder schwach basische Farbstoffe, deren korrespondierende Base oder Säure eine andere Farbe besitzt als der unveränderte Farbstoff. Es gibt ein- oder zweifarbige Indikatoren, je nachdem, ob nur ein Bestandteil oder beide Bestandteile des korrespondierenden Indikator-Säure-Base-Paares im Bereich des sichtbaren Lichtes absorbieren.

Jeder pH-Indikator hat ein *Umschlagsintervall*, das bis zu 2 pH-Einheiten beträgt. Zur Verkleinerung des Umschlagsintervalls und zur besseren visuellen Erkennung des Umschlages werden Mischindikatoren eingesetzt.

Die pH-Indikatoren werden allgemein in Form sehr verdünnter wäßriger (oder alkoholischer) Lösungen oder auch als Indikatorpapiere eingesetzt.

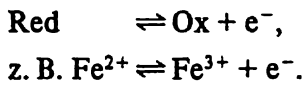
Sehr genaue pH-Bestimmungen werden mit der potentiometrischen Methode durchgeführt (→ AB 0, Abschn. 11.; LB 5, Abschn. 3.6.). Die Verwendung der molaren Konzentration zur Beschreibung der Protonengleichgewichte ist nur für sehr verdünnte Lösungen gerechtfertigt. Im allgemeinen Fall müssen die Aktivitäten benutzt werden.

2.6. Redoxgleichgewichte

Grundprinzip einer großen Anzahl chemischer Reaktionen ist ein *Elektronenaustausch*. Solche Reaktionen heißen Reduktions-Oxydations-Reaktionen (Redoxreaktionen), sie werden quantitativ durch Redoxgleichgewichte beschrieben.

Die Elektronenabgabe wird als *Oxydation* bezeichnet und ist mit einer Zunahme der Oxydationszahl verbunden (→ Abschn. 4.2.1.), die Elektronenaufnahme wird als *Reduktion* bezeichnet und drückt sich in der Verringerung der Oxydationszahl aus.

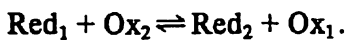
Jede Abgabe von Elektronen durch ein *Reduktionsmittel* ist mit der Bildung eines korrespondierenden *Oxydationsmittels* gekoppelt. Bei der Reduktion nimmt ein Oxydationsmittel Elektronen auf und geht in das korrespondierende Reduktionsmittel über:



Es existieren also korrespondierende Redoxpaare als Teilsysteme einer Reduktions-Oxydations-Reaktion, ähnlich den korrespondierenden Säure-Base-Paaren in protolytischen Gleichgewichten.

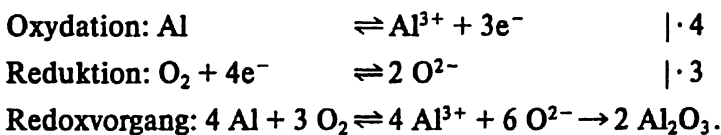
Auch Elektronen sind in wäßriger Lösung in Analogie zu den Protonen nicht beständig. Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme sind deshalb gekoppelt. Zum Ablauf einer Oxydation muß ein Stoff anwesend sein, der als Elektronenakzeptor wirkt. Diese Funktion übernimmt das Oxydationsmittel. Oxydationsmittel sind *Elektronenakzeptoren*. Sie werden selbst reduziert (z. B. $\text{O}_2 + 4e^{-} \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$; $\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^{-}$). Reduktionsmittel sind *Elektronendonatoren*, die selbst oxidiert werden (z. B. $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$; $2 \text{I}^{-} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e^{-}$).

Jede Redoxreaktion läßt sich also aus zwei korrespondierenden Redoxpaaren zusammensetzen,

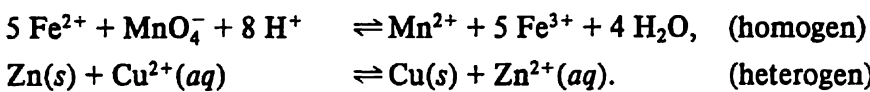


Dabei ist zu beachten, daß durch die Wahl passender Zahlenfaktoren die Zahl der abgegebenen gleich der Zahl der aufgenommenen Elektronen ist.

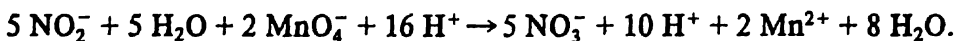
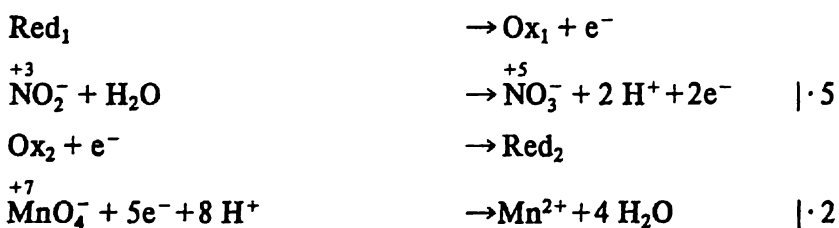
Der Redoxvorgang für die Verbrennung von Aluminium mit Sauerstoff ergibt sich also aus



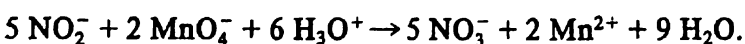
Redoxreaktionen können sowohl in homogener als auch in heterogener Phase ablaufen:



Ein Beispiel für die Aufstellung einer vollständigen Redoxgleichung ist die Oxydation von Nitriten durch Permanganationen zu Nitraten in saurer Lösung (mit Angabe der Oxydationszahlen für N und Mn):



Mit Hydroniumionen anstelle von Protonen erhält man:



Eine vollständige Redoxgleichung erhält man also durch Addition getrennter Teilgleichungen für den Oxydations- und Reduktionsvorgang.

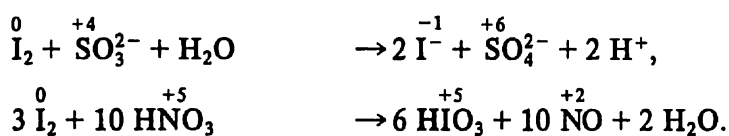
Die Teilgleichungen werden mit geeigneten Zahlenfaktoren multipliziert, damit die Zahl der vom Reduktionsmittel abgegebenen Elektronen gleich der Zahl der vom Oxydationsmittel aufgenommenen Elektronen ist.

Gleichzeitig ist dabei zu beachten, daß O^{2-} -Ionen in wäßriger Lösung nicht frei existieren. Werden bei der stofflichen Bilanz der Teilgleichungen O^{2-} -Ionen benötigt oder bleiben sie auf einer Seite übrig, so ist das durch die Addition einer entsprechenden Anzahl von H_2O -Molekülen oder H^+ -Ionen (H_3O^+ -Ionen) auszugleichen. Im ersten Fall erscheinen auf der anderen Seite der Gleichung Protonen, im zweiten Fall Wassermoleküle.

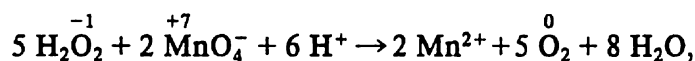
Für die Teilgleichungen (die abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen werden mitgezählt) und die Gesamtgleichung müssen die Summe der Ionenladungen sowie die Anzahl und Art der Atome auf beiden Seiten gleich sein. Über den tatsächlichen Ablauf, den Mechanismus solcher Reaktionen, sagen derartige Ionengleichungen nichts aus.

Es gibt eine ganze Reihe von Verbindungen und Elementen, die sowohl Elektronen abgeben als auch aufnehmen können. In Analogie zu den Ampholyten bei Säure-Base-Reaktionen werden sie *redoxamphotere* Stoffe genannt.

So kann Iod (I_2) gegenüber Sulfitionen (SO_3^{2-}) als Elektronenakzeptor wirken und gegenüber Salpetersäure (HNO_3) als Elektronendonator:



Gleiches gilt für das Wasserstoffperoxid (H_2O_2):



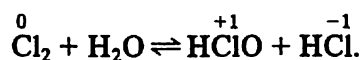
(Wirkung als Reduktionsmittel)



(Wirkung als Oxydationsmittel)

Ein redoxamphoterer Stoff wirkt als Oxydationsmittel, wenn sein Reaktionspartner unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein stärkeres Reduktionsmittel ist. Er wirkt aber als Reduktionsmittel, wenn sein Partner ein stärkeres Oxydationsmittel ist.

Einige redoxamphotere Verbindungen sind unter bestimmten Bedingungen instabil und streben danach, stabilere Verbindungen zu bilden, indem Elektronenübergänge zwischen ihren eigenen Molekülen, Ionen oder Atomen stattfinden. Solche Redoxreaktionen heißen *Redoxdisproportionierungen*. In ihrem Verlauf geht ein Element aus einem Zustand, der durch eine mittlere Oxydationszahl gekennzeichnet ist, in Zustände höherer und niedrigerer Oxydationszahl über, z.B.:



Aufgaben

- 2.1. Der Dampfdruck des Wassers bei 25 °C beträgt 3,17 kPa. Berechnen Sie die Dampfdruckerniedrigung Δp für eine Lösung, die in 100 g Wasser a) 2 g Saccharose (Rohrzucker, Rübenzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$) und b) 2 g Glucose (Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$) enthält!
- 2.2. Berechnen Sie die Siedetemperatur und die Gefriertemperatur der in Aufgabe 2.1 beschriebenen Lösungen ($k_e = 0,515 \text{ K kg mol}^{-1}$, $k_k = 1,853 \text{ K kg mol}^{-1}$ für Wasser)!
- 2.3. Eine wäßrige Traubenzuckerlösung enthält 2 g Traubenzucker in 50 ml Lösung. Berechnen Sie den osmotischen Druck der Lösung bei 25 °C!

- 2.4. In 270 g Wasser werden 9 g Harnstoff gelöst. Berechnen Sie a) den Dampfdruck der Lösung bei 30 °C (der Dampfdruck des reinen Wassers bei 30 °C beträgt 4,24 kPa), b) die Siedetemperatur und c) die Gefriertemperatur!
- 2.5. Berechnen Sie aus der gemessenen Gefriertemperaturerniedrigung $\Delta T_F = 0,618$ K einer Lösung von 0,155 g Naphthalen in 10 g Benzen die kryoskopische Konstante des Benzens!
- 2.6. Die Elementaranalyse einer nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Verbindung ergab einen Gehalt an Wasserstoff von 5,66 Masse-%. Eine Lösung von 1 g dieses Kohlenwasserstoffes in 50 g Benzen siedete 0,285 K höher als das reine Benzen, und die Gefriertemperaturerniedrigung betrug 0,574 K. Berechnen Sie aus den experimentellen Ergebnissen die Molekülmasse des Kohlenwasserstoffes und geben Sie seine Bruttoformel an ($k_e = 2,57$ K kg mol⁻¹, $k_x = 5,10$ K kg mol⁻¹)!
- 2.7. Wieviel Gramm a) Ethylenglycol bzw. b) Glycerol müssen pro Kilogramm Wasser zugesetzt werden, damit es beim Abkühlen bis -10 °C nicht gefriert?
- 2.8. Eine Lösung von 0,1 g HF in 50 g Wasser gefriert bei -0,198 °C. Berechnen Sie die Molmasse für HF! Diskutieren Sie das Ergebnis unter dem Gesichtspunkt der kolligativen Eigenschaften von Elektrolytlösungen! Geben Sie den Dissoziationsgrad in Prozent an!
- 2.9. Formulieren Sie für die folgenden Reaktionen in wässriger Lösung die Ionengleichungen: Al + NaOH, Fe + HCl, KCl + HClO₄, NH₄Cl + NaOH, BaCl₂ + K₂Cr₂O₇, ZnCl₂ + (NH₄)₂S, FeCl₃ + NH₃-Lösung, Pb(NO₃)₂ + K₂SO₄, AgNO₃ + NaI!
- 2.10. Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die exotherme Gasreaktion von SO₂ mit O₂ zu SO₃! Diskutieren Sie die Faktoren, die die SO₃-Bildung begünstigen!
- 2.11. Ein Mol Wasserstoff und ein Mol Iod werden in einem Kolben, dessen Volumen 1 l beträgt, auf a) 360 °C ($K_c = 66,5$) und auf b) 440 °C ($K_c = 50,7$) erhitzt. Berechnen Sie für beide Temperaturen die Gleichgewichtskonzentration der im Gleichgewicht befindlichen Stoffe!
- 2.12. Die Gleichgewichtskonstante für die Esterbildung aus Essigsäure und Ethanol beträgt bei 25 °C $K_c = 4$. Welche Mengen aller im Gleichgewicht vorhandenen Stoffe liegen vor, wenn 1 mol Essigsäure a) mit 1 mol Ethanol und b) mit 3 mol Ethanol umgesetzt wird?
- 2.13. Berechnen Sie die Sättigungskonzentration von CaCO₃ ($K_L = 1 \cdot 10^{-8}$), SrCO₃ ($K_L = 1,6 \cdot 10^{-9}$) und BaCO₃ ($K_L = 7 \cdot 10^{-9}$) in Wasser! Geben Sie die Konzentration der gesättigten Lösungen auch in g l⁻¹ an!
- 2.14. Eine gesättigte Lösung von CaSO₄ in Wasser enthält bei 25 °C 1,063 g l⁻¹ CaSO₄. Berechnen Sie a) das Löslichkeitsprodukt von CaSO₄ und b) die Sättigungskonzentration von CaSO₄ in 0,1 molarer Na₂SO₄-Lösung! Geben Sie die Konzentration auch in g l⁻¹ an!
- 2.15. Berechnen Sie die Sättigungskonzentration von PbSO₄ ($K_L = 2 \cdot 10^{-8}$) in a) Wasser, b) 5 · 10⁻³ molarer Pb(NO₃)₂-Lösung und c) 0,05 molarer Na₂SO₄-Lösung! Geben Sie die Konzentration auch in g l⁻¹ an!
- 2.16. 100 ml einer wässrigen Lösung enthalten 1,641 g Ca(NO₃)₂, 2,116 g Sr(NO₃)₂ und 2,613 g Ba(NO₃)₂. Dazu wird langsam eine Na₂SO₄-Lösung gegeben (ohne Berücksichtigung der Volumenänderung). Welches Erdalkalisulfat ($K_L = 6,1 \cdot 10^{-5}$ für CaSO₄, $3,8 \cdot 10^{-7}$ für SrSO₄ und $1 \cdot 10^{-10}$ für BaSO₄) beginnt bei welcher Sulfationenkonzentration zuerst auszufallen? Wie groß ist die Konzentration der Strontium- und Bariumionen, wenn sich CaSO₄ abzuscheiden beginnt?
- 2.17. In welcher der gesättigten wässrigen Lösungen ist die Ag⁺-Ionenkonzentration größer, in der von AgCl ($K_L = 1,6 \cdot 10^{-10}$) oder von Ag₂CrO₄ ($K_L = 2 \cdot 10^{-12}$)? Berechnen Sie die Ag⁺-Ionenkonzentration!
- 2.18. Wie groß ist die Konzentration an Mg²⁺-Ionen in einer bei 25 °C gesättigten wässrigen Lösung von Mg(OH)₂ ($K_1 = 1,2 \cdot 10^{-11}$)?

- 2.19. Eine bei 25 °C gesättigte Lösung von PbCl_2 in Wasser enthält 0,475 g PbCl_2 in 100 ml Lösung. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für PbCl_2 !
- 2.20. Ordnen Sie die folgenden Säuren anhand ihrer $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte (Zahlen in Klammern) nach abnehmender Säurestärke: HClO_2 (2), HCl (-6), HClO_3 (0), HClO (7,25), HClO_4 (-9), HF (3,14), HCN (9,40), H_2S (6,92), NH_4^+ (9,25), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (2,22), CH_3COOH (4,75), HSO_4^- (1,92), HNO_3 (-1,32), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (4,85), HS^- (12,9)!
- 2.21. Ordnen Sie die folgenden Basen anhand ihrer $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte (Zahlen in Klammern) nach abnehmender Basenstärke: NO_3^- (15,32), S^{2-} (1,1), CH_3COO^- (9,25), CO_3^{2-} (3,6), SO_4^{2-} (12,08), CN^- (4,60), NH_3 (4,75), OH^- (-1,74), F^- (10,86), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2,43), NH_2OH (7,97), HS^- (7,08)!
- 2.22. Welche Reaktion (sauer, neutral, basisch) erwarten Sie für die Lösungen folgender Salze in Wasser: NaCl , KHSO_4 , Na_2S , NaCH_3COO , Na_2CO_3 , MgCl_2 , NH_4Cl , AlCl_3 , NaClO_4 , KCN , NaHCO_3 , FeCl_3 , Na_2SO_4 ? Formulieren Sie die Ionengleichungen für die Protolysereaktionen!
- 2.23. Berechnen Sie die pH-Werte folgender Lösungen: 0,2 M HCl , 0,05 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 0,1 M H_2SO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ M NaOH !
- 2.24. Welchen pH-Wert hat eine Lösung, deren Hydroniumionenkonzentration a) $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und b) $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ beträgt?
- 2.25. Wie groß ist die Hydroniumionenkonzentration in einer Lösung, wenn der pH-Wert 9,5 beträgt?
- 2.26. Ermitteln Sie für die folgenden Redoxreaktionen die Reaktionsgleichungen in Form von Ionengleichungen durch Addition getrennter Teilgleichungen für den Oxydations- und Reduktionsvorgang:
1. Cu mit konzentrierter H_2SO_4 zu Cu^{2+} und SO_2 ,
 2. Zn mit konzentrierter H_2SO_4 zu Zn^{2+} und S bzw. H_2S ,
 3. Zn mit verdünnter HNO_3 zu Zn^{2+} und H_2 , mit halbkonzentrierter HNO_3 zu Zn^{2+} und NO sowie mit konzentrierter HNO_3 zu Zn^{2+} und NO_2 ,
 4. MnO_4^- mit Fe^{2+} in verdünnter H_2SO_4 zu Mn^{2+} und Fe^{3+} ,
 5. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mit H_2S in verdünnter H_2SO_4 zu Cr^{3+} und S ,
 6. MnO_4^- mit konzentrierter HCl zu Mn^{2+} und Cl_2 ,
 7. Mn^{2+} mit PbO_2 in salpetersaurer Lösung zu MnO_4^- und Pb^{2+} ,
 8. MnO_4^- mit Mn^{2+} in alkalischer Lösung zu MnO_2 ,
 9. H_2O_2 mit I^- in saurer Lösung zu I_2 und H_2O ,
 10. H_2O_2 mit MnO_4^- in saurer Lösung zu Mn^{2+} und O_2 ,
 11. Br_2 in alkalischer Lösung zu Br^- und BrO_3^- ,
 12. I^- mit IO_3^- in saurer Lösung zu I_2 .

B Struktur und Eigenschaften der chemischen Stoffe

3. Struktur und Eigenschaften der Atome

Die heutigen Vorstellungen über die Zusammensetzung und die Struktur der Stoffe sind aus der klassischen Atomtheorie hervorgegangen, deren Grundlage die empirisch ermittelten Gesetze der chemischen Umwandlungen bildeten. Das *Prinzip von der Erhaltung der Masse* wurde zuerst von *W. M. Lomonossow* (1748) erkannt und experimentell bestätigt. Die Auffindung des *Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen* durch *Dalton* (1804), wonach sich chemische Grundstoffe nur in ganz bestimmten Massenverhältnissen miteinander verbinden, und die Untersuchungen *Gay-Lussacs* über die Volumenverhältnisse bei Gasreaktionen führten zu der Erkenntnis, daß die Materie eine atomistische Struktur besitzt. Die kleinsten, mit chemischen Mitteln nicht mehr teilbaren Bausteine der Stoffe wurden daher als *Atome* bezeichnet.

Der endgültige Beweis über den atomistischen Aufbau der Materie wurde erst durch die atomphysikalischen Experimente unseres Jahrhunderts erbracht, wobei besonders die Sichtbarmachung der Bahnen radioaktiver Strahlen in der *Wilsonschen Nebelkammer* und die Beugungsuntersuchungen von Röntgenstrahlen an Kristallgittern zu nennen sind.

Streuexperimente mit α -Teilchen (zweifach positiv geladenen Heliumkernen) an dünnen Metallfolien ergaben, daß das Atom näherungsweise als eine Kugel mit einem Radius von der Größenordnung 10^{-10} m aufgefaßt werden kann und aus dem *Atomkern* und der *Atomhülle* besteht. Der Atomkern enthält nahezu die gesamte Masse des Atoms und ist mit einem Radius von etwa 10^{-14} m um Größenordnungen kleiner als der Atomradius. Stellt man sich ein Atom stark vergrößert als eine Kugel mit dem Radius 10 m vor, so würde der Atomkern vergleichsweise den Raum einer Kugel mit dem Radius 1 mm einnehmen.

Alle Atome sind aus den drei fundamentalen Teilchen *Proton*, *Neutron* und *Elektron* aufgebaut (\rightarrow Tab. 3.1). Das Proton und das Neutron besitzen etwa die gleiche Masse wie das Wasserstoffatom und bilden die Kernbausteine. Die Masse des Elektrons ist wesentlich kleiner und beträgt etwa $1/1836$ der Masse des Protons. Die Elektronen bilden die Atomhülle, die damit nahezu masselos ist.

Tabelle 3.1. Bausteine der Atome

Atom- baustein	Symbol	Ort	Relative Isotopenmasse	Ruhemasse in kg	Ladungszahl
Proton	p	Kern	1,007 276	$1,672 \cdot 10^{-27}$	+1
Neutron	n	Kern	1,008 665	$1,674 \cdot 10^{-27}$	0
Elektron	e	Hülle	0,000 549	$9,109 \cdot 10^{-31}$	-1

Während das Neutron elektrisch neutral ist, besitzt das Proton eine positive und das Elektron eine negative Ladung von $1,602 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb), die kleinste bekannte Ladung. Atome sind

elektrisch neutral, so daß die positive Kernladung durch die negative Ladung der Elektronen in der Atomhülle kompensiert wird. Die Zahl der Protonen ist daher gleich der Elektronenzahl des Atoms.

Die meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atome werden durch die Zahl der Protonen bestimmt, die auch als *Ordnungszahl* oder *Kernladungszahl* Z bezeichnet wird. Die *Massenzahl* A eines Atoms ergibt sich als Summe der Zahl der Protonen und Neutronen. Mit Ausnahme des Wasserstoffatoms ist die Zahl der in einem Atomkern enthaltenen Neutronen gleich bzw. größer als die Anzahl seiner Protonen. Die Kernbausteine werden durch Wechselwirkungskräfte besonderer Art zusammengehalten, die gegenwärtig noch nicht durch eine geschlossene Theorie erklärt werden können.

3.1. Der Atomkern

Isotope, Isobare, Isotone. Atomsorten (Nuklide) sind durch ihren Kernenergiezustand, ihre Ordnungszahl und ihre Massenzahl definiert. Die Bezeichnung der Nuklide erfolgt in der Weise, daß dem Elementsymbol links unten die Ordnungszahl Z und links oben die Massenzahl A vorangestellt werden. So schreibt man z. B. für das Sauerstoffnuklid der Massenzahl 16 $^{16}_8\text{O}$. Massenspektrographische Untersuchungen ergaben, daß für einige Elemente Atomsorten mit unterschiedlicher Masse existieren. Da diese Nuklide chemisch gleiche Eigenschaften besitzen, die durch die Ordnungszahl bestimmt sind, ist die Massendifferenz auf eine unterschiedliche Neutronenzahl zurückzuführen. Diese Erscheinung wird nach *Soddy* als *Isotopie* bezeichnet, und Atomarten der gleichen Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Neutronenzahl heißen *Isotope*.

Die meisten Elemente liegen auf der Erde als Isotopengemische mit einer nahezu konstanten prozentualen *Häufigkeitsverteilung* vor. Daher ist die relative Atommasse dieser Elemente keine Atomkonstante, sondern stellt als mittlere relative Atommasse des Isotopengemisches eine charakteristische Größe der Elemente dar.

Isobare sind Nuklide gleicher Massenzahl, aber unterschiedlicher Ordnungszahl und demzufolge Atomarten verschiedener Elemente.

Nuklide gleicher Neutronenzahl und unterschiedlicher Ordnungszahl werden *Isotone* genannt.

Kernbindungsenergie und Massendefekt. Da die Atomkerne sich als sehr stabile Gebilde erwiesen haben, müssen die Kernbausteine (*Nukleonen*) durch starke Kräfte zusammengehalten werden. Einen Hinweis über die wirkenden Kernkräfte lieferte die Entdeckung, daß die Atommasse der Nuklide stets kleiner als die Summe der Massen ihrer Bausteine ist. Diese Feststellung wird als *Massendefekt* bezeichnet, der mit Hilfe der *Einsteinschen Beziehung* zwischen Energie und Masse erklärt werden kann, wonach jede Änderung der Energie ΔE eines Systems mit einer Massenänderung Δm verbunden ist:

$$\Delta E = c^2 \Delta m. \quad (3.1.1)$$

Als Proportionalitätsfaktor tritt das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c auf.

Unter Verwendung der *atomaren Masseneinheit* $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg (\rightarrow LB 1, Atommasse) errechnet sich der Massendefekt eines Kerns der Ordnungszahl Z und der Massenzahl A aus der Differenz der relativen Atommasse der Nukleonen und des Kerns nach der Beziehung

$$\Delta m = [ZA_r(\text{p}) + (A - Z) A_r(\text{n}) - A_r(\text{k})] m_u. \quad (3.1.2)$$

Die relative Kernmasse $A_r(\text{k})$ erhält man aus der relativen Atommasse $A_r(\text{x})$ abzüglich der relativen Masse der Elektronen:

$$A_r(k) = A_r(x) - ZA_r(e). \quad (3.1.3)$$

Die Zahlenwerte für $A_r(p)$, $A_r(n)$ und $A_r(e)$ sind in Tabelle 3.1 angegeben. Durch Einsetzen des Wertes für den Massendefekt Δm in Gl. (3.1.1) kann die Kernbindungsenergie des Nuklids berechnet werden. Es ist üblich, Energien des atomaren Bereichs in *Elektronenvolt* (eV) bzw. in *Megaelektronenvolt* ($\text{MeV} = 10^6 \text{ eV}$) anzugeben:

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}).$$

Die Umrechnung in andere Einheiten der Energie kann mit Hilfe der in Tabelle A 2 angegebenen Beziehungen erfolgen.

Eingehende Untersuchungen über die Stabilität der Atomkerne ergaben, daß die *mittlere Bindungsenergie je Nukleon* für alle Kerne nahezu gleich groß ist und etwa 8 MeV beträgt. Abweichungen treten nur bei sehr leichten und sehr schweren Kernen auf, die allgemein kleinere Bindungsenergie pro Nukleon aufweisen. Unter den leichten Kernen ist der Heliumkern ${}^4_2\text{He}$ mit einer Bindungsenergie von 28,31 MeV die stabilste Einheit. Kerne mit gerader Protonen- und Neutronenzahl, die auch als *gg-Kerne* bezeichnet werden, übertreffen hinsichtlich ihrer Stabilität und Häufigkeit alle übrigen. Hervorzuheben sind die nur aus ${}^4_2\text{He}$ -Einheiten aufgebauten Kerne ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{20}_{10}\text{Ne}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, die sich durch eine besonders hohe Stabilität auszeichnen. Etwa 80 % der Erdkruste sind aus den gg-Kernen ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{48}_{24}\text{Ti}$, ${}^{56}_{28}\text{Fe}$ aufgebaut.

Radioaktivität. Bei seinen Experimenten über Lumineszenzerscheinungen entdeckte *Becquerel*, daß einige Uranverbindungen Strahlen aussenden, die eine Schwärzung photographischer Platten verursachen und die Fähigkeit besitzen, Gase zu ionisieren. Genauere Untersuchungen dieser Strahlen durch das Forscherehepaar *M. Skłodowska-Curie* und *P. Curie* zeigten, daß die Strahlung durch den spontanen Zerfall instabiler Kerne hervorgerufen wird. Diese Eigenschaften der Kerne nannten sie *Radioaktivität*. Radioaktive Kerne können drei Strahlungsarten aussenden, die entsprechend ihrem Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern als α -, β - und γ -Strahlen bezeichnet werden.

α -Strahlen sind doppelt positiv geladene Heliumkerne, die mit Geschwindigkeiten bis zu 10 % der Lichtgeschwindigkeit aus radioaktiven Kernen emittiert werden.

β -Strahlen bestehen aus freien Elektronen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen.

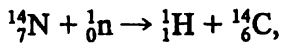
γ -Strahlen treten als Begleiterscheinung von α - und β -Strahlen auf. Während α - und β -Strahlen korpuskularen Charakter besitzen, handelt es sich bei den γ -Strahlen um eine kurzwellige elektromagnetische Strahlung.

Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls stellt für jeden instabilen Kern eine charakteristische Größe dar und ist von äußeren Bedingungen, wie Druck und Temperatur, unabhängig. Für den einzelnen Kern ist der Zeitpunkt des Zerfalls völlig unbestimmt, während die radioaktive Umwandlung einer größeren Kernmenge nach den statistischen Gesetzen der *Zerfallsgeschwindigkeit* erfolgt. Die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne eines bestimmten Nuklids (dN/dt) ist der Zahl der noch vorhandenen Kerne (N) direkt proportional:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N. \quad (3.1.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor λ wird als *Zerfallskonstante* bezeichnet und gibt den Bruchteil der in einer Sekunde zerfallenden Kernmenge des radioaktiven Stoffes an. Häufig wird anstelle der Zerfallskonstanten die sogenannte *Halbwertszeit* $t_{1/2}$ als charakteristische Größe für den radioaktiven Zerfall eines instabilen Nuklids verwendet. Sie gibt an, nach welcher Zeit die Hälfte der ursprünglich vorhandenen radioaktiven Kerne zerfallen ist. Die Halbwertszeiten der in der Natur vorkommenden radioaktiven Kerne liegen zwischen 10^{-7} Sekunden und 10^{10} Jahren.

Der radioaktive Zerfall des ^{14}C -Isotops kann zur Altersbestimmung historischer und prähistorischer Gegenstände benutzt werden. Die Halbwertszeit dieses Kohlenstoffisotops beträgt 5570 Jahre. Unter Einwirkung der kosmischen Strahlung wird Stickstoff nach der folgenden Kernreaktion in Kohlenstoff umgewandelt,



so daß sich im Laufe der Zeit eine Gleichgewichtskonzentration von $^{14}\text{CO}_2$ in der Atmosphäre eingestellt hat. Die Aufnahme des CO_2 bei der Assimilation durch die Pflanzen sowie die Pflanzenaufnahme der Tiere bewirken, daß auch im tierischen und pflanzlichen Organismus diese ^{14}C -Gleichgewichtskonzentration vorliegt. Sobald ein lebender Organismus stirbt, kann kein weiterer radioaktiver Kohlenstoff aufgenommen werden, und die ^{14}C -Konzentration verringert sich entsprechend dem radioaktiven Zerfallsgesetz. Bestimmt man in einem abgestorbenen Organismus, z. B. der Holzplanke eines alten Schiffes, die ^{14}C -Konzentration, so kann durch Rückrechnung ermittelt werden, zu welchem Zeitpunkt noch die volle ^{14}C -Aktivität vorhanden war, und somit das Alter des Gegenstandes recht genau festgelegt werden.

Kernfusion und Kernspaltung. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß für leichte und schwere Nuklide eine kleinere Kernbindungsenergie pro Nukleon gefunden wird als für Kerne mittlerer Massenzahl. Die Abhängigkeit der Kernbindungsenergie pro Nukleon von der Massenzahl A zeigt Bild 3.1.

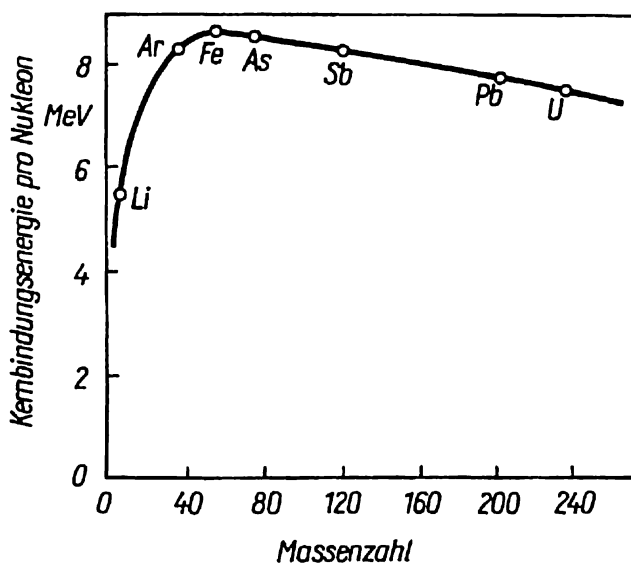
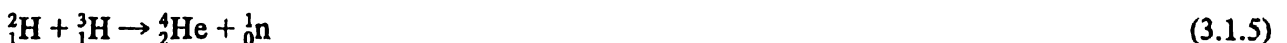


Bild 3.1. Kernbindungsenergie pro Nukleon

Daraus eröffnen sich zwei Möglichkeiten, durch Kernumwandlungsreaktionen Energie zu gewinnen. Sowohl die Vereinigung (*Kernfusion*) leichter Nuklide als auch die Spaltung schwerer Nuklide führen zu einem Massendefekt und damit zur Umwandlung von Masse in Energie. Um eine Kernfusion von Deuterium (^2_1H) und Tritium (^3_1H) zu Helium entsprechend der Reaktion



einzuweisen, sind mehrere Millionen Kelvin erforderlich. Die kontrollierte Beherrschung dieser hohen Temperaturen ist gegenwärtig noch nicht gegeben, so daß die Kernfusion bisher noch nicht technisch zur Energiegewinnung verwendet wird.

Die *Kernspaltung* des $^{235}_{92}\text{U}$ -Isotops durch Beschuß mit Neutronen geeigneter Energie wird bereits zur Energiegewinnung in Kernreaktoren ausgenutzt. Als Spaltprodukte entstehen Kerne mittlerer

Massenzahl und 2 bis 3 Neutronen. Eine mögliche Reaktion für die Spaltung des ${}^{235}_{92}\text{U}$ -Kerns ist z. B.



wonach Barium und Krypton als Spaltprodukte auftreten.

Beispiel 3.1: Nahezu alle Methoden zur Bestimmung des Kernradius r_k wiesen darauf hin, daß dieser proportional der dritten Wurzel aus der Massenzahl A ist. Nach den verschiedenen Verfahren wurde der Ausdruck

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

erhalten.

Unter Verwendung dieser Beziehung läßt sich zeigen, daß die Kerndichte ρ_k in erster Näherung als konstant angenommen werden kann. Mit der Kernmasse m_k und dem Kernvolumen v_k folgt für die Kerndichte

$$\rho_k = \frac{m_k}{v_k}.$$

Setzt man für $m_k = Am_u$, wobei m_u die atomare Masseneinheit ist, und für

$$v_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3$$

(Kugelvolumen), so folgt für die Kerndichte der Zahlenwert

$$\rho_k = \frac{3Am_u}{4\pi r_k^3} = \frac{3A \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g cm}^{-3}}{4\pi \cdot (1,3)^3 A \cdot 10^{-39}} = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ g cm}^{-3}.$$

Beispiel 3.2: Für das Heliumatom ${}^4_2\text{He}$ der relativen Atommasse $A_r(\text{He}) = 4,002\,604$ erhält man durch Einsetzen der Zahlenwerte in Gl. (3.1.2) und Gl. (3.1.3) den Massendefekt

$$\Delta m = (2 \cdot 1,007\,276 + 2 \cdot 1,008\,665 - 4,002\,60 + 2 \cdot 0,000\,549) \cdot m_u$$

$$\Delta m = 0,030\,376 m_u = 5,04 \cdot 10^{-29} \text{ kg}.$$

Setzt man diese Massenänderung in Gl. (3.1.1) ein und verwendet für die Lichtgeschwindigkeit den Wert $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, so resultiert für die Bindungsenergie des Heliumkerns

$$\Delta E = 4,536 \cdot 10^{-12} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 4,536 \cdot 10^{-12} \text{ J}.$$

Mit der Umrechnungsbeziehung $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ergibt sich für die Kernbindungsenergie

$$\Delta E = 2,831 \cdot 10^7 \text{ eV} = 28,31 \text{ MeV}.$$

Aufgaben

- 3.1. Berechnen Sie näherungsweise die Materiedichte im Kern eines Elements mit der spezifischen Masse 1 g cm^{-3} , indem Sie für den Kern- bzw. Atomradius den Wert $r_k = 10^{-14} \text{ m}$ bzw. $r_a = 10^{-10} \text{ m}$ verwenden!
- 3.2. Geben Sie die Isotope des Wasserstoffs in der im Abschnitt 3.1. eingeführten Symbolik an!
- 3.3. Berechnen Sie die relative Atommasse des Kaliums, wenn die relativen Häufigkeiten der Isotope ${}^{39}\text{K}$ 93,08 %, ${}^{40}\text{K}$ 0,011 9 % und ${}^{41}\text{K}$ 6,908 % betragen!

- 3.4. Welche Verfahren zur Isotopentrennung kennen Sie? Warum lassen sich allgemein Isotopengemische von Elementen mit kleiner Ordnungszahl leichter trennen als Gemische von Isotopen großer Ordnungszahl?
- 3.5. Geben Sie Isobare der Massenzahl 40 an!
- 3.6. Berechnen Sie die Kernbindungsenergie des ${}_{92}^{238}\text{U}$ -Kerns sowie die mittlere Bindungsenergie pro Nukleon in MeV!
- 3.7. Welcher Energiebetrag wird beim Zerfall eines Neutrons in ein Proton und ein Elektron frei?
- 3.8. Weisen Sie numerisch nach, daß die bei chemischen Reaktionen umgesetzten Energiebeträge von etwa 100 kJ mol^{-1} keine meßbaren Massenänderungen bewirken!
- 3.9. Begründen Sie anhand der mittleren Bindungsenergie pro Nukleon und der relativen Isotopenmasse des Protons und des Neutrons die annähernde Ganzzahligkeit der relativen Isotopenmassen der Nuklide!
- 3.10. Stellen Sie das Verhalten der α -, β - und γ -Strahlen im elektrischen Feld schematisch dar!
- 3.11. Wie kann die Emission von Elektronen aus radioaktiven Kernen erklärt werden?
- 3.12. ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ ist ein α -Strahler, ${}_{91}^{234}\text{Pa}$ zerfällt unter Aussendung von β -Strahlen. Formulieren Sie die Kernumwandlungsreaktionen!
- 3.13. Geben Sie in Form einer allgemeinen Gleichung an, wie sich Massenzahl und Kernladungszahl eines radioaktiven Kerns ${}^A_Z\text{X}$
 - a) bei α -Zerfall, b) bei β -Zerfall ändern!
- 3.14. Berechnen Sie durch Integration von Gl. (3.1.4) das Zerfallsgesetz!
- 3.15. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Halbwertszeit $t_{1/2}$ und der Zerfallskonstanten λ ?
- 3.16. Zeichnen Sie in ein (N, t) -Diagramm die Zerfallskurve für Radium ein! (Zerfallskonstante $\lambda = 1,36 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$)
- 3.17. Wie lange dauert es (ausgedrückt in Halbwertszeiten), bis 99 % einer radioaktiven Atomsorte sich umgewandelt haben?
- 3.18. ${}^{222}\text{Rn}$ besitzt eine Halbwertszeit von 3,83 Tagen. Welcher Teil der radioaktiven Radonmenge ist nach 10 Tagen noch vorhanden?
- 3.19. Wie alt ist ein Gegenstand, wenn seine ${}^{14}\text{C}$ -Aktivität nur noch $\frac{1}{10}$ der ${}^{14}\text{C}$ -Gleichgewichtskonzentration der Atmosphäre beträgt? ($t_{1/2} = 5570$ Jahre)

3.2. Die Elektronenhülle der Atome

Das Planetenmodell. Aus atomphysikalischen Untersuchungen war bekannt, daß ein Atom aus dem Kern und der Elektronenhülle aufgebaut ist. Auf Grund der elektrischen Neutralität des Atoms entspricht die Zahl der Elektronen der Zahl der positiven Elementarladungen im Kern. Die periodische Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente weist auf bestimmte Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der Elektronenhülle hin.

Von *Rutherford* wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe eines dynamischen Modells den ständigen Aufenthalt der Elektronen in unmittelbarer Kernnähe zu erklären. Danach umkreisen die Elektronen auf Kreis- bzw. elliptischen Bahnen den Atomkern, und die *Zentrifugalkraft* wird durch die elektrostatische Kernanziehung kompensiert. In Analogie zum Aufbau des Planetensystems wurde das *Rutherfordsche Atommodell* als *Planetenmodell* bezeichnet.

Mit der Abkürzung $e_n = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$ (\rightarrow LB 1, *Coulombsches Gesetz*) erhält man für das Wasserstoff-

atom unter der Voraussetzung, daß sich das Elektron auf einer Kreisbahn mit dem Radius r bewegt, aus der Gleichgewichtsbedingung die Beziehung

$$\frac{mv^2}{r} - \frac{e^2}{r^2} = 0. \quad (3.2.1)$$

m Masse

v Bahngeschwindigkeit

e Ladung des Elektrons

ϵ_0 elektrische Feldkonstante (\rightarrow Tab. A 1)

In Abhängigkeit von der Bahngeschwindigkeit kann r beliebige Werte

$$r = \frac{e^2}{mv^2} \quad (3.2.2)$$

annehmen.

Das *Rutherford'sche* Atommodell steht jedoch im Widerspruch zu den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik und kann experimentelle Befunde der Atomspektroskopie nicht erklären. Der Umlauf eines Elektrons auf einer Kreisbahn entspricht der gleichmäßig beschleunigten Bewegung einer elektrischen Ladung, die nach der Elektrodynamik die Aussendung elektromagnetischer Wellen zur Folge hat. Durch die ständige Energieabstrahlung müßte sich der Radius der Elektronenbahn kontinuierlich verkleinern, und die Elektronen würden auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen.

Damit wären die Atome instabile Gebilde, die während ihrer Existenz Licht aller Frequenzen in Form eines *kontinuierlichen Spektrums* aussenden. In Wirklichkeit sind die Atome mit Ausnahme der radioaktiven Kerne stabil und senden auch keine Strahlung aus, sofern sie nicht durch Energiezufuhr angeregt werden.

Atomspektren. Atome emittieren Licht, wenn ihnen Energie in geeigneter Weise zugeführt wird. Dies ist in einfacher Form durch Erhitzen von Gasen und Dämpfen in der Flamme oder im Lichtbogen bzw. durch Stoßionisation von Atomen mit Elektronen in evakuierten Gasentladungsapparaturen möglich. Die Untersuchung des emittierten Lichtes mit Hilfe eines Spektralapparates zeigt, daß es sich aus einer Anzahl von Linien bestimmter Wellenlänge zusammensetzt. Man erhält ein *Linienpektrum*, das für das entsprechende Atom charakteristisch ist und als *Emissionsspektrum* bezeichnet wird.

Besonders deutlich ist die von den angeregten Natriumatomen emittierte Strahlung anhand der gelben Flammenfärbung zu erkennen, die bereits durch Spuren von Natriumverbindungen verursacht wird. Im Emissionsspektrum des Natriumatoms ist eine breite gelbe Linie bei einer Wellenlänge von 589,2 nm sichtbar. (Feinstrukturuntersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um eine Doppellinie handelt.)

Atome können auch aus einem kontinuierlichen Spektrum Linien bestimmter Wellenlänge absorbieren, die den diskreten Linien in ihrem Emissionsspektrum entsprechen. Bestrahlt man z. B. Natriumdampf mit sichtbarem Licht, so findet man im Spektrum bei der Wellenlänge eine dunkle Linie, wo im Emissionsspektrum die gelbe Natriumlinie beobachtet wird. Spektren dieser Art werden als *Absorptionsspektren* bezeichnet.

Besonders einfach ist das Atomspektrum des Wasserstoffs, das im sichtbaren Bereich nur aus wenigen Linien besteht, die mit H_α , H_β , H_γ ... bezeichnet werden.

Durch Einführung der *Wellenzahl* $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ erhält man in der *Rydberg-Schreibweise* für die sichtbare Serie der Spektrallinien des Wasserstoffs (*Balmer-Serie*) die Beziehung

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 3, 4, 5, \dots \quad (3.2.3)$$

In Gl. (3.2.3) ist R die sogenannte *Rydberg-Konstante*, deren genauester heute bekannter Wert $R = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ beträgt.

Allgemein lassen sich die Spektrallinien eines Elementes in Serien gruppieren, die im wesentlichen dadurch charakterisiert sind, daß sich die Linien in Richtung größerer Wellenzahlen verdichten und zu einer scharf definierten Grenze konvergieren. Diese *Seriengrenze* ist für die einzelnen Serien kennzeichnend. Neben den *Balmer-Linien* hat man im Wasserstoffspektrum noch weitere Linien entdeckt, deren Wellenzahlen durch die Gleichung

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.2.4)$$

berechnet werden können. Sie werden nach ihren Entdeckern als *Lyman-Serie* ($m = 1; n = 2, 3 \dots$), *Paschen-Serie* ($m = 3; n = 4, 5, \dots$) *Brackett-Serie* ($m = 4; n = 5, 6, \dots$) und *Pfund-Serie* ($m = 5; n = 6, 7, \dots$) bezeichnet.

Die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms. Bei der Ausarbeitung seiner Theorie über den Aufbau der Atome ging *Bohr* unmittelbar vom *Rutherfordschen* Atommodell aus, wonach die Elektronen den Atomkern ähnlich wie die Planeten die Sonne umkreisen. Da das *Rutherfordsche* Atommodell die Stabilität der Atome nicht erklären kann, bedarf es einer tiefgreifenden Abänderung, die von *Bohr* entwickelt wurde:

1. Nach den Voraussetzungen von *Bohr* kann das Elektron den Atomkern nur auf ganz bestimmten Bahnen umkreisen, wo es im Gegensatz zu den Gesetzen der klassischen Physik keine elektromagnetische Strahlung emittiert. Auf diesen »strahlungsfreien« Bahnen, die als *stationäre Zustände* bezeichnet werden, besitzt das Elektron eine bestimmte Energie.
2. Unter Annahme einer Kreisbahn mit dem Radius r erreichte *Bohr* die *Quantisierung* der Bahnen und der Energie des umlaufenden Elektrons durch die Einführung der Bedingung, daß der *Drehimpuls* des Elektrons gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $h/2\pi$ sein muß:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.2.5)$$

Die Größe h ist das *Plancksche Wirkungsquantum*, ihr Zahlenwert beträgt $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, m und v kennzeichnen die Masse und die Bahngeschwindigkeit des Elektrons.

3. Jede im Emissionsspektrum beobachtete Linie entspricht dem Übergang eines Elektrons von einem stationären Zustand der Energie E_n in einen energetisch günstigeren stationären Zustand der Energie E_m . Die Energiedifferenz ΔE wird entsprechend der *Planckschen Beziehung* $\Delta E = h\nu$ als elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν emittiert, und man erhält die Gleichung

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu. \quad (3.2.6)$$

Absorbiert ein Atom Licht der Frequenz ν , so geht das Elektron vom Zustand der Energie E_m in den Zustand der Energie E_n über, und die Energie des Atoms erhöht sich um den Wert $\Delta E = h\nu$. Die Gl. (3.2.6) wird als *Bohrsche Frequenzbedingung* bezeichnet.

Bei der Bewegung eines Elektrons auf einer stationären Bahn im Zentralfeld des Kerns muß nach der Gleichgewichtsbedingung [Gl. (3.2.1)] der Betrag der Zentrifugalkraft gleich dem Betrag der *Coulombschen Kernanziehung* sein. Für das Wasserstoffatom gilt:

$$\frac{e_{\pi}^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.2.7)$$

Die Gesamtenergie des Wasserstoffatoms ist gleich der Summe aus *kinetischer* und *potentieller Energie*:

$$E = \frac{m}{2} v^2 - \frac{e_{\pi}^2}{r}. \quad (3.2.8)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.2.5) und (3.2.7) erhält man durch Eliminierung der Geschwindigkeit v für die Radien der nach *Bohr* zulässigen Bahnen die Beziehung

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e_{\pi}^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.2.9)$$

Die Multiplikation der Gl. (3.2.7) mit $\frac{1}{2} r$ führt zu dem Zusammenhang

$$\frac{1}{2} \frac{e_{\pi}^2}{r} = \frac{m}{2} v^2, \quad (3.2.10)$$

den man *Virialsatz* nennt. Der Virialsatz sagt aus, daß für ein *Coulomb-Potential* (\rightarrow LB 1, *Coulombsches Gesetz*) die Hälfte des Betrages der potentiellen Energie gleich der kinetischen Energie ist.

Substituiert man in Gl. (3.2.8) den Ausdruck für die kinetische Energie nach dem Virialsatz [Gl. (3.2.10)], so folgt für die Gesamtenergie die Beziehung

$$E = -\frac{e_{\pi}^2}{2r}. \quad (3.2.11)$$

Unter Berücksichtigung des Ausdruckes für r nach Gl. (3.2.9) resultiert für die möglichen Energiewerte des Elektrons im Wasserstoffatom die Formel

$$E = -\frac{2\pi^2 m e_{\pi}^4}{h^2 n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.2.12)$$

Wie Gl. (3.2.12) zeigt, hängt die Energie eines Elektrons im Wasserstoffatom nach der *Bohrschen Theorie* nur von der *Quantenzahl* n ab. Durch Einsetzen der Energieformel [Gl. (3.2.12)] in die *Bohrsche Frequenzbedingung* [Gl. (3.2.6)] und Division durch hc erhält man für die Wellenzahl der Strahlung, die beim Übergang des Elektrons von einer Bahn der Quantenzahl n in eine Bahn mit einer kleineren Quantenzahl m emittiert wird, den Ausdruck

$$\bar{\nu} = \frac{E_n - E_m}{hc} = \frac{2\pi^2 m e_{\pi}^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.2.13)$$

Die aus der *Bohrschen Theorie* abgeleitete Gleichung für die Wellenzahlen der Linien des Wasserstoffatomspektrums [Gl. (3.2.13)] stimmt mit der empirisch erhaltenen Beziehung [Gl. (3.2.4)] überein, wenn für die *Rydberg-Konstante*

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

eingesetzt wird.

Die *Bohrsche Theorie* kann auf *wasserstoffähnliche Atome* ausgedehnt werden, indem man die Kernladungszahl Z berücksichtigt:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2}$$

Für Berechnungen im Rahmen des *Bohrschen Atommodells* ist die Beziehung $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,9876 \cdot 10^9 \text{ V m A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nützlich (\rightarrow Tab. A 1).

Beispiel 3.3: Gravitationskräfte können im atomaren Bereich gegenüber den elektrostatischen Anziehungskräften vernachlässigt werden, was am Beispiel des Wasserstoffatoms numerisch überprüft werden kann. Nach dem *Gravitationsgesetz* ist die Anziehungskraft F_g zweier Körper der Masse m_1 und m_2 , wenn der Abstand ihrer Schwerpunkte r beträgt, durch

$$F_g = \frac{\gamma m_1 m_2}{r^2}$$

gegeben.

$\gamma = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ist die *Gravitationskonstante*. Setzt man für m_1 die Masse des Protons, für m_2 die Masse des Elektrons und für r den Wert 10^{-10} m ein, so erhält man für die Anziehungskraft

$$F_g = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \cdot 1,672 \cdot 10^{-27} \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg m s}^{-2}}{10^{-20}} = 1,02 \cdot 10^{-47} \text{ N.}$$

Für den Betrag der elektrostatischen Anziehungskraft F_c zwischen Proton und Elektron im Abstand $r = 10^{-10} \text{ m}$ resultiert nach dem *Coulombschen Gesetz*

$$F = \frac{e^2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{8,99 \cdot 10^9 \cdot 1,602^2 \cdot 10^{-38} \text{ V A s m}^{-1}}{10^{-20}} = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ N.}$$

Aus den Zahlenwerten für F_g und F_c wird deutlich, daß Gravitationskräfte im atomaren Bereich vernachlässigbar klein sind.

Beispiel 3.4: In Tabelle 3.2 sind die Wellenlängen der im sichtbaren Bereich des Wasserstoffatomspektrums beobachteten Spektrallinien angegeben.

Schreibt man die *Rydberg-Formel* [Gl. (3.2.4)] in der Form

$$\lambda = \frac{1}{R} \left(\frac{m^2 n^2}{n^2 - m^2} \right),$$

Linie	Wellenlänge in nm
H _α	656,3
H _β	486,1
H _γ	434,0
H _δ	410,1

Tabelle 3.2. Im sichtbaren Bereich beobachtete Wellenlängen des Wasserstoffatomspektrums

so erhält man die langwelligste Linie λ_{\max} der *Lyman*-Serie

$$(m = 1, n = 2) \quad \text{mit} \quad R = 1,096\,78 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{R} \frac{4}{3} = 121,6 \text{ nm.}$$

Für die kurzwelligste Linie λ_{\min} der *Paschen*-Serie ($m = 3, n \rightarrow \infty$) resultiert der Wert

$$\lambda_{\min} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{R} \left(\frac{9n^2}{n^2 - 9} \right) \right] = \frac{9}{R} = 820,6 \text{ nm.}$$

Die in Tabelle 3.2 angegebenen Wellenlängen liegen zwischen den Werten von λ_{\max} und λ_{\min} , die den Spektralbereich der *Balmer*-Serie begrenzen, und sind daher dem *Balmer*-Spektrum zuzuordnen.

Setzt man in die *Rydberg*-Formel die Werte $m = 2$ und $n = 3, 4, 5, 6$ ein, so stimmen die berechneten Wellenlängen gut mit den experimentellen Daten überein.

Beispiel 3.5: Durch Untersuchung des Zusammenstoßens von Elektronen mit Atomen gelang *Franck* und *Hertz* im Jahre 1914 eine experimentelle Bestätigung der *Bohrschen* Vorstellung über die Energiezustände von Elektronen in Atomen mit der im Bild 3.2 dargestellten Versuchsanordnung.

In einer evakuierten Gasentladungsröhre befindet sich ein Gas, z. B. Quecksilberdampf, unter einem Druck von etwa 133 Pa. Aus einer Glühkatode K werden Elektronen emittiert und durch eine zwischen K und dem Gitter G angelegte variable Spannung beschleunigt. Zwischen dem Gitter und der Auffangelektrode A liegt eine Gegenspannung von etwa 0,5 V. Nur Elektronen, die das Gitter mit einer größeren Energie als 0,5 eV erreichen, können die Gegenspannung überwinden und treffen auf die Auffangelektrode. Der in A ankommende Elektronenstrom wird von einem Galvanometer angezeigt.

Franck und *Hertz* untersuchten den Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und erhielten den im Bild 3.3 dargestellten Zusammenhang.

Bei langsamer Erhöhung des Beschleunigungspotentials zwischen K und G steigt die Stromstärke steil an, bis bei 4,9 V ein scharfer Abfall eintritt. Bei einer Beschleunigungsspannung unter 4,9 V erfolgen nur elastische Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Quecksilberatomen, die zu keiner meßbaren Energieübertragung zwischen den stoßenden Teilchen führen. Erst von der Beschleunigungsspannung 4,9 V an besitzen die Elektronen genügend Energie, um durch un-

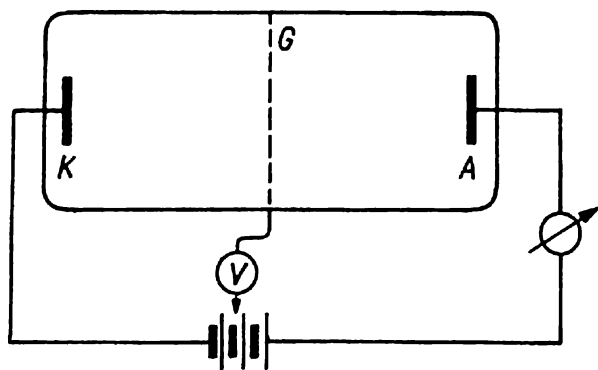


Bild 3.2. *Franck-Hertz*-Apparatur

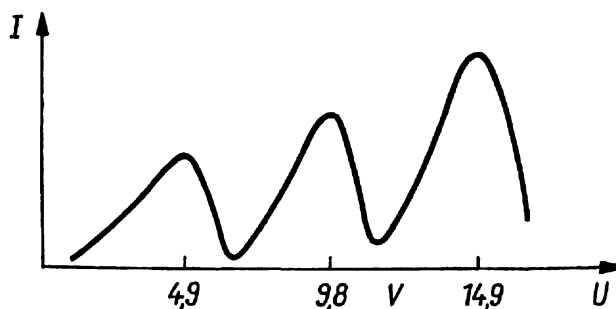


Bild 3.3. Beziehung zwischen der Stromstärke I und der Beschleunigungsspannung in V im *Franck-Hertz*-Versuch

elastische Zusammenstöße mit den Quecksilberatomen ein Elektron im Quecksilberatom auf eine energiereichere Bahn zu heben. Bei diesen Zusammenstößen verlieren die Elektronen gerade die zur Anregung erforderliche Energie, und ihre Restenergie reicht nicht aus, um die Gegenspannung zu überwinden. Damit erreichen nur noch wenige Elektronen die Auffangelektrode, und die Stromstärke fällt ab.

Steigert man die Spannung weiter, so haben die kollidierenden Elektronen nach den unelastischen Zusammenstößen noch genügend Energie, um die Auffangelektrode zu erreichen, so daß der Strom erneut ansteigt. Bei einer Spannung von 9,8 V besitzt ein Elektron gerade so viel Energie, um auf seinem Wege zwischen K und G zwei Quecksilberatome anzuregen, so daß wieder ein Abfall der Stromstärke beobachtet wird.

Wie das Elektronenstoßexperiment zeigt, liegt das erste Anregungspotential des Quecksilberatoms bei 4,9 V. Bei diesem Potential wird ein Aufleuchten des Quecksilberdampfes in der Gasentladungsröhre beobachtet. Die Untersuchung des Lichtes im Spektralapparat ergab eine Linie mit der Wellenlänge 253,7 nm. Zwischen dem Resonanzpotential U und der Resonanzfrequenz ν der resultierenden Strahlung gilt die Beziehung

$$Ue = h\nu = E_n - E_m. \quad (3.2.14)$$

Für die Resonanzfrequenz des Quecksilbers resultiert mit der Beziehung $\nu = \frac{c}{\lambda}$ der Zahlenwert

$$n = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2,537 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 1,183 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

Setzt man diesen Wert in Gl. (3.2.14) ein, so erhält man

$$4,9 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ V As} = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 1,183 \cdot 10^{15} \text{ J}.$$

Mit der Beziehung $1 \text{ V As} = 1 \text{ J}$ (\rightarrow Tab. A 2) folgt $7,8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Durch Änderung der Meßapparatur konnten auch höhere Anregungsstufen einschließlich der *Ionisierungsenergie* (\rightarrow LB 1, Abschn. 2.4.2.) von Atomen gemessen werden. Damit war *Franck* und *Hertz* die experimentelle Bestätigung der *Bohrschen* Frequenzbedingung gelungen, indem sie die diskreten Energiezustände der Elektronen in Atomen nachweisen konnten.

Aufgaben

- 3.20. Berechnen Sie die Wellenzahl, die Wellenlänge und die Frequenz der ersten Linie der *Lyman*- und der *Paschen*-Serie!
- 3.21. Berechnen Sie nach der *Bohrschen* Theorie die Radien der Bahnen des Elektrons im Wasserstoffatom mit den Quantenzahlen $n = 1$ und $n = 10$! Welche Geschwindigkeit besitzt das Elektron in diesen Bahnen?
- 3.22. Geben Sie die kinetische und potentielle Energie sowie die Gesamtenergie des Elektrons in der 1. und 10. *Bohrschen* Bahn des Wasserstoffatoms an!
- 3.23. Die Wellenlänge einer Linie der *Balmer*-Serie wird bei 434,0 nm beobachtet. Welchem Wert von n^2 entspricht diese Linie?
- 3.24. Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Radien und den Quantenzahlen der *Bohrschen* Bahnen?
- 3.25. Geben Sie die Beziehung für die Berechnung der Seriengrenzen im Wasserstoffatomspektrum an und berechnen Sie diese für die *Balmer*- und die *Brackett*-Serie!
- 3.26. Welcher Energiebetrag in kJ ist erforderlich, um 1 mol Wasserstoffatome vom Grundzustand in den Zustand der Quantenzahl $n = 6$ anzuregen? Wie groß ist der Abstand, um den

jedes Elektron vom Kern, bezogen auf den Grundzustand, entfernt wird? Geben Sie die Frequenz des Lichtes an, das von den Atomen emittiert wird, wenn die Elektronen in den Ausgangszustand zurückkehren!

- 3.27. Berechnen Sie die Ionisierungsenergie in eV für das Wasserstoffatom im Grundzustand!
- 3.28. Leiten Sie die Beziehungen für r , E_n und ν ab, die nach der *Bohrschen Theorie* für wasserstoffähnliche Atome der Kernladungszahl Z resultieren! Wie verschieben sich die Wellenzahlen der entsprechenden Spektralserien für diese Atome im Vergleich zum Wasserstoffatom?
- 3.29. Welche Beschleunigungsspannung ist für die Ionisierung des Wasserstoffatoms notwendig? [Verwenden Sie dazu das Ergebnis der Aufgabe 3.27 sowie Gl. (3.2.14) im Beispiel 3.5!]
- 3.30. Berechnen Sie die Beschleunigungsspannung, die der langwelligsten Linie der *Balmer-Serie* im Wasserstoffatom entsprechen würde!
- 3.31. Bestimmen Sie den Zahlenwert für die *Rydberg-Konstante* R nach der *Bohrschen Theorie* [Gl. (3.2.13)], und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus dem Wasserstoffatomspektrum ermittelten Wert $R = 1,096\,77 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$!
Worauf ist der Unterschied zwischen dem experimentellen und dem nach Gl. (3.2.13) berechneten Wert zurückzuführen?

3.3. Grundlagen der Quantenmechanik

Der Welle-Teilchen-Dualismus des Lichtes. Bis Ende des 19. Jahrhunderts nahm man an, daß Licht als eine elektromagnetische Wellenerscheinung aufzufassen ist, was mit zahlreichen Interferenz- und Beugungsuntersuchungen im Einklang steht. Hingegen wurde der Materie in Form von Atomen, Molekülen und Elektronen Teilchencharakter zugeschrieben.

Die experimentellen Befunde des *Photoeffektes*, der darin besteht, daß bei Bestrahlung eines Metalls mit Licht bestimmter Wellenlänge aus dem Metall Elektronen austreten, konnten mit Hilfe der Wellennatur des Lichtes nicht erklärt werden. Genauere Untersuchungen des Photoeffektes zeigten, daß zwischen der Frequenz ν des eingestrahnten Lichtes und der Geschwindigkeit v der austretenden Elektronen die Beziehung besteht:

$$h\nu = \frac{1}{2} mv^2 + A. \quad (3.3.1)$$

h Plancksches Wirkungsquantum
 m Elektronenmasse

Die Größe A ist eine für das betreffende Metall charakteristische Konstante, die als *Austrittsarbeit* bezeichnet wird. Der grundlegende Widerspruch zur Wellentheorie besteht darin, daß die Geschwindigkeit der Elektronen und damit ihre Energie unabhängig von der Intensität des eingestrahnten Lichtes ist. Nach der Wellenauffassung des Lichtes ist die Energie einer Welle proportional zu ihrer Intensität, aber unabhängig von ihrer Frequenz. Die Befunde des Photoeffektes führten *Einstein* (1905) zu der Hypothese, daß Licht in gewisser Hinsicht als ein Strom von Teilchen der Energie $h\nu$ aufzufassen ist, die er Photonen nannte. Beim Zusammenstoß eines Photons mit einem Elektron in einem Atom des Metalls gibt das Photon seine Energie an das Elektron ab. Ein Teil der Energie des Photons wird benötigt, um das Elektron aus dem Metall herauszulösen, der Restenergiebetrag wird auf das Elektron in Form von kinetischer Energie übertragen. Für jedes Metall existiert eine Grenzfrequenz des eingestrahnten Lichtes, oberhalb derer ein Austritt der Elektronen aus dem Metall beobachtet wird.

Der Photoeffekt zeigt, daß Licht neben seinen Welleneigenschaften auch Korpuskelcharakter besitzt. Welle und Teilchen sind nur zwei Erscheinungsformen des Lichtes. Betrachtet man das Photon als Teilchen der Masse m und ordnet ihm den Impuls $p = mc$ zu, so läßt sich mit Hilfe der *Einstein-Beziehung* $E = mc^2 = h\nu$ der Zusammenhang zwischen Impuls und Wellenlänge angeben.

Man erhält

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (3.3.2)$$

Materiewellen. Die Doppelnatur des Lichtes führte *de Broglie* (1924) zu der Annahme, daß diese Eigenschaft auch auf Teilchen mit träger Masse ausgedehnt werden kann. Danach sollten Teilchen unter gewissen Bedingungen Welleneigenschaften besitzen. Zwischen der Wellenlänge λ und dem Impuls p des Teilchens sollte daher ein analoger Zusammenhang bestehen wie für Photonen nach Gl. (3.3.2). Für ein Teilchen der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, folgt die Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (3.3.3)$$

Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an einem Nickelkristall konnten *Davisson* und *Germer* (1927) die Welleneigenschaften eines Elektronenstrahls nachweisen und die Wellenlänge experimentell bestimmen. Aus der Beschleunigungsspannung U kann die Geschwindigkeit der Elektronen mit Hilfe der Beziehung

$$eU = \frac{m}{2} v^2 \quad (3.3.4)$$

berechnet werden.

Durch Einsetzen der ermittelten Geschwindigkeit v und der Masse m des Elektrons in die *de-Broglie-Gleichung* (3.3.3) erhält man einen Wert für die Wellenlänge λ , der sehr gut mit der experimentell gefundenen Wellenlänge übereinstimmt. Heute ist die Wellennatur von Atom-, Molekül- und Neutronenstrahlen experimentell belegt, und Neutronen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen haben in der Strukturaufklärung große Bedeutung erlangt.

Die Unbestimmtheitsrelation. Das Versagen der Gesetze der klassischen Physik im atomaren Bereich und der Welle-Teilchen-Dualismus des Lichtes und der Materie weisen darauf hin, daß für die Beschreibung der Vorgänge in mikroskopischen Systemen ein völlig neues Herangehen notwendig ist. Die Entdeckung der *Unbestimmtheitsrelation* durch *Heisenberg* (1927) stellte einen wesentlichen Schritt in dieser Richtung dar und schuf ein Grundprinzip der neuen Theorie – der Quantenmechanik.

Es besagt, daß gleichzeitige Aussagen über den Ort und den Impuls von Teilchen mit einer Unbestimmtheit behaftet sind. Es ist also nicht möglich, eine vollständige Kenntnis über ein Teilchen zu erlangen. Mathematisch wird die Unbestimmtheitsrelation durch die Beziehung

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (3.5.5)$$

ausgedrückt.

Sie sagt aus, daß das Produkt aus der Unbestimmtheit des Ortes Δx und der des Impulses Δp mindestens von der Größenordnung des *Planckschen Wirkungsquantums* h sein muß. Kennt man z. B. den Ort eines Teilchens genau, so ist der Impuls des Teilchens völlig unbestimmt, was durch die folgende Überlegung verdeutlicht werden soll.

Nach den Gesetzen der Optik ist die Unsicherheit der Ortsbestimmung Δx durch Beugungsexperimente der Wellenlänge des verwendeten Lichtes direkt proportional. Die Bestimmung des Ortes eines Elektrons würde demnach Licht einer Wellenlänge erfordern, die kleiner als der Durchmesser des Elektrons ist.

Licht dieser Wellenlänge verursacht jedoch durch den Stoß des Photons eine Impulsänderung des Elektrons, so daß dieser unbestimmt wird. Aus der Unbestimmtheitsrelation folgt, daß die Bewegung von Mikroobjekten nicht durch eine Bahnkurve beschrieben werden kann, da dies die gleichzeitige genaue Kenntnis von Orts- und Impulskoordinaten voraussetzt. Somit verletzt die Bohrsche Atomtheorie bereits in ihrem Ansatz das Unbestimmtheitsprinzip, indem den Elektronen eine Bahn und eine Geschwindigkeit zugeordnet werden.

Für die Größen Energie und Zeit, deren Produkt ebenfalls die Dimension einer Wirkung (Js) besitzt, gilt nach der Unbestimmtheitsrelation

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (3.3.6)$$

Ist die Energie eines atomaren Zustandes bekannt, so weiß man nichts über die Zeit, die das System in diesem Zustand verbringt.

Wellenfunktionen und Operatoren. Nach der Unbestimmtheitsrelation läßt sich der Ort eines Teilchens nicht genau bestimmen. Man kann nur die Wahrscheinlichkeit angeben, daß es sich in einem bestimmten Raumgebiet befindet, d. h., der Aufenthaltsort einer Partikel wird durch eine *Wahrscheinlichkeitsfunktion* beschrieben.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem Volumenelement $d\tau = dx dy dz$ anzutreffen, für zeitunabhängige Vorgänge durch die Beziehung

$$dW = \psi^*(x, y, z) \psi(x, y, z) d\tau = |\psi|^2 d\tau \quad (3.3.7)$$

angegeben werden kann, wobei $\psi(x, y, z)$ als *Wellenfunktion* des Teilchens bezeichnet wird. Da die Wellenfunktion ψ auch eine komplexe Größe sein kann, wird in Gl. (3.3.7) das *Betragsquadrat* – das Produkt aus der Wellenfunktion ψ und der zu ihr *konjugiert komplexen Funktion* ψ^* – verwendet. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion wird auch *Wahrscheinlichkeitsdichte* genannt.

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum anzutreffen, hat den Wert 1 und ergibt sich durch Integration des Betragsquadrates der Wellenfunktion über den gesamten Raum:

$$\int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \int_{z=-\infty}^{z=\infty} |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (3.3.8)$$

Um eine solche *Normierung* vornehmen zu können, muß ψ quadratisch integrierbar sein. Gl. (3.3.8) wird als *Normierungsbedingung* bezeichnet.

Neben der Wellenfunktion sind in der Quantenmechanik Operatoren von fundamentaler Bedeutung. Ein Operator stellt eine mathematische Vorschrift dar, welche auf die auf den Operator folgende Funktion anzuwenden ist. Beispiele für Operatoren sind x , \sin , $\frac{d}{dx}$, $\sqrt{\quad}$. Bei Anwendung eines Operators \hat{A} auf eine Funktion $g(x)$ resultiert im allgemeinen eine neue Funktion $f(x)$, die mit $g(x)$ in keinem einfachen Zusammenhang steht:

$$\hat{A}g(x) = f(x).$$

Ein wichtiger Spezialfall liegt vor, wenn die resultierende Funktion $f(x)$ proportional zu $g(x)$ ist:

$$\hat{A}g(x) = Ag(x)$$

mit dem konstanten Zahlenfaktor A .

So erhält man z. B. durch die Anwendung des *Differentialoperators* $\frac{d}{dx}$ auf die Funktion e^{ax} die Beziehung

$$\frac{d}{dx}(e^{ax}) = ae^{ax},$$

die für beliebige Werte a erfüllt ist.

Werden an die Funktion jedoch noch weitere Bedingungen, sogenannte Randbedingungen, gestellt, so erfüllen nur noch bestimmte Funktionen die Gleichung, und man schreibt dafür

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n. \quad (3.3.9)$$

Die Funktionen ψ_n werden als *Eigenfunktionen* und die Zahlen A_n als *Eigenwerte* des Operators unter den gegebenen Randbedingungen bezeichnet. Ausdrücke von der Art der Gl. (3.3.9) heißen *Eigenwertgleichungen* und haben in der Quantenmechanik eine große Bedeutung.

Es hat sich gezeigt, daß jeder beobachtbaren Größe in der Quantenmechanik ein Operator zugeordnet werden kann, der, auf die Wellenfunktion des physikalischen Problems angewendet, die Meßwerte der beobachtbaren Größe in Form der Eigenwerte liefert.

Die in der klassischen Mechanik auftretenden beobachtbaren Größen W , wie Energie, Impuls, Drehimpuls, lassen sich als Funktionen der Impulskoordinaten p_i und der Ortskoordinaten q_i der Teilchen i des Systems darstellen. In kartesischen Koordinaten gilt dann für ein Teilchen

$$W = W(x, y, z, p_x, p_y, p_z). \quad (3.3.10)$$

Durch die praktische Anwendung wurde bestätigt, daß der zu einer physikalischen Größe gehörende Operator erhalten werden kann, wenn man in dem Ausdruck für W [Gl. (3.3.10)] die Impulskoordinaten durch die folgenden Operatoren ersetzt:

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (3.3.11)$$

Die zu einem quantenmechanischen Operator gehörenden Eigenfunktionen besitzen die Eigenschaft, daß die Integration des Produktes zweier Zustandsfunktionen über den gesamten Raum Null ergibt:

$$\int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \int_{z=-\infty}^{z=\infty} \psi_n^* \psi_m d\tau = 0. \quad (m \neq n) \quad (3.3.12)$$

[Sind die Eigenfunktionen komplexe Größen, so ist in Gl. (3.3.12) die zu ψ_n konjugiert komplexe Funktion ψ_n^* einzusetzen.]

Gl. (3.3.12) wird als *Orthogonalitätseigenschaft* der Zustandsfunktionen bezeichnet.

Die Schrödinger-Gleichung. Bei allen chemischen und physikalischen Vorgängen ist die Energie eine wesentliche Grundgröße. Für ein Teilchen der Masse m kann die Energie als Funktion der Impuls- und Ortskoordinaten in der Form

$$E = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (3.3.13)$$

geschrieben werden, wobei T und V die kinetische und potentielle Energie des Teilchens bezeichnen. Der zugehörige Operator wird nach Gl. (3.3.11) durch die Substitution der Impulskoordinaten erhalten und heißt *Hamilton-Operator* \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z). \quad (3.3.14)$$

Die Eigenwertgleichung für die Energie heißt nach ihrem Entdecker *Schrödinger-Gleichung* und wird in der Kurzform

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.3.15)$$

geschrieben.

Beispiel 3.6: Der photoelektrische Effekt kann zur Bestimmung der *Planckschen Konstante* h ausgenutzt werden (\rightarrow Bild 3.4). Dazu wird die Metallkatode K einer Photozelle P nacheinander mit monochromatischem Licht der bekannten Wellenlänge λ_1 bzw. λ_2 bestrahlt und die zugehörige Gegenspannung U_1 bzw. U_2 gemessen, die den Austritt der Elektronen gerade verhindert und damit den Photostrom kompensiert.

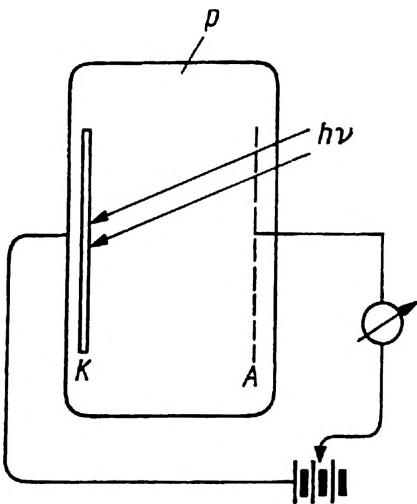


Bild 3.4. Photoelektrischer Effekt

In einem Versuch wurden zu den Wellenlängen $\lambda = 410,0 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 530,0 \text{ nm}$ die Gegenspannungen $U = 1,526 \text{ V}$ und $U_2 = 0,841 \text{ V}$ gemessen. Mit der Beziehung $\nu = \frac{c}{\lambda}$ erhält man für die Frequenz des monochromatischen Lichtes die Werte $\nu_1 = 7,317 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $\nu_2 = 5,66 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Aus den Gleichungen (3.3.1) und (3.3.4) folgt der Zusammenhang

$$h\nu = eU + A.$$

Setzt man für ν und U die angegebenen Werte in die obige Gleichung ein, so erhält man zwei Bestimmungsgleichungen für die Unbekannten h und A . Nach Eliminierung von A folgt für die *Plancksche Konstante* die Beziehung

$$h = \frac{e(U_1 - U_2)}{(\nu_1 - \nu_2)}.$$

Als Zahlenwert für h resultiert

$$h = \frac{0,685 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ V As}^2}{1,657 \cdot 10^{14}} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}.$$

Beispiel 3.7: Mit Hilfe der Unbestimmtheitsrelation kann auch die natürliche Breite der Spektrallinien erklärt werden. Untersuchungen zeigten, daß die Lebensdauer eines angeregten Atomzustandes im allgemeinen bei 10^{-8} s liegt, d. h., die Zeitunbestimmtheit Δt des Emissionsvorganges beträgt 10^{-8} s . Schreibt man die Energiegleichung für Licht der Wellenlänge λ in der Form

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

und differenziert nach λ , so folgt die Beziehung

$$\frac{dE}{d\lambda} = -\frac{hc}{\lambda^2}$$

Für kleine Änderungen kann der Differentialquotient näherungsweise durch den Differenzenquotienten ersetzt werden:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lambda} \approx -\frac{hc}{\lambda^2}$$

Substituiert man ΔE nach Gl. (3.3.6), so folgt

$$|\Delta \lambda| \approx \frac{\lambda^2}{\Delta t c}$$

Unter Berücksichtigung der für optische Spektren ermittelten Zeitunbestimmtheit $\Delta t = 10^{-8}$ s und einer Wellenlänge von 400 nm resultiert für die natürliche Spektrallinienbreite

$$|\Delta \lambda| \approx 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$$

Aufgaben

- 3.32. Die Austrittsarbeit für Kalium beträgt 2,26 eV. Berechnen Sie
- die maximale Wellenlänge von Licht, das noch ein Elektron zum Austritt aus dem Kaliummetall veranlassen kann,
 - die erforderliche Gegenspannung, die eine solche Emission gerade noch verhindert, wenn Licht der Wellenlänge 350 nm auf die Oberfläche des Metalls fällt!
- 3.33. Berechnen Sie mit Hilfe der Gleichungen (3.3.4) und (3.3.3) die Geschwindigkeit und die Wellenlänge von Elektronen, die mit einer Spannung von 100 V beschleunigt wurden!
- 3.34. Berechnen Sie die *de-Broglie*-Wellenlänge des Elektrons in der ersten *Bohrschen* Bahn des H-Atoms!
- 3.35. Warum ist die Wellenlänge bewegter makroskopischer Objekte nicht meßbar?
- 3.36. Berechnen Sie die Ungenauigkeit der Geschwindigkeitsbestimmung eines Körpers der Masse von 1 g und eines Elektrons, wenn die Ortsunbestimmtheit
- 10^{-7} m, b) 10^{-11} m beträgt!
- Welche Schlußfolgerungen sind aus den Ergebnissen zu ziehen?
- 3.37. Wenden Sie die Operatoren x , \sin , $\frac{d}{dx}$ und $\sqrt{\quad}$ auf die Funktion $y = x^2$ an! Zeigen Sie durch die Anwendung von zwei Operatoren auf die Funktion, daß Operatoren im allgemeinen in ihrer Reihenfolge nicht vertauschbar sind!
- 3.38. Geben Sie Eigenfunktionen zum Operator $\frac{d^2}{dx^2}$ an!
- 3.39. Leiten Sie die *Schrödinger*-Gleichung für den eindimensionalen Fall aus der Energiegleichung ab!

3.4. Anwendungen der *Schrödinger*-Gleichung

Der harmonische Oszillator. Schwingt ein Teilchen der Masse m um seine Ruhelage entlang einer Geraden und ist die rücktreibende Kraft F proportional der Auslenkung x ,

$$F = -kx, \quad (3.4.1)$$

so bezeichnet man das System als *harmonischen Oszillator*. Der Proportionalitätsfaktor k heißt *Kraftkonstante*. Unter Berücksichtigung des zweiten *Newtonschen* Axioms, wonach die Kraft als Produkt von Masse und Beschleunigung angesetzt werden kann, erhält man die klassische Bewegungsgleichung für die *harmonische Schwingung*:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx. \quad (3.4.2)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (3.4.2) ist

$$x(t) = a \cos[2\pi\nu(t - t_0)]. \quad (3.4.3)$$

ν Frequenz des Oszillators

t Zeit

t_0, a Konstanten

Setzt man die Probestfunktion $x(t)$ in Gl. (3.4.2) ein, so resultiert für die Oszillatorfrequenz die Beziehung

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.4.4)$$

Für die potentielle Energie des Teilchens als *Wegintegral* über die wirkende Kraft folgt mit Gl. (3.4.1):

$$V = -\int_0^x F dx = -\int_0^x -kx dx = \frac{1}{2} kx^2. \quad (3.4.5)$$

Substituiert man die Kraftkonstante nach Gl. (3.4.4), so erhält man die potentielle Energie in der Form

$$V = 2\pi^2 m \nu^2 x^2, \quad (3.4.6)$$

die als *Oszillatorpotential* bezeichnet wird.

Für das Potential [Gl. (3.4.6)] ist die *Schrödinger*-Gleichung exakt lösbar, und man erhält für die gequantelten Energieeigenwerte

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.4.7)$$

Die normierten Wellenfunktionen für die Zustände $n=0$ und $n=1$ haben die Form (\rightarrow LB 1, Abschn. 2.7.2.)

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \text{und} \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{2} \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

wobei $\alpha = \frac{4\pi^2 m v}{h}$ und $\zeta = \left(\frac{4\pi^2 m v}{h}\right)^{\frac{1}{2}} x$.

Beispiel 3.8: Es wird angenommen, ein Elektron der Masse m bewegt sich in einem eindimensionalen Potential, das für den Bereich $0 < x < a$ den Wert $V(x) = 0$ besitzt und an den Stellen $x = 0$ bzw. $x = a$ gegen Unendlich geht (\rightarrow LB 1, Abschn. 2.7.1.). Für ein solches Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden können die Energieeigenwerte des Elektrons durch Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten werden.

Da die potentielle Energie $V(x)$ im Kasten Null ist, erhält man nach Gl. (3.3.15):

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 Em}{h^2} \psi(x). \tag{3.4.9}$$

Die gesuchte Wellenfunktion muß also die Eigenschaft besitzen, daß ihre zweimalige Ableitung wieder die Funktion ergibt, multipliziert mit einer Konstanten. Einer solchen Bedingung genügt z. B. die Probestfunktion $\psi(x) = A \sin(Bx)$, da

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -B^2 A \sin(Bx) = -B^2 \psi(x).$$

Außerdem muß die Wellenfunktion an den Stellen $x = 0$ und $x = a$ den Wert Null besitzen, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi^2(x)$ in diesen Punkten Null ist. Mit diesen Randwertbedingungen folgt die Gleichung $A \sin(B \cdot 0) = A \sin(Ba) = 0$, die nur erfüllt ist, wenn für B gilt:

$$B = \frac{n\pi}{a} \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Da die negativen Werte von n nur zu einer Vorzeichenänderung der Wellenfunktion führen und alle beobachtbaren Größen über das Quadrat der Wellenfunktion berechnet werden (\rightarrow LB 1, Abschnitt 2.6.4.), ist das Vorzeichen der Wellenfunktion physikalisch ohne Bedeutung, und man kann sich auf die positiven Werte von n beschränken. Somit resultiert für die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ unter Berücksichtigung der Randwertbedingungen

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots$$

Die Probestfunktion $\psi_n(x)$ muß die Normierungsbedingung erfüllen, die für das eindimensionale Kastenpotential lautet:

$$\int_0^a \psi_n^2(x) dx = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx = 1. \tag{3.4.10}$$

Gl. (3.4.10) sagt aus, daß sich das Elektron mit Sicherheit zwischen den Punkten 0 und a aufhält, und stellt eine Beziehung zur Bestimmung der Konstanten A dar, die als *Normierungsfaktor* bezeichnet wird.

Unter Verwendung des Ausdruckes für das unbestimmte Integral

$$\int \sin^2(bx) dx = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4b} \sin(2bx) + C$$

erhält man für das Integral

$$I = \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots$$

den Wert

$$I = \left[\frac{1}{2} x - \frac{a}{4n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi}{a} x\right) \right]_0^a = \frac{a}{2}.$$

Der Normierungsfaktor A ist dann nach Gl. (3.4.10) durch die Beziehung

$$A = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

gegeben. Für die normierte Wellenfunktion resultiert schließlich der Ausdruck

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.4.11)$$

Setzt man $\psi_n(x)$ in Gl. (3.4.9) ein, so folgt

$$-\frac{n^2\pi^2}{a^2} \psi_n(x) = -\frac{8\pi^2 Em}{h^2} \psi_n(x).$$

Die Auflösung nach der Energie E führt zu der Beziehung für die Energieeigenwerte des Elektrons im Kastenpotential

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.4.12)$$

Beispiel 3.9: Bei Betrachtung eines dreidimensionalen Potentialkastens, für den die potentielle Energie im Bereich $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$, $V = 0$ und außerhalb dieses Raumgebietes $V = \infty$ ist, erhält man durch Einsetzen der Produktprobefunktion

$$\psi(x, y, z) = \psi(x) \psi(y) \psi(z) \quad (3.4.13)$$

in die *Schrödinger*-Gleichung (3.3.15) und Division durch $\psi(x, y, z)$:

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi(y)} \frac{\partial^2 \psi(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi(z)} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m E}{h^2}. \quad (3.4.14)$$

(Die Funktionen $\psi(x)$, $\psi(y)$, $\psi(z)$ hängen jeweils nur von einer Variablen ab.)

Da die rechte Seite der Gl. (3.4.14) eine Konstante ist und dies für alle Werte von x, y, z des obigen Bereichs gilt, folgt, daß jeder Summand der linken Seite von Gl. (3.4.14) ebenfalls eine Konstante sein muß. Schreibt man die Gesamtenergie E als Summe der Beiträge

$$E = E_x + E_y + E_z, \quad (3.4.15)$$

so resultiert aus Gl. (3.4.14)

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2}$$

und nach Multiplikation mit $\psi(x)$

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m E_x}{h^2} \psi(x). \quad (3.4.16)$$

Analoge Beziehungen werden auch für $\psi(y)$ und $\psi(z)$ erhalten. Damit wurde die Lösung der partiellen Differentialgleichung mit drei Variablen auf die Bestimmung von drei partiellen Diffe-

rentialgleichungen mit je einer Variablen zurückgeführt. Die Trennung der Variablen wird als *Separation* bezeichnet.

Die Lösung von Gl. (3.4.16) wurde bereits im Beispiel 3.8 behandelt. Unter Verwendung der Gleichungen (3.4.11) und (3.4.12) erhält man für die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Elektrons im dreidimensionalen Potentialkasten nach Gl. (3.4.13) und (3.4.15):

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{c} z\right), \quad (3.4.17)$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots$$

Wie Gl. (3.4.17) zeigt, hängen die Eigenfrequenzen und Eigenwerte des Elektrons in einem dreidimensionalen Potentialkasten von den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 ab.

Im Bild 3.5 sind die ersten elf Energieniveaus für ein Teilchen der Masse m , das sich in einem Würfel mit der Kantenlänge a befindet, nach Gl. (3.4.17) in Einheiten von $\frac{h^2}{8ma^2}$ aufgetragen.

Die Zahlenwerte für die Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 sind unter den Energieniveaus in Klammern angegeben.

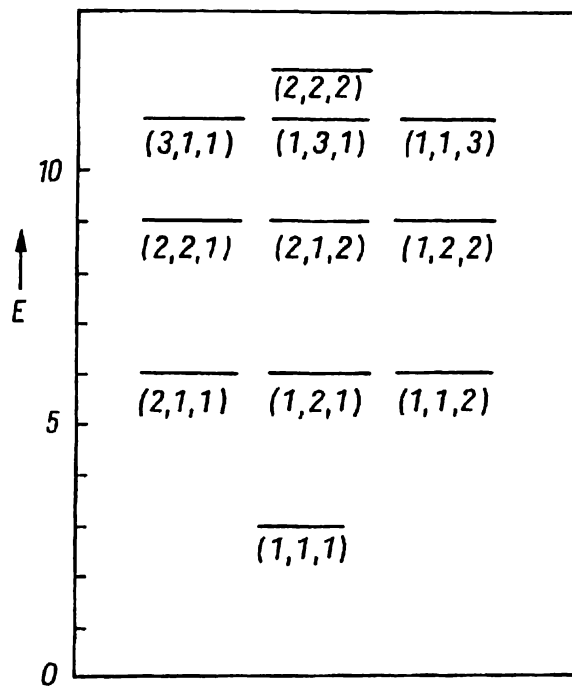
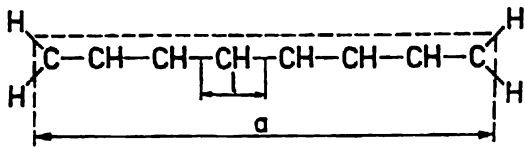


Bild 3.5. Energieniveauschema für ein Teilchen im dreidimensionalen Potentialkasten ($a = b = c$)

Wie Bild 3.5 zeigt, wird im Gegensatz zum eindimensionalen Fall (Beispiel 3.8) für einige Eigenfunktionen der gleiche Eigenwert erhalten. Besitzen mehrere Funktionen, die Lösungen eines Eigenwertgleichungssystems sind, den gleichen Eigenwert, so nennt man diese Erscheinung *Entartung*.

Beispiel 3.10: Das Elektron im Kastenpotential kann als einfaches Eielektronenmodell zur Berechnung der Lichtabsorption von π -Elektronensystemen mit konjugierten Doppelbindungen, wie sie z. B. in Polyenen vorliegen, verwendet werden. Unter Berücksichtigung einer linearen Anord-

nung der Kohlenstoffatome wird die »Kastlänge« a , wie im Beispiel des Octatetraens dargestellt,



mit Nl festgelegt, wobei N die Zahl der Kohlenstoffatome ist und l den mittleren C—C-Abstand in diesen Verbindungen bezeichnet. Mit diesen Festlegungen erhält man für die Energieniveaus nach Beispiel 3.8 den Ausdruck

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mN^2 l^2}. \quad (3.4.18)$$

Die N π -Elektronen des Systems werden so auf die energetisch niedrigsten Energieniveaus verteilt, daß jeder Zustand mit maximal zwei Elektronen besetzt wird, d. h., die Zustände von $n = 1$ bis $n = \frac{N}{2}$ sind jeweils doppelt besetzt. Der Übergang eines Elektrons vom obersten besetzten in den untersten unbesetzten Zustand entspricht der langwelligsten Bande im Absorptionsspektrum.

Für die Energiedifferenz der Zustände $\Delta E = E_{N/2+1} - E_{N/2}$ folgt nach Gl. (3.4.18):

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2} \left(\frac{N+1}{N^2} \right). \quad (3.4.19)$$

Mit der Beziehung $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ erhält man für die Wellenlänge der langwelligsten Bande

$$\lambda_{\max} = \frac{8mcl^2}{h} \frac{N^2}{N+1}. \quad (3.4.20)$$

Aufgaben

- 3.40. Zeichnen Sie für das Elektron in einem Potentialkasten der Länge a (Beispiel 3.8) die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi_n^2(x)$ für den Zustand $n = 2$ in Abhängigkeit von x !
- 3.41. Warum stellt die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ mit $n = 0$ für ein Elektron im Kastenpotential keine physikalisch sinnvolle Lösung der *Schrödinger*-Gleichung dar?
- 3.42. Zeigen Sie unter Verwendung der Eigenfunktionen des Elektrons im Kastenpotential, daß das Integral

$$\int_0^a \psi_1(x) \cdot \psi_2(x) dx$$

den Wert Null besitzt und damit die Orthogonalitätsbedingung der Eigenfunktionen erfüllt ist!

- 3.43. Berechnen Sie für ein Elektron im Kastenpotential (\rightarrow Beispiel 3.8) die Orte maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zustand $n = 2$!

Hinweis: Bestimmen Sie aus der Bedingung $\frac{d\psi_n^2(x)}{dx} = 0$ die x -Koordinate der Extremwerte, und entscheiden Sie anhand der zweiten Ableitung, von welcher Art sie sind!

- 3.44. Wie ändern sich für ein Elektron im eindimensionalen Potentialkasten die Orte maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wenn man zu großen Werten von n übergeht?
- 3.45. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Zahl der Nullstellen der Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ des Elektrons im Kastenpotential und der Quantenzahl n ?
- 3.46. Berechnen Sie den mittleren Aufenthaltsort \bar{x} des Elektrons im Kastenpotential für den Zustand $n = 2$ aus der Beziehung

$$\bar{x} = \int_0^a \psi_2(x) x \psi_2(x) dx!$$

Hinweis: Verwenden Sie dabei das Integral

$$\int x \sin^2(Bx) dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4B} \sin(2Bx) - \frac{1}{8B^2} \cos(2Bx) + C.$$

- 3.47. Wie ändert sich der Abstand benachbarter Energieniveaus für ein Elektron im eindimensionalen Potentialkasten, wenn der »Kasten« makroskopische Ausmaße annimmt? Interpretieren Sie das Ergebnis!
- 3.48. Ein Proton bewegt sich in einem Würfel der Kantenlänge $a = 10^{-2}$ m. Welche Energie in J ist erforderlich, um es aus dem Grundzustand in den Quantenzustand $n_1 = n_2 = n_3 = 2$ zu bringen? Verwenden Sie die im Beispiel 3.9 angegebene Gleichung!
- 3.49. Berechnen Sie unter Verwendung der im Beispiel 3.10 angegebenen Beziehung die langwelligste Absorptionsbande λ_{\max} der Polyene Ethylen, Butadien, Hexatrien und Octatetraen in nm, indem Sie für l den Wert 139 pm benutzen! Vergleichen Sie die berechneten Werte mit den in Tabelle 3.3 angegebenen experimentellen Daten!
Die mit Hilfe des einfachen Modells (Beispiel 3.10) berechneten λ_{\max} -Werte weichen recht deutlich von den experimentell ermittelten Resultaten ab. Begründen Sie, wodurch diese Abweichungen bedingt sind!
In welchem Spektralbereich liegen die berechneten Wellenlängen? Erklären Sie anhand der λ_{\max} -Werte die Farbe dieser Verbindungen!

Verbindung	N	λ_{\max} in nm
Ethylen	2	165
Butadien	4	217
Hexatrien	6	258
Octatetraen	8	302

Tabelle 3.3. Gemessene langwelligste Absorptionsbande von Polyenen

- 3.50. Zeigen Sie durch Substitution von Gl. (3.4.3) in Gl. (3.4.2), daß die Probefunktion $x(t)$ die Differentialgleichung erfüllt und für die Oszillatorfrequenz der Zusammenhang

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ erhalten wird!}$$

- 3.51. Zeichnen Sie die Energieniveaus des harmonischen Oszillators in Einheiten von $h\nu$! Wie groß ist die Energiedifferenz zwischen benachbarten Energieniveaus?
- 3.52. Zeigen Sie, daß für die Funktionen $\psi_0(x)$ und $\psi_1(x)$ [\rightarrow Gl. (3.4.8)] des harmonischen Oszillators die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x) dx = 1 \text{ erfüllt ist!}$$

Hinweis: Berücksichtigen Sie in den Ausdrücken von $\psi_n(x)$ die Substitutionen

$$\frac{4\pi^2 m \nu}{h} = \alpha, \quad \left(\frac{4\pi^2 m \nu}{h}\right)^{\frac{1}{2}} x = \xi,$$

und verwenden Sie die auftretenden bestimmten Integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2a^3} \quad (a > 0)!$$

- 3.53. Berechnen Sie die Orte maximaler und minimaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit des schwingenden Teilchens für die Zustände $n = 0$ und $n = 1$ aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktion!
- 3.54. Geben Sie den Erwartungswert der potentiellen und kinetischen Energie des harmonischen Oszillators für den Grundzustand ($n = 0$) in Einheiten von $h\nu$ an! Verwenden Sie dazu die Beziehungen

$$\bar{V}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) \hat{V} \psi_0(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) \left(-\frac{k}{2} x^2\right) \psi_0(x) dx,$$

$$\bar{T}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) \hat{T} \psi_0(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_0(x)\right) dx!$$

3.5. Das Wasserstoffatom

Eigenfunktionen und Eigenwerte des Wasserstoffatoms. Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton der Ladung $+e$ und einem Elektron der Ladung $-e$, die sich nach dem *Coulombschen* Gesetz der elektrostatischen Wechselwirkung anziehen. Für die potentielle Energie des Systems gilt (\rightarrow Abschn. 3.2.)

$$V = -\frac{e^2}{r}, \tag{3.5.1}$$

wenn r der Abstand zwischen Proton und Elektron ist. Für dieses Potential kann die *Schrödinger-Gleichung* exakt gelöst werden. Da für Mehrelektronensysteme die *Schrödinger-Gleichung* nur näherungsweise gelöst werden kann, kommt der quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms eine besondere Bedeutung zu. Aus den Lösungen für das einfachste Atom lassen sich allgemeine Prinzipien über die Elektronenstruktur von Atomen ableiten, die auch für Mehrelektronensysteme von Bedeutung sind.

Da für die potentielle Energie V in *Polarkoordinaten* ein besonders einfacher Ausdruck resultiert, ist es naheliegend, für die Behandlung ein Polarkoordinatensystem zugrunde zu legen. Der Zusammenhang zwischen kartesischen Koordinaten (x, y, z) und Polarkoordinaten (r, ϑ, φ) kann anhand von Bild 3.6 überprüft werden.

Man erhält $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \vartheta$, und für das Volumenelement gilt

$$d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi, \tag{3.5.2}$$

wobei die Koordinate r den Abstand des Raumpunktes vom Koordinatenursprung darstellt, ϑ den

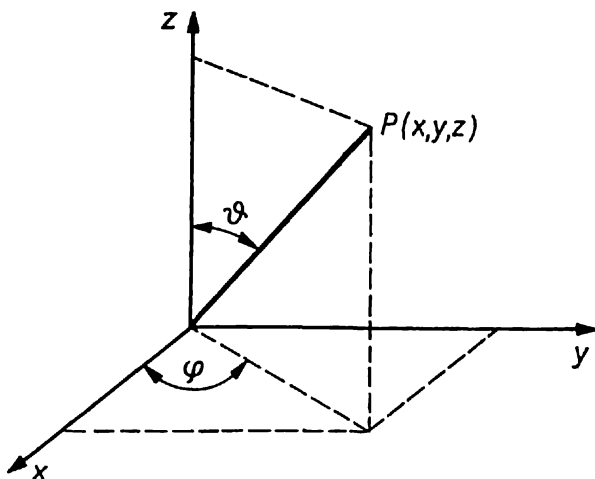


Bild 3.6. Polarkoordinaten

Winkel zwischen r und der z -Achse kennzeichnet und φ der Winkel zwischen der x -Achse und der Projektion auf die x - y -Ebene ist. Durch die Festlegung der Wertebereiche der Polarkoordinaten

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi, \quad 0 \leq \vartheta \leq \pi$$

lassen sich alle Punkte des Raumes eindeutig zuordnen. Auf die Lösungsmethode der *Schrödinger-Gleichung* für das Wasserstoffatom kann hier nicht näher eingegangen werden. Man erhält Wellenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$, die durch die drei Quantenzahlen n , l und m näher bestimmt sind. Die Wellenfunktionen lassen sich als Produkt eines *Radialteils* $R_{n,l}(r)$ und eines *Winkelanteils* $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ angeben:

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \quad (3.5.3)$$

Für die Quantenzahlen gelten die Beschränkungen

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots && \text{Hauptquantenzahl,} \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 && \text{Bahndrehimpulsquantenzahl,} \\ m &= -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l && \text{Magnetquantenzahl.} \end{aligned}$$

Die Energiewerte für das Elektron im Wasserstoffatom sind nur von der Hauptquantenzahl abhängig und durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad \text{mit} \quad e_\pi = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \quad \text{und} \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.5.4)$$

Z Kernladungszahl
 m Masse des Elektrons
 e Elementarladung
 h Plancksche Konstante

Ein Zustand im Wasserstoffatom ist durch die Angabe der drei Quantenzahlen n , l und m in Form der Wellenfunktion $\psi_{n,l,m}$ charakterisiert. Es ist üblich, die Zustände entsprechend ihrer Bahndrehimpulsquantenzahl l mit Buchstaben zu kennzeichnen:

l : 0 1 2 3
 Zustand : s p d f.

Die Winkelteile des Wasserstoffatoms. Die Winkelteile $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ für s-, p- und d-Zustände sind im Lehrbuch explizit angegeben (→ LB 1, Abschn. 3.1.).

Durch geeignete Linearkombinationen der *komplexen Winkelteile* können *reelle Winkelteile* erhalten werden, die gegenüber den komplexen Formen den Vorteil besitzen, daß ihre Richtungsabhängigkeit unmittelbar aus dem analytischen Ausdruck hervorgeht (\rightarrow LB 1, Abschn. 3.1.).

Die reellen Winkelteile sind daher bei Betrachtungen von richtungsabhängigen Eigenschaften der chemischen Bindung von Vorteil.

Die an die Symbole s, p, d angefügten Indizes beziehen sich auf die Richtungsabhängigkeit der Winkelteile.

Unter Verwendung des Satzes von Euler $e^{\pm i m \varphi} = \cos(m\varphi) \pm i \sin(m\varphi)$ können die Ausdrücke für die reellen Winkelteile leicht ermittelt werden. So erhält man z. B. für die d_{yz} -Funktion (\rightarrow LB 1, Tab. 3.2):

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{2,1} - Y_{2,-1}) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin 2\vartheta (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}),$$

$$d_{yz} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{4\pi}} \sin 2\vartheta \frac{1}{i} (\cos \varphi + i \sin \varphi - \cos \varphi + i \sin \varphi),$$

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\vartheta \sin \varphi. \quad (3.5.5)$$

Mit der Beziehung $\sin 2\vartheta = 2 \sin \vartheta \cos \vartheta$ und Substitution der trigonometrischen Funktionen nach Gl. (3.5.2) folgt

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} yz.$$

Aus der letzten Gleichung wird deutlich, daß die Bezeichnungweise der reellen Winkelteile von diesen Formen abgeleitet ist.

Die Radialteile der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms. Einige normierte Radialteile $R_{n,l}(r)$ für Einelektronenatome sind in Tabelle 3.4 angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Größe ρ eingeführt,

$$\rho = \frac{Z}{a_0} r,$$

wobei Z die Kernladungszahl und a_0 den *Radius der ersten Bohrschen Bahn* [Gl. (3.2.9)]

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 52,9 \text{ pm} \quad (3.5.6)$$

bezeichnen.

Tabelle 3.4. Normierte Radialteile $R_{n,l}(r)$ für Einelektronenatome ($\rho = \frac{Z}{a_0} r$)

$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$	$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho^3}$
$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho^2}$	$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho^3}$
$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho^2}$	$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho^3}$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Volumenelement $d\tau = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$ und am Ort $P(r, \vartheta, \varphi)$ ist durch die Beziehung

$$dW(r, \vartheta, \varphi) = |\psi_{n,l,m}|^2 = R_{n,l}^2(r) r^2 dr |Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (3.5.7)$$

gegeben.

Durch Integration von Gl. (3.5.7) über ϑ und φ erhält man unter Berücksichtigung der Normiertheit der Winkelteile für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb einer Kugelschale mit der Dicke dr und im Abstand r vom Koordinatenursprung anzutreffen, den Ausdruck

$$dW(r) = [R_{n,l}(r)]^2 r^2 dr. \quad (3.5.8)$$

$[R_{n,l}(r)]^2 r^2$ wird als *radiale Elektronendichte* bezeichnet.

Die Zustandsfunktionen $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ werden *Atomorbitale* genannt.

Der Stern-Gerlach-Versuch und der Elektronenspin. O. Stern und W. Gerlach untersuchten im Jahre 1921 einen gerichteten Strahl von Silberatomen beim Durchgang durch ein inhomogenes Magnetfeld. Sie beobachteten eine Aufspaltung des Atomstrahls in zwei Komponenten, die auf einem Schirm als scharfe Linien gleicher Intensität nachgewiesen werden konnten. Die Linien der beiden Komponenten befanden sich im gleichen Abstand von der Linie des Ursprungsstrahls, die man bei Abwesenheit des inhomogenen Magnetfeldes erhält. Das Experiment zeigt, daß die Silberatome ein gequanteltes magnetisches Moment besitzen, da andernfalls durch die Einwirkung des Magnetfeldes eine Verteilung um die Ursprungsrichtung des Atomstrahles resultieren würde. Für das magnetische Moment der Silberatome gibt es zwei Einstellmöglichkeiten, nämlich parallel und antiparallel zum äußeren Feld. Das heißt, Silberatome besitzen im Grundzustand zwei Quantenzustände mit unterschiedlichen magnetischen Momenten. Analoge Untersuchungen mit Wasserstoff sowie weiteren Elementen der ersten Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems ergaben ähnliche Resultate, während für Edelgase keine Aufspaltung des Atomstrahls beobachtet wurde.

Goudsmit und Uhlenbeck (1925) gelang die Erklärung der experimentellen Befunde, indem sie postulierten, daß jedes Elektron einen Eigendrehimpuls besitzt, den sie *Elektronenspin* nannten. Die beiden möglichen Zustände werden durch die *Spinquantenzahl* m_s beschrieben, welche die Werte $m_s = \pm \frac{1}{2}$ annehmen kann. Die zugehörigen *Spineigenfunktionen* werden mit α bzw. β bezeichnet.

Zur vollständigen Bezeichnung eines Elektronenzustandes im Wasserstoffatom sind damit vier Quantenzahlen erforderlich, die als Indizes an die Wellenfunktion geschrieben werden: ψ_{n,l,m,m_s} . Zustände mit der gleichen Hauptquantenzahl werden zu einer *Schale* zusammengefaßt. Für $n = 1, 2, 3, \dots$ sind die Buchstabenbezeichnungen K, L, M, \dots üblich. Elektronenzustände gleicher Hauptquantenzahl und Bahndrehimpulsquantenzahl werden als *Unterschale* bezeichnet.

Beispiel 3.11: Die Radialteile $R_{n,l}(r)$ sind für verschiedene Werte der Hauptquantenzahl n zueinander orthogonal. Für die Funktionen $R_{1,0}(r)$ und $R_{2,0}(r)$ kann diese Eigenschaft durch Berechnung des Integrals

$$I = \int_{r=0}^{r=\infty} R_{1,0}(r) R_{2,0}(r) r^2 dr$$

überprüft werden.

Mit den in Tabelle 3.4 angegebenen Radialteilen und den Substitutionen

$$r = \frac{a_0 \varrho}{Z} \quad \text{und} \quad dr = \frac{a_0}{Z} d\varrho$$

erhält man:

$$I = \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} R_{1,0}(\varrho) R_{2,0}(\varrho) \frac{a_0^3}{Z^3} \varrho^2 d\varrho,$$

$$I = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\varrho=0}^{\varrho=\infty} (2\varrho^2 - \varrho^3) e^{-\frac{3}{2}\varrho} d\varrho.$$

Unter Verwendung des Ausdruckes für das bestimmte Integral

$$\int_{x=0}^{x=\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a > 0, n > -1 \text{ und ganzzahlig})$$

folgt $I = 0$.

Beispiel 3.12: Die Winkelteile $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ (\rightarrow LB 1, Tab. 3.2) sind normiert und orthogonal zueinander. Die Normiertheit der Winkelteile soll am Beispiel der Funktion $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$, und die Orthogonalitätseigenschaft zwischen den Funktionen $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$ und $Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)$ untersucht werden.

$$\left(Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \right)$$

Dazu werden die Integrale

$$I_1 = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} Y_{0,0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad \text{und}$$

$$I_2 = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} Y_{0,0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

berechnet.

(Der Ausdruck $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ist der ϑ - und φ -abhängige Teil des Volumenelementes $d\tau$ in Polarkoordinaten [Gl. (3.5.2)].)

Für das Integral I_1 folgt

$$I_1 = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \frac{1}{4\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1.$$

Für das Integral I_2 erhält man die Beziehung

$$I_2 = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} d\varphi \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

Unter Verwendung der trigonometrischen Formel $\sin(2\vartheta) = 2 \sin \vartheta \cos \vartheta$ resultiert

$$I_2 = \frac{\sqrt{3}}{4} \int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \sin(2\vartheta) d\vartheta = 0.$$

Aufgaben

- 3.55. Geben Sie den Entartungsgrad der Energieniveaus des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit von n an!
- 3.56. Weisen Sie analog zu Gl. (3.5.5) für die übrigen reellen Winkelteile (\rightarrow LB 1, Tab. 3.2) den Zusammenhang zwischen ihrer Richtungsabhängigkeit und den an den Symbolen s, p, d angefügten Indizes nach!
- 3.57. Stellen Sie die Funktionen s, p_z, d_{z^2} als Schnitte mit der y - z -Ebene bzw. die Funktionen p_x, d_{xz} als Schnitte mit der x - z -Ebene in Polarkoordinaten dar (\rightarrow LB 1, Tab. 3.2)!
Hinweis: Berücksichtigen Sie, daß in diesen Ebenen der Wert für den Winkel $\varphi = 90^\circ$ bzw. $\varphi = 0^\circ$ beträgt! Tragen Sie die Werte von $Y_{reell}(\vartheta, \varphi)$ für unterschiedliche Winkel radial ab und beachten Sie dabei das Vorzeichen!
- 3.58. Stellen Sie die Radialteile $R_{1,0}, R_{2,0}, R_{2,1}$ des Wasserstoffatoms dar, indem Sie auf der Ordinatenachse den Wert $a_0^{3/2} R_{n,l}(\varrho)$ und auf der Abszisse den Weg ϱ abtragen!
- 3.59. Zeichnen Sie die radiale Elektronendichte $[R_{n,l}(r)]^2 r^2$ für die Funktionen $R_{1,0}$ und $R_{2,0}$ des H-Atoms!
Hinweis: Verwenden Sie auf der Abszisse die Einheiten $\frac{r}{a_0}$ und auf der Ordinate die Einheiten $a_0 [R_{n,l}(r)]^2 r^2$!
- 3.60. Berechnen Sie die Orte r_{\max} in Einheiten von a_0 , an denen die radiale Elektronendichte für die Funktionen $R_{1,0}$ und $R_{2,0}$ des Wasserstoffatoms ein Maximum besitzt!

3.6. Mehrelektronenatome

Das Zentralfeldmodell. Während die Quantenmechanik für das Wasserstoffatom Ergebnisse liefert, die in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden stehen, ist die *Schrödinger-Gleichung* bereits für das einfachste Mehrelektronenatom, das Heliumatom, nicht mehr exakt lösbar.

Die Anwesenheit eines zweiten Elektrons im Feld eines Kerns führt im Operatorausdruck der potentiellen Energie zu dem Elektronenwechselwirkungsterm $1/r_{12}$, der mit dem Abstand r_{12} der beiden Elektronen gleichzeitig von den Koordinaten zweier Elektronen abhängt. Dieser Zweiteilchen-Operator verhindert die Separierbarkeit der *Schrödinger-Gleichung* und damit ihre exakte Lösung.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden und gleichzeitig die Erfahrungen aus der Behandlung des Wasserstoffatoms zu nutzen, wurde als Näherungsverfahren das *Zentralfeldmodell* eingeführt. Die Näherung des Zentralfeldmodells beruht darauf, daß die Elektronen in ihrer Bewegung um den Kern als voneinander unabhängig betrachtet werden. Jedes Elektron bewegt sich in einem mittleren *effektiven Potential* V_{eff} , das durch den Kern und die übrigen Elektronen gebildet wird.

Im Zentralfeldmodell bleibt somit der Begriff des Einelektronenzustandes erhalten, der durch die Wellenfunktion ψ_{n,l,m_l,m_s} beschrieben wird. Das Potential V_{eff} ist nicht vom *Coulomb*-Typ, was zur Folge hat, daß die Radialteile nicht mit denen des Wasserstoffatoms übereinstimmen und die Energie des Zustandes auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl l abhängt.

Damit wird in den Mehrelektronenatomen die *l-Entartung* aufgehoben, während auf Grund der Kugelsymmetrie des Atoms die *m-Entartung* erhalten bleibt. Die Besetzung der Energieniveaus erfolgt unter Berücksichtigung des *Pauli-Prinzips*:

In einem zusammenhängenden System können nicht zwei oder mehrere Elektronen existieren, die einen identischen Satz von Quantenzahlen besitzen. Nach diesem Prinzip folgt, daß jedes Or-

bital ψ_{n,l,m_l} mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, die sich in ihrer Spinquantenzahl unterscheiden. Im Grundzustand besetzen die Elektronen eines Atoms unter Berücksichtigung des *Pauli-Prinzips* die energetisch niedrigsten Energieniveaus. Bei der Besetzung der Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl und Bahndrehimpulsquantenzahl, also energetisch entarteter Orbitale, wird die *Hundsche Regel* befolgt:

Im Grundzustand werden die energetisch entarteten Atomorbitale zunächst nur einfach mit Elektronen besetzt; diese Elektronen haben gleiche Spinquantenzahlen.

Die Angabe der Elektronenbesetzung der Orbitale eines Atoms wird als *Elektronenkonfiguration* bezeichnet und erfolgt in der Weise, daß die Elektronenbesetzungszahl jeder Unterschale (n_l) als hochstehende Zahl beigefügt wird, wobei alle besetzten Unterschalen berücksichtigt werden. So erhält man z. B. für das Phosphoratom im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Slater-Orbitale. Von *Slater* wurden analytische Funktionen zur Beschreibung des Radialteils der Wellenfunktion eines Elektrons im genäherten Zentralfeld eines Mehrelektronenatoms vorgeschlagen. Sie besitzen die allgemeine Form

$$\chi_{n,l}(r) = N r^{n-1} e^{-\frac{Z-\sigma}{n} \frac{r}{a_0}} \quad (3.6.1)$$

Z Kernladungszahl des Atoms

N Normierungsfaktor

a_0 Bohrscher Radius

Die effektive Hauptquantenzahl n und die Abschirmkonstante σ sind empirische Parameter. Die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion wird durch die Winkelteile der Wasserstoffatomfunktionen $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$ (\rightarrow Abschn. 3.5.) wiedergegeben. Die Wellenfunktionen

$$\Phi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$$

mit $R_{n,l}(r)$ nach Gl. (3.6.1) heißen *Slater-Orbitale*.

Für die Einelektronenenergie $\varepsilon_{n,l}$ erhält man den Ausdruck

$$\varepsilon_{n,l} = -\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \frac{e_{\pi}^2}{2a_0} \quad \text{mit} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e_{\pi}^2} \quad (3.6.2)$$

Die Ermittlung der Werte n und σ zur Berechnung von Φ_{n,l,m_l} und $\varepsilon_{n,l}$ für verschiedene Atome erfolgt nach einfachen Regeln, die von *Slater* anhand experimenteller Daten aufgestellt wurden:

1. Für n wird in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n der folgende Wert eingesetzt:

$$n = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6;$$

$$n = 1 \ 2 \ 3 \ 3,7 \ 4 \ 4,2.$$

2. Zur Bestimmung von σ werden die Elektronen in folgende Gruppen unterteilt: 1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 3d; 4s, 4p; 4d; 4f; 5s, 5p; ...

3. Die Abschirmkonstante σ wird innerhalb jeder Elektronengruppe als Summe folgender Beiträge erhalten:

a) Keinen Beitrag liefern Elektronen, die sich auf Schalen außerhalb der betrachteten befinden.

b) Für jedes Elektron der gleichen Gruppe (mit Ausnahme des betrachteten) ist ein Beitrag von 0,35 zu berücksichtigen. In der 1s-Gruppe ist der Wert 0,3 anzusetzen.

- c) Befindet sich das betrachtete Elektron in einem s- bzw. p-Orbital, so liefert jedes Elektron in der nächstinneren Schale einen Beitrag von 0,85 und jedes Elektron einer noch tieferliegenden Schale einen Beitrag von 1,0 zur Abschirmkonstanten. d- und f-Elektronen werden durch jedes Elektron, das einer »inneren« Gruppe angehört, um den Beitrag von 1,0 abgeschirmt.

Tabelle 3.5. Abschirmbeiträge nach Slater

Betrachtetes Elektron	Abschirmendes Elektron							
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
1s	0,3	0	0	0	0	0	0	0
2s	0,85	0,35	0,35	0	0	0	0	0
2p								
3s	1,0	0,85	0,85	0,35	0,35	0	0	0
3p								
3d	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,35	0	0
4s	1,0	1,0	1,0	0,85	0,85	0,85	0,35	0,35
4p								

Die Gesamtenergie eines Atoms erhält man im Rahmen des Zentralfeldmodells als Summe der Einelektronenenergien

$$E = \sum_{i=1} \varepsilon_{n,l}(i), \quad (3.6.3)$$

wobei über alle Elektronen des Atoms summiert wird.

Beispiel 3.13: Das Kohlenstoffatom im Grundzustand besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Unter Verwendung der Slater-Regeln erhält man für ein 1s-Elektron im Kohlenstoffatom die Abschirmkonstante $\sigma_{1s} = 0,3$. Für ein 2s- bzw. 2p-Elektron resultiert der Wert

$$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = 3 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,75.$$

Mit diesen Abschirmkonstanten ergeben sich nach Gl. (3.6.2) für die Einelektronenenergien des Kohlenstoffatoms folgende Werte:

$$\varepsilon_{1s} = -\frac{(6 - 0,3)^2}{1} \frac{e_{\pi}^2}{2a_0} = -16,25 \frac{e_{\pi}^2}{a_0},$$

$$\varepsilon_{2s} = -\frac{(6 - 2,75)^2}{4} \frac{e_{\pi}^2}{2a_0} = -1,32 \frac{e_{\pi}^2}{a_0}.$$

Berücksichtigt man, daß $\frac{e_{\pi}^2}{a_0} = 1$ atomare Einheit der Energie = 1 hartree = 27,210 eV, so erhält man $\varepsilon_{1s} = -442,16$ eV und $\varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p} = -35,92$ eV.

Die Gesamtenergie des Kohlenstoffatoms ergibt sich nach Gl. (2.6.3) zu $E = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 2\varepsilon_{2p} = -1028,0$ eV. Der experimentelle Wert beträgt etwa -1030 eV.

Aufgaben

- 3.61. Berechnen Sie den Normierungsfaktor für ein 1s- bzw. 2s-*Slater*-Orbital! Beachten Sie dabei, daß die Winkelteile $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$ bereits normiert sind, und verwenden Sie das im Beispiel 3.11 angegebene bestimmte Integral!
- 3.62. Zeichnen Sie den Radialteil $R_{n,l}(r)$ für ein 2s-*Slater*-Orbital des Kohlenstoffatoms, indem Sie auf der Abszisse die Werte $\frac{r}{a_0}$ und auf der Ordinate $a_0^{5/2} R_{n,l}(r)$ auftragen! Berücksichtigen Sie dabei die normierten Funktionen (\rightarrow Aufgabe 3.61)! Welcher Unterschied besteht zwischen dem Radialteil der *Slater*-Orbitale und dem Radialteil der Wasserstoffatomorbitale?
- 3.63. Berechnen Sie unter Verwendung der Gleichungen (3.6.2) und (3.6.3) die Gesamtenergie und die Ionisierungsenergie für die Atome Li, Na, K! Vergleichen Sie die berechneten Werte mit den experimentellen Ionisierungsenergien!
- 3.64. Berechnen Sie mit Hilfe der *Slater*-Regeln die effektive Kernladungszahl für ein Elektron der *M*-Schale
a) im Natriumatom, b) im Argonatom!
Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit den 1. Ionisierungsenergien dieser Elemente!

4. Struktur und Eigenschaften der Moleküle

4.1. Die Struktur der Moleküle

Moleküle bestehen aus einer begrenzten Anzahl von Atomkernen und Elektronen. Die Wechselwirkung der elektrostatischen Felder der Atomkerne und Elektronen führt zu einer stabilen räumlichen Anordnung der Atomkerne, die dem Zustand mit minimal möglichem Energieinhalt des Moleküls entspricht. Diese stabile Anordnung heißt *Struktur* des Moleküls.

Treten Atome zu Molekülen zusammen, so werden die inneren Elektronenschalen kaum, die äußere Schale (Valenzschale) aber wesentlich verändert. Trotzdem ist es üblich zu sagen, das Molekül bestehe aus Atomen, und den Ort der Atomkerne als Ort der Atome zu bezeichnen.

Zahl und Art der Atome, aus denen ein Molekül besteht, werden durch die *Summenformel* wiedergegeben.

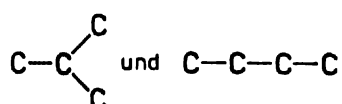
Die *Konstitution* des Moleküls gibt die Verknüpfung der Atome untereinander an. Atome werden als miteinander verbunden angesehen, wenn ihr gegenseitiger Abstand – die *Bindungslänge* – klein ist. Dieser Sachverhalt wird durch *Bindungsstriche* wiedergegeben. Die Zahl der Bindungsstriche, die von einem Atom ausgehen können bzw. zwei Atome miteinander verbinden, wird durch die Valenzregeln (→ Abschn. 4.2.1.) bestimmt. Es gibt Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen. Die Bindungslänge hängt hauptsächlich von der Art der verbundenen Atome und der Zähligkeit der Bindung ab und wird durch andere Faktoren wenig beeinflusst. Es ist deshalb möglich, die Werte der Bindungslängen für bestimmte Atompaare und eine bestimmte Zähligkeit der Bindung weitgehend unabhängig von der Gesamtstruktur des Moleküls anzugeben (→ Tab. A 5). Die zur Angabe von Bindungslängen verwendete Maßeinheit ist das Pikometer ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Die nähere Betrachtung der Werte der Einfachbindungslängen zeigt, daß sie in guter Näherung additiv aus *Atominkrementen* zusammengesetzt werden können, die als *Einfachbindungsradien* der Atome bezeichnet werden (→ Tab. A 6).

Die Art der Verknüpfung der Atome eines Moleküls wird als seine *Topologie* bezeichnet. Die Topologie wird graphisch als *Bindungsstrichbild* wiedergegeben.

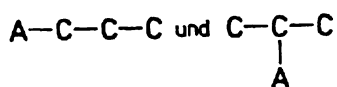
Moleküle mit gleicher Summenformel und verschiedener Topologie heißen *Konstitutionsisomere*. Die Topologie von Metameren unterscheidet sich durch das Auftreten von verschiedenen Atompaaren, z. B.



Skelettisomere unterscheiden sich bei gleicher Art verknüpfter Atome durch die Zahl der auftretenden Verzweigungen, z. B.



Stellungsisomere weisen unterschiedliche Anordnung der Atompaaire bei gleicher Zahl von Verzweigungen des Grundgerüsts auf, z. B.



Tautomere unterscheiden sich lediglich durch die Art der Verknüpfung eines Wasserstoffatoms, z. B.



Weitere Isomerien treten auf, wenn sich Moleküle bei gleicher Topologie durch die räumliche Orientierung von Bindungen unterscheiden. Muß zur Überführung eines Moleküls mit einer bestimmten räumlichen Orientierung in eines mit einer anderen Orientierung ein relativ großer Energiebetrag aufgewendet werden, so nennt man die Moleküle *Konfigurationsisomere*. Konfigurationsisomerie liegt z. B. vor, wenn zur Umorientierung eine Drehung von Bindungen um eine Doppelbindung erfolgen muß. Ist dieser Energiebetrag klein, so liegen *Konformationsisomere* vor. Konformationsisomere sind durch Drehung von Atomen um Einfachbindungen ineinander überführbar. Ein Spezialfall der Konfigurationsisomerie ist die *optische Isomerie* (\rightarrow LB 1, optische Isomerie). Optische Isomere können im Bindungsstrichbild durch Spiegelung ineinander überführt werden.

Liegen Konformationsisomere vor, bei denen die Drehung um eine Einfachbindung mit relativ hohem Energieaufwand verbunden ist, so nennt man diese *Atropisomere*. Dieser Fall tritt ein, wenn bei der Drehung Atomgruppen einander so nahe kommen, daß sie sich behindern.

Die räumliche Anordnung der Atome im Molekül ist durch die Angabe aller Bindungslängen und Bindungswinkel eindeutig charakterisiert. Sind einige Atome im Molekül von gleicher Art und einige Bindungslängen oder auch -winkel gleich groß, so besitzt das Molekül nichttriviale Symmetrieeigenschaften, die durch *Symmetrioperationen* wiedergegeben werden.

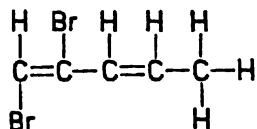
Symmetrioperationen sind solche Umordnungen der Atome im Molekül, die zu äquivalenten, nicht unterscheidbaren Anordnungen führen. Aus mathematischen Gründen schließt man in die Symmetrioperationen für ein Molekül auch jene Operation ein, welche die Lage der Atome im Molekül unverändert läßt. Nacheinander erfolgende Ausführung zweier Symmetrioperationen entspricht der Wirkung einer Symmetrioperation, die für dieses Molekül möglich ist.

Symmetrioperationen (\rightarrow LB 1, Symmetrie der Moleküle)

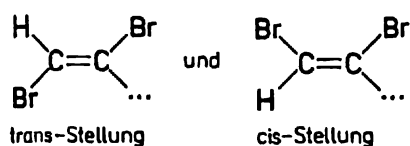
1. Die *identische Operation E*. Die Atomlagen verändern sich nicht. Diese Symmetrieeigenschaft besitzen alle Moleküle.
2. Die *Drehung um eine Achse C_n* mit dem Drehwinkel $2\pi/n$ (*n-zählige Drehachse*). Gibt es mehrere Drehachsen im Molekül, so heißt jene mit dem größeren Wert von *n* *Hauptdrehachse*. Für lineare Moleküle besitzt die Hauptdrehachse die Zähligkeit unendlich (C_∞).
3. Die *Spiegelung σ* an einer Ebene.
Spezialfälle:
 - σ_h , die Spiegelebene steht senkrecht zu Hauptdrehachse,
 - σ_v , die Spiegelebene enthält die Hauptdrehachse,
 - σ_d , die Spiegelebene enthält die Hauptdrehachse *und* halbiert den Winkel zwischen zwei C_2 -Achsen, die senkrecht zur Hauptdrehachse liegen.
4. Die *Drehspiegelung $S_n = \sigma_h C_n$* (Hintereinander-Ausführung von C_n und σ_h).
5. Die *Inversion i* an einem Symmetriezentrum, sie entspricht der Wirkung von S_2 .

Die Gesamtheit der Symmetrioperationen eines Moleküls bezeichnet man als seine *Symmetriegruppe*. Die Bezeichnungen der für Moleküle auftretenden Symmetriegruppen gehen aus der Tabelle A 10 des Anhangs hervor, die gleichzeitig den Weg zur Ermittlung der richtigen Symmetriegruppe enthält.

Beispiel 4.1: Das Molekül 1,2-Dibrom-penta-1,3-dien besitzt die Konstitutionsformel

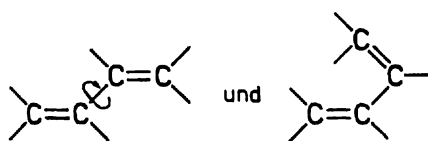


Die beiden Bromatome haben zwei Möglichkeiten der Anordnung bezüglich der ersten Doppelbindung:



Um diese Atomanordnungen ineinander umzuwandeln, müßte der eine Molekülteil um die Doppelbindung gedreht werden. Das erfordert viel Energie ($\approx 150 \text{ kJ mol}^{-1}$), deshalb entsprechen die beiden Anordnungen unterschiedlichen Konfigurationen.

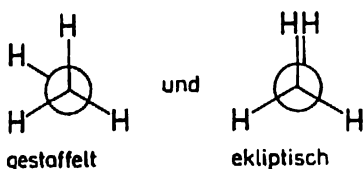
Das Molekül hat die weitere Möglichkeit einer unterschiedlichen Orientierung der beiden Doppelbindungen zueinander:



Das entspricht einer Drehung um eine Einfachbindung. Da diese zwischen zwei Doppelbindungen liegt, ist die Drehung behindert und erfordert einen Energieaufwand von etwa 30 kJ mol^{-1} .

Beide Anordnungen nehmen eine Mittelstellung zwischen konfigurativen und konformativen Isomeren ein.

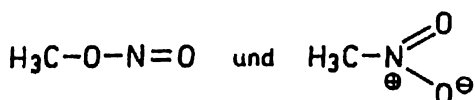
Schließlich ist noch eine Drehung der Methylgruppe um die C—C-Bindung möglich. Hierbei gibt es zwei energetisch ausgezeichnete Stellungen:



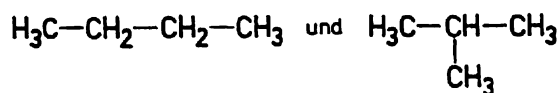
Dies sind zwei verschiedene Konformationen, da für die Drehung der Methylgruppe um die C—C-Bindung nur eine Energie von etwa 8 kJ mol^{-1} benötigt wird.

Insgesamt gibt es für das Molekül also 8 konfigurative bzw. konformative Isomere.

Beispiel 4.2: Die Moleküle Methylnitrit und Nitromethan

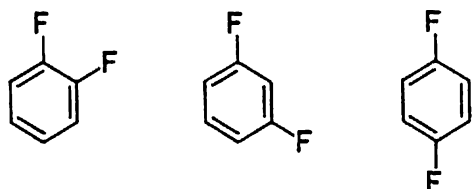


sind Metamere, da unterschiedliche Atompaare miteinander verknüpft sind (C—O bzw. C—N).
Dagegen sind n-Butan und iso-Butan



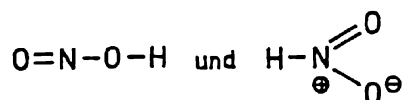
als Skelettisomere zu bezeichnen, da sie sich bei gleicher Art und Zahl verknüpfter Atompaare durch die Zahl der Verzweigungen unterscheiden.

Die Moleküle *ortho*-, *meta*- und *para*-Difluorbenzen



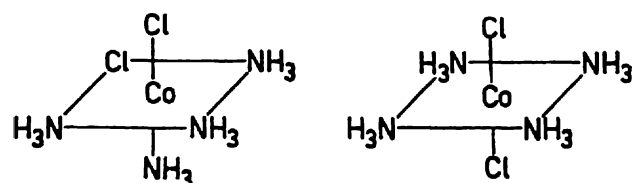
sind Stellungsisomere, da Art und Zahl der verknüpften Atompaare gleich sind, ebenso die Zahl der Verzweigungen, aber die gegenseitige Anordnung von Atompaaren (Bindungen) verschieden ist.

Die beiden Formen der salpetrigen Säure HNO_2



stellen Tautomere dar, weil das Wasserstoffatom bei gleicher Verknüpfung aller übrigen Atome an verschiedene Partneratome gebunden ist.

Stellungsisomerie liegt bei vielen Komplexverbindungen vor. Vom Dichlorotetrammincobalt(III)-Ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ sind ein *cis*- und ein *trans*-Isomer bekannt:



Um beide Isomere ineinander zu überführen, müssen Bindungen gelöst und neu geknüpft werden.

Beispiel 4.3: Aus dem Atomabstand in den zweiatomigen Molekülen F_2 , Cl_2 , Br_2 und I_2 können Atomradien der Atome F, Cl, Br und I berechnet werden:

X	R_{x-x} in pm	R_x in pm
F	142	71
Cl	199	100
Br	228	114
I	267	134

Der Atomabstand in den Kupfer(I)-Halogenid-Molekülen beträgt im CuF 174 pm, CuCl 205 pm, CuBr 225 pm und CuI 233 pm. Daraus ergeben sich für den Atomradius von Kupfer(I) die Werte

103, 105, 111 und 99 pm. Der Mittelwert ist 104 pm mit einer mittleren Abweichung von ± 4 pm. Der Atomradius ist also nur angenähert eine konstante Größe. Er hängt in geringem Maße von der Art des Bindungspartners ab.

Beispiel 4.4: Das Molekül Phosphortrichlorid PCl_3 ist pyramidal gebaut. Der P—Cl-Abstand beträgt 204 pm, der Winkel Cl—P—Cl ist $\gamma = 101^\circ$. Daraus ergibt sich der Abstand der Chloratome zu

$$R_{\text{Cl—Cl}} = 2 R_{\text{P—Cl}} \sin(\gamma/2) = 335 \text{ pm.}$$

Im ebenen Molekül Aluminiumtrichlorid AlCl_3 ist der Al—Cl-Abstand fast genau so groß wie im PCl_3 , $R_{\text{Al—Cl}} = 206$ pm. Hier beträgt aber der Winkel Cl—Al—Cl 120° . Daraus ergibt sich der deutlich größere Cl—Cl-Abstand

$$R_{\text{Cl—Cl}} = 2 R_{\text{Al—Cl}} \sin 60^\circ = 357 \text{ pm.}$$

Es ist also zu erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen den Chloratomen im AlCl_3 geringer ist als im PCl_3 .

Beispiel 4.5: Bei unverzerrten ebenen Ringsystemen ist die Größe der Bindungswinkel durch die Ringgröße festgelegt. Im Fünfring, wie er z.B. im Cyclopentadienid-Ion C_5H_5^- vorliegt, beträgt der C—C—C-Winkel 108° .

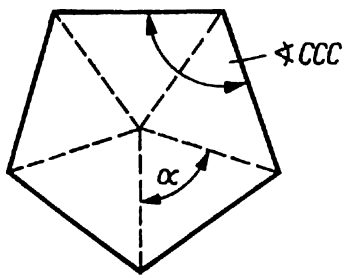


Bild 4.1. Fünfring des Cyclopentadienid-Ions

Da der Winkel α die Größe $(360/5)^\circ = 72^\circ$ besitzt und das zugehörige Dreieck gleichschenkelig ist, muß gelten:

$$\sphericalangle \text{CCC} = 180^\circ - 72^\circ = 108^\circ.$$

Beispiel 4.6: Bortrifluorid BF_3 ist ein ebenes Molekül, dessen Fluoratome gleichwertig sind, denn alle B—F-Bindungslängen und die Winkel FBF sind gleich.

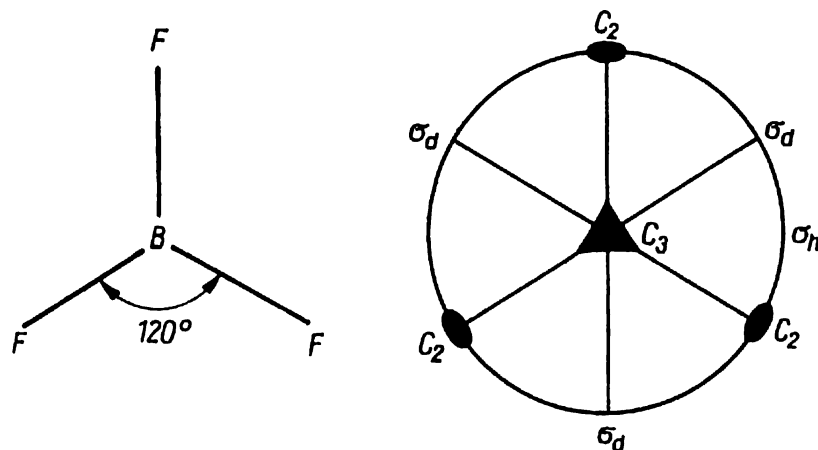
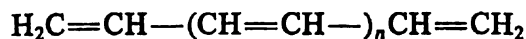


Bild 4.2. Symmetrie von Bortrifluorid



für $n = 0, 1, 2$ und 3 möglich?

- 4.3. Für welches der Konfigurationsisomeren des Hexatriens, *all-cis* oder *all-trans*, ist die größere Stabilität zu erwarten?
- 4.4. Wieviel Isomere sind in oktaedrischen Komplexen des Typs $\text{MeX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$ zu erwarten? ($\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{Liganden}$)
- 4.5. Geben Sie die Anordnungsmöglichkeiten für 8 gleichberechtigte Liganden um ein Zentralatom an!
- 4.6. Ermitteln Sie aus dem Atomabstand in Halogenwasserstoffmolekülen (\rightarrow Tab. A 4) den mittleren Einfachbindungsradius des Wasserstoffatoms!
- 4.7. Ermitteln Sie anhand der in Tabelle A 4 angegebenen Daten für Schwefelverbindungen den Einfachbindungsradius des Schwefelatoms! Welche Ursachen kann die Streuung der erhaltenen Werte haben?
- 4.8. Ermitteln Sie die Symmetrieelemente der Moleküle SF_6 und PCl_5 !
- 4.9. Geben Sie Konformere des Hydrazins $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ in der Projektionsdarstellung nach *Newman* an (\rightarrow LB 1)!
- 4.10. Wie groß ist der Bindungswinkel, wenn n Atome ein reguläres ebenes n -Eck bilden?
- 4.11. Die Bindungslänge im S_8 -Molekül beträgt 206 pm und der Bindungswinkel SSS 108° . Berechnen Sie den Abstand der Schwefelatome von der Molekülebene!
- 4.12. Bestimmen Sie anhand des Schemas in Tabelle A 10 die Punktgruppe der folgenden Moleküle und Ionen: H_2O , CO_2 , SO_2 , NH_3 , SO_3 , CH_4 , HCN , $(\text{CN})_2$, CS_2 , MgCl_2 , Li_2O , PF_5 , SF_6 , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , BF_3 , NO_3^- , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$, C_6H_6 , C_5H_5^- , S_8 , C_8H_8 (Kuban), $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (Borazen)! Informieren Sie sich in Lehrbüchern über die Struktur der genannten Moleküle und Ionen!
- 4.13. Geben Sie die Kombinationen von Symmetrieeoperationen an, die bei nacheinander erfolgender Anwendung auf ein Molekül dieses in eine mit der Ausgangsanordnung der Atome identische Anordnung überführen!
- 4.14. Durch welche Symmetrieeoperationen kann eine Inversion an einem Symmetriezentrum herbeigeführt werden?
- 4.15. Welche der in Aufgabe 4.12 genannten Moleküle und Ionen besitzen ein Symmetriezentrum?
- 4.16. Ermitteln Sie die Punktgruppen, zu denen die beiden Konformationen des Ethanmoleküls gehören!
- 4.17. Geben Sie die Punktgruppen für die möglichen Isomeren des Dichlorethens an!
- 4.18. Welches der beiden Konformeren des Cyclohexans besitzt eine Drehspiegelachse? Von welcher Ordnung ist diese?
- 4.19. Welcher Zusammenhang besteht zwischen einer zweizähligen Drehspiegelachse und einem Inversionszentrum?
- 4.20. Welche Punktgruppen durchläuft das Molekül NH_3 beim Umklappen der Pyramide in die entgegengesetzte Lage (Inversion des Stickstoffatoms)?
- 4.21. Bei welchen Änderungen der Atomabstände und Bindungswinkel bleibt die Punktgruppe der Moleküle H_2S , SiH_4 , BCl_3 bzw. CO_2 erhalten?
- 4.22. Geben Sie alle Symmetrieeoperationen der Punktgruppe des Tetraeders T_d an! Welche von ihnen sind ausreichend, um diese Punktgruppe zu definieren?
- 4.23. Bestimmen Sie die Symmetriegruppe einer Ellipse, einer Parabel bzw. eines Kreises!
- 4.24. Bestimmen Sie die Symmetriegruppe einer Streichholzsachtel, eines Fasses bzw. eines Fußballspielfeldes!

4.2. Die Elektronenstruktur der Moleküle

4.2.1. Qualitative Bindungskonzepte

Die einfachste Art, die Bindungsmöglichkeiten eines Atoms in einem Molekül darzustellen, besteht in der Angabe seiner *Wertigkeit* oder *Valenz* (Frankland 1852). Das Wasserstoffatom erhält die Wertigkeit 1. Das bedeutet, es kann nur an ein anderes Atom gebunden sein. Die Wertigkeiten der anderen Elemente werden so festgelegt, daß sie die Zahl der Bindungsmöglichkeiten eines Atoms dieses Elements in Übereinstimmung mit der empirisch gefundenen Zusammensetzung der Moleküle richtig wiedergeben. Ein Element kann mehrere Wertigkeiten besitzen (→ Tab.4.1). Jede Wertigkeitseinheit wird durch einen *Bindungsstrich* wiedergegeben. Zwischen einem Atompaar können auch zwei oder drei Wertigkeitseinheiten wirksam werden (*Doppel- oder Dreifachbindungen*). Ihre Zahl ist der *Bindungsgrad* einer Bindung. Die *Bindigkeit* eines Atoms in einem Molekül gibt an, wieviel Bindungsstriche in der Valenzstrichformel vom betrachteten Atom ausgehen.

Element	Wertigkeit
H, Li, Na, K, Rb, Cs	1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba	2
B, Al, Ga, In, Tl	3
C, Si, Ge	4
Sn, Pb	2, 4
N, P, As, Sb, Bi	3, 5
O	2
S, Se, Te	2, 4, 6
F, Cl, Br, I	1, 3, 5, 7

Tabelle 4.1. Häufige Wertigkeiten von Hauptgruppenelementen

Die *Koordinationszahl* eines Atoms in einem Molekül gibt an, an wieviel andere Atome es – unabhängig von der Zahl der betätigten Wertigkeitseinheiten – gebunden ist.

Eine Erweiterung der Valenztheorie ist die *Elektronenpaartheorie* (Lewis 1916). Diese Theorie postuliert, daß die Elektronen der Valenzschale paarweise bestimmte Raumgebiete einnehmen können. Ein Elektronenpaar kann entweder ungebunden vorliegen (*einsames Elektronenpaar*) oder zwei Atome aneinander binden (*Bindungselektronenpaar*). An der Bindung zwischen zwei Atomen können auch zwei oder drei Elektronenpaare beteiligt sein. Jedes Elektronenpaar wird durch einen Strich wiedergegeben. Solche Atomanordnungen sind besonders stabil, in denen jedes Atom von vier Elektronenpaaren, also acht Valenzelektronen, umgeben ist (*Oktettregel*). Dies gilt nicht für das Wasserstoffatom, das von nur zwei Elektronen umgeben ist, und für die leichten Atome Beryllium und Bor, die zwar eine Oktettanordnung anstreben, aber in der Regel nicht erreichen. Atome der zweiten Periode (Si, P, S, Cl) und der höheren Perioden können von maximal sechs Elektronenpaaren umgeben sein. Die die bindenden Elektronenpaare symbolisierenden Striche entsprechen in den meisten Fällen den Bindungsstrichen der Valenztheorie.

Werden die Elektronen der Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen auf die jeweils aneinander gebundenen Atome aufgeteilt, so gibt die Differenz aus Valenzelektronenzahl und Rumpfladungszahl des Atoms seine *Formalladung* an.

Sind gleiche Atome durch ein Elektronenpaar gebunden, so gehört es gleichmäßig beiden Atomen an. Bei ungleichen Atomen wird es mehr zu dem einen Atom hingezogen werden, die Bin-

dung wird *polar*. Ein relatives Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Bindungselektronenpaare anzu ziehen, ist die *Elektronegativität* (Pauling 1932) (→ Tab. A 9). Die Elektronegativität ist dem Mittelwert aus erster Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität des betreffenden Atoms proportional. Sie nimmt innerhalb einer Periode des PSE mit steigender Kernladungszahl zu und in der Regel innerhalb einer Hauptgruppe ab. Zwischen dem *Ionencharakter* (in %) einer Einfachbindung, die deren Polarität wiedergibt, und den Elektronegativitäten x_A und x_B der beteiligten Atome besteht die Beziehung

$$\text{Ionencharakter (in \%)} = 16|x_A - x_B| + 3,5|x_A - x_B|^2.$$

Aus der Formalladung eines Atoms und dem Ionencharakter der von ihm ausgehenden Bindungen kann die Ladungszahl des Atoms berechnet werden, indem zusätzlich zur Formalladung für jede Bindung das elektronegravere Atom eine negative Ladung erhält, deren Betrag dem Ionencharakter der Bindung entspricht, während das elektropositivere Atom eine gleich große positive Ladung erhält (→ Beispiel 4.11).

In einem stabilen Molekül sind die Ladungszahlen der Atome klein (*Elektroneutralitätsregel*).

Ein Mittel zur formalen Abzählung von Elektronen ist die Angabe von *Oxydationszahlen* für die Atome in einem Molekül. Die Regeln für die Ermittlung von Oxydationszahlen sind:

1. Für Elementmoleküle ist die Oxydationszahl der Atome Null.
2. Die Oxydationszahl von Fluor ist immer -1 .
3. Metallatome erhalten positive Oxydationszahlen.
4. Die Oxydationszahl des Wasserstoffatoms ist $+1$.
5. Die Oxydationszahl des Sauerstoffatoms ist -2 .
6. Halogene erhalten die Oxydationszahl -1 .
7. Die Summe der Oxydationszahlen ist der Gesamtladung des Moleküls gleich.

Die Regeln besitzen in der angegebenen Reihenfolge die Priorität voreinander.

Während die Formalladung eine Elektronenverteilung unter der Annahme einer gleichmäßigen Aufteilung von Bindungselektronen auf die beteiligten Atome wiedergibt, wird in der Ladungszahl zusätzlich die Bindungspolarität berücksichtigt. Die Oxydationszahl dagegen hat nur formale Bedeutung und sagt nichts über die Elektronenverteilung im Molekül aus.

In vielen Molekülen gibt es mehrere Möglichkeiten, Bindungsstrichformeln aufzuschreiben bzw. bindende Elektronenpaare zwischen den Atomen anzuordnen. In diesen Fällen werden die Bindungsverhältnisse am besten widerspiegelt, indem man alle möglichen Bindungsstrichformeln (*mesomere Grenzformeln*) angibt und den wirklichen Zustand des Moleküls als Überlagerung dieser Formeln auffaßt. Nur solche Grenzformeln sind wichtig,

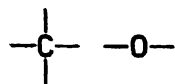
- die keine Bindungsstriche zwischen räumlich voneinander entfernten Atomen enthalten,
- in denen die Atome keine oder niedrige Formalladungen tragen und
- in denen die Oktettregel nicht verletzt wird.

In einer Reihe von Fällen kann bei der Wechselwirkung zweier Atome die Oktettregel nur dadurch erfüllt werden, daß Elektronen vollständig von einem Atom zum anderen übergehen und keine bindenden Elektronenpaare gebildet werden. Dies führt zur *Ionenbindung*, die ungerichtet ist und deren Bindungsenergie durch die Wechselwirkung der entstandenen Ladungen verursacht wird. Die Wirkung der Ionen aufeinander kann durch die dem *Coulombschen* Gesetz folgende Wechselwirkung von Punktladungen näherungsweise modelliert werden. Stellt man sich die Moleküle als *Ionenaggregate* vor – das entspricht extremen mesomeren Grenzformeln –, so läßt die

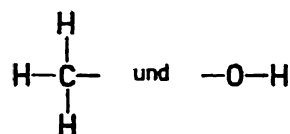
Betrachtung der zwischen den Ionen wirkenden Kräfte Schlüsse auf Moleküleigenschaften zu (→ Abschn. 4.3.).

Beispiel 4.8: Die Strukturformel eines Moleküls der Zusammensetzung H_4CO ist unter der Voraussetzung aufzuschreiben, daß die Wertigkeiten der beteiligten Atome $H = 1$, $C = 4$, $O = 2$ sind.

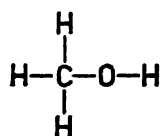
Schreibt man sich zunächst die beiden Atome C und O auf,



so können offenbar nur vier der sechs Wertigkeitseinheiten von Wasserstoffatomen beansprucht werden:



Eine Wertigkeitseinheit an jedem Atom steht dann noch für die Herstellung einer C—O-Bindung zur Verfügung:



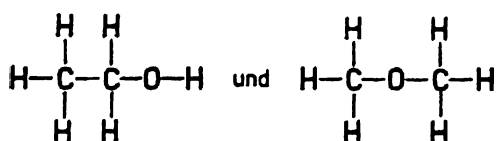
Methanol

Dies ist zugleich die einzige Anordnungsmöglichkeit der beteiligten Atome.

Ist die Zusammensetzung eines Moleküls H_6C_2O , so können die mehrwertigen Atome C und O auf zwei Arten miteinander verknüpft werden:



Zur Absättigung der übrigbleibenden sechs Wertigkeitseinheiten stehen gerade 6 Wasserstoffatome zur Verfügung:

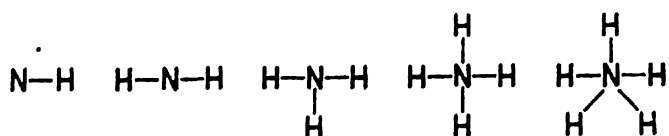


Ethanol

Dimethylether

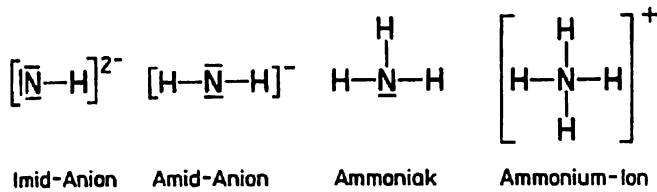
Hier sind zwei isomere Verbindungen (Metamere) möglich.

Beispiel 4.9: Folgende Moleküle, die ein Stickstoffatom und Wasserstoffatome enthalten, sind konstruierbar:

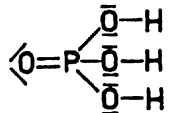


NH und NH_2 erreichen nur durch Aufnahme von Elektronen ein Oktett am Stickstoffatom (Imid-

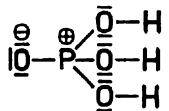
und Amid-Ion). NH_3 besitzt ein Elektronenoktett und ist stabil. Im NH_4 ist ein Elektron zuviel vorhanden, dieses Molekül wird als Kation stabil sein (Ammonium-Ion). NH_5 ist nicht möglich, da durch die fünf Elektronenpaare, welche zur Ausbildung der N—H-Bindungen notwendig wären, das Oktett überschritten wird.



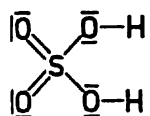
Beispiel 4.10: Für das Phosphorsäure-Molekül H_3PO_4 gibt es die Strukturformel



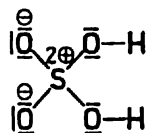
Sie besitzt ein Elektronendezett am Phosphoratom. Die Formulierung mit einem Oktett ist nur möglich, wenn Formalladungen zugelassen werden:



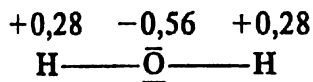
Eine analoge Situation liegt bei der Wiedergabe des Schwefelsäure-Moleküls H_2SO_4 vor. Hier ist entweder eine Beschreibung mit sechs Elektronenpaaren am Schwefelatom möglich,



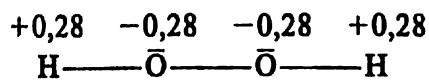
oder eine Darstellung mit Elektronenoktett und Formalladungen:



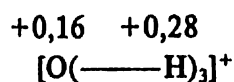
Beispiel 4.11: Die Elektronegativitätswerte von Wasserstoff und Sauerstoff sind $x_{\text{H}} = 2,15$ und $x_{\text{O}} = 3,5$. Daraus folgt für den Ionencharakter der O—H-Bindung mit $|x_{\text{O}} - x_{\text{H}}| = 1,35$ ein Wert von 28 %. Die Ladungszahlen der Atome im Wassermolekül sind demnach



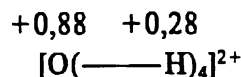
und im Molekül des Wasserstoffperoxids



Nimmt das Wassermolekül ein Proton auf, so entsteht ein Hydronium-Ion H_3O^+ mit den Ladungszahlen

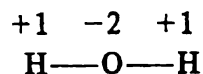


Nach dem Elektroneutralitätsprinzip ist dieses Molekülion stabil. Die weitere Aufnahme eines Protons würde zu den Ladungszahlen

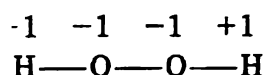


führen. Daraus ist zu schließen, daß H_4O^{2+} viel weniger stabil sein sollte.

Beispiel 4.12: Die Oxydationszahlen der Atome des Wassermoleküls sind nach den angegebenen Regeln

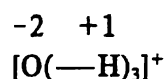


und im Wasserstoffperoxid-Molekül



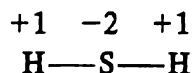
Der Vergleich mit den Ladungszahlen im Beispiel 4.11 zeigt, daß die Oxydationszahlen die Ladungsverteilung verzerrt widerspiegeln.

Schon im Hydronium-Ion führen aber die Oxydationszahlen zu einem völlig anderen Bild:

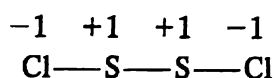


Demnach sind Oxydationszahlen nur für Abzählzwecke geeignet.

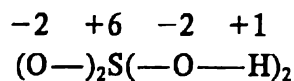
Beispiel 4.13: In Schwefelverbindungen treten sehr unterschiedliche Oxydationszahlen auf. Sie reichen von -2 für Schwefelwasserstoff



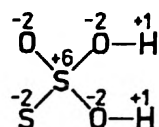
über $+1$ in Dischwefeldichlorid



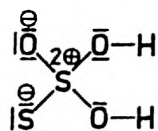
bis $+6$ in Schwefelsäure



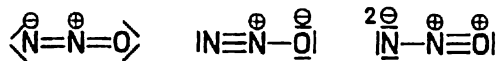
In der Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können nach den angegebenen Regeln den Atomen die folgenden Oxydationszahlen erteilt werden,



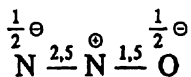
wenn man berücksichtigt, daß eines der beiden Schwefelatome die gleiche Rolle spielt wie ein Sauerstoffatom in der Schwefelsäure. Dagegen führt die Verteilung der Valenzelektronenpaare unter Beibehaltung einer Oktettstruktur an den Schwefelatomen zu der Formel



Beispiel 4.14: Zur Wiedergabe der Elektronenstruktur des Moleküls Distickstoffoxid N_2O können die Elektronenpaare auf mehrere Arten in bindende und freie Elektronenpaare aufgeteilt werden:

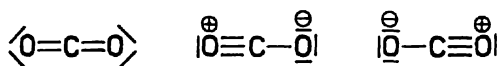


Die entstehenden Formalladungen sind angegeben. Die aufgeschriebenen Formeln sind mesomere Grenzformeln, wobei die dritte Formel nur eine geringe Rolle spielt, weil sie deutlich größere Ladungen verursacht als die beiden ersten Formeln. Unterstellt man, daß diese mit gleichem Gewicht in die tatsächliche Elektronenverteilung eingehen, so besteht die Möglichkeit, statt ihrer eine Formel mit gebrochenen Werten für Bindungsgrade und Formalladungen anzugeben:



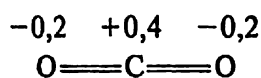
Diese Formel enthält die Aussage der ersten beiden oben aufgeschriebenen Grenzformeln. Geringe Beteiligung der dritten Grenzformel würde die negative Ladung etwas zugunsten des endständigen Stickstoffatoms verschieben und die Bindungsgrade ein wenig ausgleichen.

Beispiel 4.15: Für das Kohlendioxidmolekül CO_2 können die gleichen Grenzformeln geschrieben werden wie im Beispiel 4.14, die aber nun andere Ladungszahlen aufweisen:

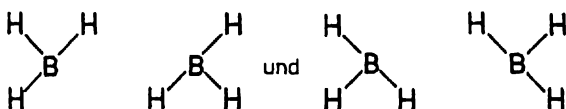


Die erste Formel wird die wichtigste sein, da sie nur neutrale Atome enthält. Die anderen beiden Formeln sind weniger günstig, da in ihnen die Atome eine Ladung tragen, und sie sind untereinander gleichberechtigt. Ihre Einbeziehung führt deshalb nicht zu Formalladungen, die von Null verschieden sind, und auch der Bindungsgrad der C—O-Bindungen wird nicht geändert.

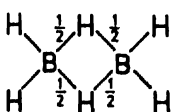
Berücksichtigt man zusätzlich anhand der Elektronegativitätswerte von C und O die Polarität der Bindungen, so gelangt man mit $|x_O - x_C| = 1,0$ zu einem Ionencharakter von 20 % und zu den Ladungszahlen



Beispiel 4.16: Im Molekül Diboran B_2H_6 reichen die Elektronen weder aus, um der Oktettregel zu genügen noch um eine Bindungsstrichformel aufzuschreiben, die alle Bindungen des Moleküls wiedergibt. Eine Darstellung ist aber durch zwei mesomere Grenzformeln möglich:



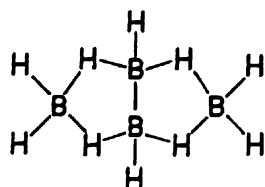
Deren Überlagerung ergibt die Darstellung



in der die Brücken-B—H-Bindungen den Bindungsgrad 1/2 besitzen.

Aufgaben

- 4.25. Leiten Sie die Strukturformel für die Moleküle P_4O_6 und P_4O_{10} aus den Wertigkeiten 3 bzw. 5 für Phosphor und 2 für Sauerstoff ab!
- 4.26. Welche Sauerstoffverbindungen des Schwefels sollten nach den Wertigkeitsregeln existieren?
- 4.27. Geben Sie die Strukturformel des Kohlenstoffoxids C_3O_2 an!
- 4.28. Konstruieren Sie Strukturformeln für Substanzen mit der Summenformel CN_2OH_4 , die nach den Wertigkeitsregeln möglich sind! Informieren Sie sich über deren Existenzmöglichkeit!
- 4.29. Schreiben Sie Moleküle und Ionen auf, die die gleiche Elektronenpaarstruktur wie das Stickstoffmolekül besitzen, also mit diesem isoelektronisch sind!
- 4.30. Geben Sie die Elektronenpaarstruktur des Kohlensäuremoleküls H_2CO_3 an!
- 4.31. Nennen Sie die Oxydationszahlen des Schwefelatoms in den folgenden Molekülen: SO_2 , SO_3 , SCl_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , H_2SO_3 , $H_2S_2O_3$, H_2SO_4 , SF_6 , S_2F_{10} , SCl_4 , Na_2S , Al_2S_3 , CS_2 , $HSCN$, S_8 , Na_2SO_3 , H_2S_2 , $H_2S_2O_8$, $H_2S_2O_7$.
- 4.32. Ermitteln Sie die Oxydationszahl des Manganatoms in den folgenden Molekülen: MnO_2 , $MnO(OH)_2$, Mn , Mn^{2+} , MnO_4^- , K_2MnO_4 , Mn_2O_7 , MnO , $MnSO_4$, Na_2MnCl_4 , MnF_3 .
- 4.33. Berechnen Sie aus den Elektronegativitätswerten den Ionencharakter der Bindung in den Molekülen HF , HCl , HBr und HI !
- 4.34. Vergleichen Sie die aus den Elektronegativitäten berechnete Ladungsverteilung in den Molekülen NH_3 und N_2H_4 mit der Größe der Oxydationszahlen!
- 4.35. Untersuchen Sie den Zusammenhang zwischen den Elektronegativitätswerten und den Eigenschaften der freien Atome!
- 4.36. Ermitteln Sie die Ladung der Kohlenstoffatome in den Molekülen CO_2 , CS_2 , CH_4 , H_3C-CH_3 und $Be(CH_3)_2$!
- 4.37. Vergleichen Sie die Ladung der Kohlenstoffatome in der Reihe der Moleküle CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I !
- 4.38. Schreiben Sie unter Beachtung der Oktettregel die Elektronenpaarformeln der Moleküle und Ionen CO , CN^- , NO^+ auf! Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Elektronenstrukturen dieser Moleküle und Ionen?
- 4.39. Geben Sie mesomere Grenzformeln für das Nitrit-Ion NO_2^- an, und diskutieren Sie deren Gewicht bei der Wiedergabe der Elektronenstruktur des Ions!
- 4.40. Ermitteln Sie anhand der mit der Oktettregel verträglichen mesomeren Grenzformeln des linearen Azid-Ions N_3^- die Bindungsgrade und die mittleren Formalladungen in diesem Ion!
- 4.41. Welche mesomeren Grenzformeln sind für die Charakterisierung der Elektronenstruktur der Ionen NO_3^- , CO_3^{2-} und BO_3^{3-} wesentlich?
- 4.42. Durch welche Formeln könnte man in den Molekülen SF_6 und PCl_5 die Oktettregel erfüllen?
- 4.43. Beschreiben Sie die Elektronenstruktur des Moleküls B_4H_{10} durch mesomere Grenzformeln! Welche Bindungsgrade erhalten Sie für die B—H-Bindungen?



4.2.2. Quantenmechanische Bindungstheorien

Die quantenmechanische Bindungstheorie betrachtet analog dem Zentralfeldmodell der Atome (\rightarrow LB 1, Abschn. 4.2.) ein Elektron, das sich im effektiven Feld der Atomkerne und aller übrigen Elektronen bewegt. Das Resultat dieser Betrachtung ist, daß eine gewisse Menge von Orbitalen existiert, die sich über das gesamte Molekül erstrecken (*Molekülorbitale*) und denen Orbitalenergien zugeordnet werden können. Die Molekülorbitale werden unter Beachtung des *Pauli-Prinzips* mit den vorhandenen Elektronen besetzt, wobei zuerst die Molekülorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien aufgefüllt werden. Um die Molekülorbitale φ mathematisch formulieren und anschaulich darstellen zu können, werden sie als *Linearkombination von Atomorbitalen* χ_i ausgedrückt (MO-LCAO-Ansatz):

$$\varphi = \sum_i c_i \chi_i.$$

Die Koeffizienten c_i werden so gewählt, daß die Energie des Gesamtsystems einen Minimalwert annimmt (*Variationsverfahren*) (\rightarrow LB 1, Abschn. 9.1.).

Für den Ansatz werden oft nur die Atomorbitale der Valenzschale verwendet, und in den entstehenden Molekülorbitalen werden nur die Valenzelektronen der beteiligten Atome untergebracht. Da die einzelnen Molekülorbitale zueinander orthogonal sein sollen,

$$\int_V \varphi_i \varphi_j dV = 0 \quad \text{für } i \neq j,$$

gibt es nur so viele Molekülorbitale wie Atomorbitale, die zu ihrer Herstellung verwendet wurden.

Der Elektronendichteanteil eines besetzten Molekülorbitals, der in einem bestimmten Raumgebiet dem Quadrat dieses Orbitals proportional ist (\rightarrow LB 1, Abschn. 2.6.4.), muß der gleichen Symmetriegruppe angehören wie das Kerngerüst des Moleküls. Daraus folgt, daß ein Molekülorbital bezüglich eines Symmetrieelements, z. B. einer Spiegelebene, zwar unterschiedliche Vorzeichen haben kann, aber den gleichen Betrag aufweisen muß (\rightarrow LB 1, Abschn. 9.2.1.). Durch diese Bedingung ist zusammen mit der Orthogonalitätsbedingung in vielen Fällen die allgemeine Gestalt der Molekülorbitale festgelegt. Die Beispiele 4.18 bis 4.23 zeigen die Ausnutzung dieser Symmetrieeigenschaften zur Konstruktion von Molekülorbitalen.

Treffen in einem Molekülorbital zwei Atomorbitale mit gleichem Vorzeichen aufeinander, so ist dies mit einem Absinken und im entgegengesetzten Fall mit einem Anstieg der Orbitalenergie verbunden (*bindende* und *lockernde* Wechselwirkung). Die Veränderung der Orbitalenergie ist der Größe der *Überlappung* der beteiligten Atomorbitale proportional. Die Überlappung

$$S_{ab} = \int_V \chi_a \chi_b dV$$

ist groß, wenn die Atomorbitale im gleichen Raumgebiet wesentliche Beträge aufweisen, sie nimmt mit wachsender Entfernung der Atomorbitale rasch ab. Die Überlappung ist Null, wenn die Atomorbitale gleich große Überlappungsgebiete besitzen, in denen einmal gleiche und einmal entgegengesetzte Vorzeichen aufeinandertreffen (*keine* oder *nichtbindende* Wechselwirkung).

Besitzt ein Paar von Atomorbitalen nur ein Überlappungsgebiet in der Atomverbindungsline, so bilden sie eine σ -*Bindung* miteinander. Existieren zwei Überlappungsgebiete außerhalb der Atomverbindungsline, zwischen denen sich eine Knotenfläche befindet, so entsteht eine π -*Bindung*. Treten vier Überlappungsgebiete im Raum um die Atomverbindungsline auf, die durch Knotenflächen getrennt sind, so liegt eine δ -*Bindung* vor.

Zur Klassifizierung der Stärke einer Bindung wird die *Bindungsgradzahl* verwendet. Sie wird durch Summation der Beiträge der beteiligten Elektronen erhalten, wobei ein Elektron in einem bindenden MO den Beitrag $+\frac{1}{2}$, in einem lockernden $-\frac{1}{2}$ und in einem nichtbindenden MO keinen Beitrag beisteuert.

Ein Vorzeichenwechsel in Molekülorbitalen ist mit dem Auftreten von *Knotenflächen* verbunden. Je mehr Knotenflächen auftreten, um so mehr lockernde Wechselwirkungen gibt es, und um so höher im Sinne einer Destabilisierung ist die zugehörige Orbitalenergie. Der Energiegewinn bei der Bildung eines bindenden Molekülorbitals aus zwei Atomorbitalen ist am größten, wenn diese die gleiche Orbitalenergie besitzen. Je mehr sich die Orbitalenergien der beteiligten Atomorbitale unterscheiden, um so geringer ist der energetische Effekt. Deshalb wird man nur Atomorbitale ähnlicher energetischer Lage miteinander kombinieren. Dies ist auch ein Grund dafür, die Wechselwirkung von Atomorbitalen innerer Schalen mit jenen der Valenzschale unberücksichtigt zu lassen.

In einem Molekül mit verschiedenartigen Atomen erhält man qualitativ richtige Molekülorbitale, wenn man alle Atome als gleichartig ansieht und nur die unterschiedliche Zahl und Form der beigesteuerten Atomorbitale und ihre Anordnung betrachtet.

Aus den quantenmechanisch ermittelten Koeffizienten in der LCAO-Darstellung der Molekülorbitale können Maßzahlen für die *Ladung* an den Atomen und für die *Bindungsordnung* eines Atompaars berechnet werden. Diese Größen charakterisieren die Elektronenverteilung und werden in einem *Moleküldiagramm* wiedergegeben.

Die symmetriegerechten (kanonischen) Molekülorbitale stellen nur eine von vielen möglichen Abbildungen der Elektronenstruktur eines Moleküls dar. Jede orthogonale Linearkombination vollbesetzter Molekülorbitale ist eine äquivalente Darstellung der Elektronenstruktur, die zu den gleichen Aussagen führt. Es gibt Darstellungen, die aus Molekülorbitalen bestehen, welche in eng begrenzten Raumgebieten des Moleküls lokalisiert sind. Diese stellen den Zusammenhang der MO-Beschreibung mit der Beschreibung der Elektronenstruktur durch freie und bindende Elektronenpaare her (\rightarrow LB 1, Abschn. 9.3.1.).

Zur Konstruktion der Molekülorbitale können nicht nur reine Atomorbitale eines Atoms, sondern auch ihre orthogonalen Linearkombinationen (*Hybridorbitale*) verwendet werden. Am meisten werden sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybride benutzt. Sie besitzen eine starke Richtungsabhängigkeit ihres Bindungsvermögens und sind deshalb besonders zur Darstellung lokalisierter Molekülorbitale geeignet (\rightarrow LB 1, Abschn. 9.3.2.).

sp -Hybridorbitale werden durch Linearkombination aus einem s - und einem p -Orbital (z. B. p_x) des gleichen Atoms im Verhältnis 1:1 gebildet,

$$\sigma_{1,2} = (1/\sqrt{2}) (s \pm p_x).$$

Sie sind längs einer Geraden orientiert.

sp^2 -Hybridorbitale entstehen durch Linearkombination eines s - und zweier p -Atomorbitale (z. B. p_x und p_y),

$$\sigma_1 = (1/\sqrt{3}) (s + \sqrt{2} p_x),$$

$$\sigma_{2,3} = (1/\sqrt{3}) [s - (1/\sqrt{2}) p_x \mp (\sqrt{3/2}) p_y].$$

Die entstehenden Hybridorbitale weisen nach den Ecken eines Dreiecks und schließen einen Winkel von 120° ein.

In ähnlicher Weise können ein s - und drei p -Orbitale zu sp^3 -Hybridorbitalen kombiniert werden,

$$\sigma_1 = (1/2) (s + \sqrt{3} p_x),$$

$$\sigma_2 = (1/2) [s - (1/\sqrt{3}) p_x + 2 \sqrt{2/3} p_z],$$

$$\sigma_{3,4} = (1/2) [s - (1/\sqrt{3}) p_x \pm \sqrt{2} p_y - (\sqrt{2/3}) p_z].$$

sp^3 -Hybridorbitale weisen nach den Ecken eines Tetraeders und schließen Winkel von $109,5^\circ$ ein.

Hybridorbitale sind hinsichtlich ihrer energetischen Lage und ihrer Bindungsfähigkeit gleichberechtigt. Die Orbitalenergie eines sp^n -Hybridorbitals ist nach

$$E(sp^n) = \frac{1}{n+1} [E(s) + nE(p)]$$

aus der Energie der reinen Atomorbitale berechenbar.

Die bei der Besetzung von Hybridorbitalen mit Elektronen aufzuwendende Energie heißt *Promotionsenergie*. Sie wird dem bei der Bildung einer Bindung freiwerdenden Energiebetrag entnommen (\rightarrow Bild 4.4).

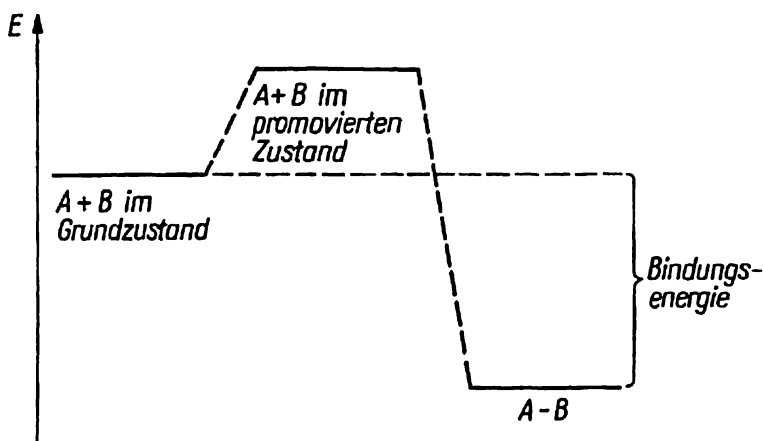


Bild 4.4. Zur Energetik zur Bindungsbildung

Nimmt man an, daß – sofern die Symmetrieeigenschaften es erlauben – das Ausmaß der Überlappung eines s- und eines p-Orbitals mit einem anderen s- oder p-Orbital eines zweiten Atoms etwa gleich groß ist und die Größe S hat, so folgt für die Wechselwirkung eines sp - mit einem reinen s- oder p-Orbital die Überlappung

$$\int \varphi_a^* \varphi_b d\nu = \int (1/\sqrt{2}) (s_a + p_{xa}) \begin{pmatrix} s_b \\ p_{xb} \end{pmatrix} d\nu = \sqrt{2} S = 1,4 S.$$

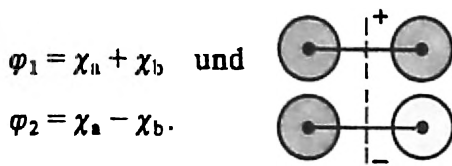
Eine Bindung, an der ein Hybridorbital beteiligt ist, wird also stärker sein als eine Bindung zwischen reinen Atomorbitalen.

Zwei sp^2 -Hybride zeigen die Überlappung

$$\int (1/\sqrt{3}) (s_a + \sqrt{2} p_{xa}) (1/\sqrt{3}) (s_b + \sqrt{2} p_{xb}) d\nu = \left(1 + \frac{2}{3} \sqrt{2}\right) S = 1,9 S.$$

Dies ist eine Ursache für die größere Stärke einer im allgemeinen mit Hybridorbitalen zu formulierenden σ -Bindung gegenüber einer π -Bindung, die in den meisten Fällen aus reinen p-Orbitalen gebildet wird (\rightarrow LB 1, Abschn. 9.4.1.).

Beispiel 4.17: Zur Darstellung der Molekülorbitale des Wasserstoffmoleküls H_2 dienen die beiden $1s$ -Orbitale der Wasserstoffatome. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, und es sind nur zwei Molekülorbitale möglich,



Das eine Molekülorbital enthält die Atomorbitale mit gleichen Vorzeichen, im zweiten Molekülorbital tritt an der Spiegelebene ein Vorzeichenwechsel ein, dort besitzt dieses Molekülorbital eine Knotenfläche.

In φ_1 liegt eine bindende Wechselwirkung vor, in φ_2 eine lockernde Wechselwirkung. Beide Molekülorbitale besitzen also verschiedene Orbitalenergien, die unterhalb und oberhalb der Energie

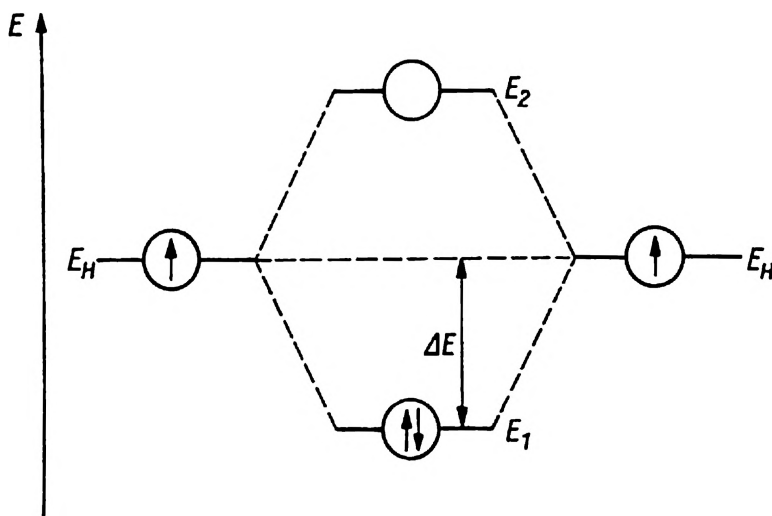


Bild 4.5. Energie der Molekülorbitale für H_2

der einzelnen Atomorbitale liegen. Die Elektronen der beiden Wasserstoffatome können nun im Wasserstoffmolekül gemeinsam das Molekülorbital φ_1 einnehmen. Die Bindungsenergie des Moleküls entspricht dem doppelten Wert von ΔE .

In dem Molekül HeH^+ sind die beiden Atome verschieden, das Molekül besitzt also keine Spiegelebene. Trotzdem erhält man ein qualitativ richtiges Bild, wenn man die $1s$ -Atomorbitale von

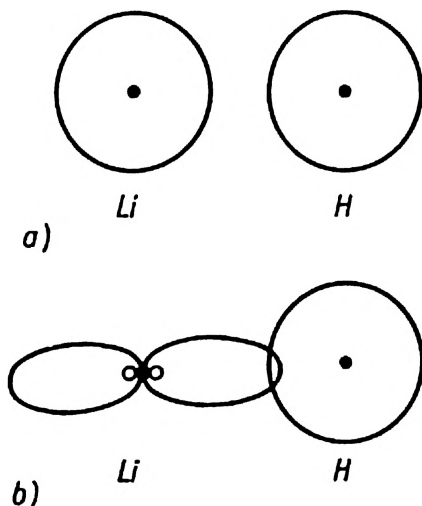


Bild 4.6. Orbitale im LiH
 a) reine Atomorbitale
 b) Hybridorbitale

Helium und Wasserstoff genauso miteinander kombiniert wie im Wasserstoffmolekül. Auch im HeH^+ sind zwei Elektronen vorhanden, die das bindende Molekülorbital besetzen. Ähnlich kann man beim Lithiumhydrid-Molekül vorgehen. Die beiden 1s-Elektronen des Lithiumatoms können als innere Elektronen unberücksichtigt bleiben. Das 2s-Atomorbital des Lithiumatoms und das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms bilden wiederum ein bindendes und ein lockerndes Molekülorbital, wobei das bindende Molekülorbital von den beiden Valenzelektronen besetzt wird. In diesem Fall könnte man auch zunächst zwei sp-Hybridorbitale bilden, deren eines mit dem Wasserstoffatom die Bindung eingeht. Der aufzuwendenden Promotionsenergie steht ein Energiegewinn bei der Bindungsbildung gegenüber.

Beispiel 4.18: Zur Wiedergabe der Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls O_2 dienen die 2s- und 2p-Orbitale an jedem der beiden beteiligten Sauerstoffatome. Da die Energie der 2s- und 2p-Atomorbitale sehr verschieden ist, kann man davon ausgehen, daß die beiden 2s-Orbitale miteinander kombinieren und ein bindendes und ein lockerndes σ -Molekülorbital bilden, während unabhängig davon zwei einander entgegengerichtete 2p-Atomorbitale in ähnlicher Weise miteinander kombinieren. Zwei weitere Paare von 2p-Atomorbitalen, die zueinander parallel orientiert sind, bilden miteinander gleichberechtigte bindende und lockernde π -Molekülorbitale (\rightarrow Bild 4.7).

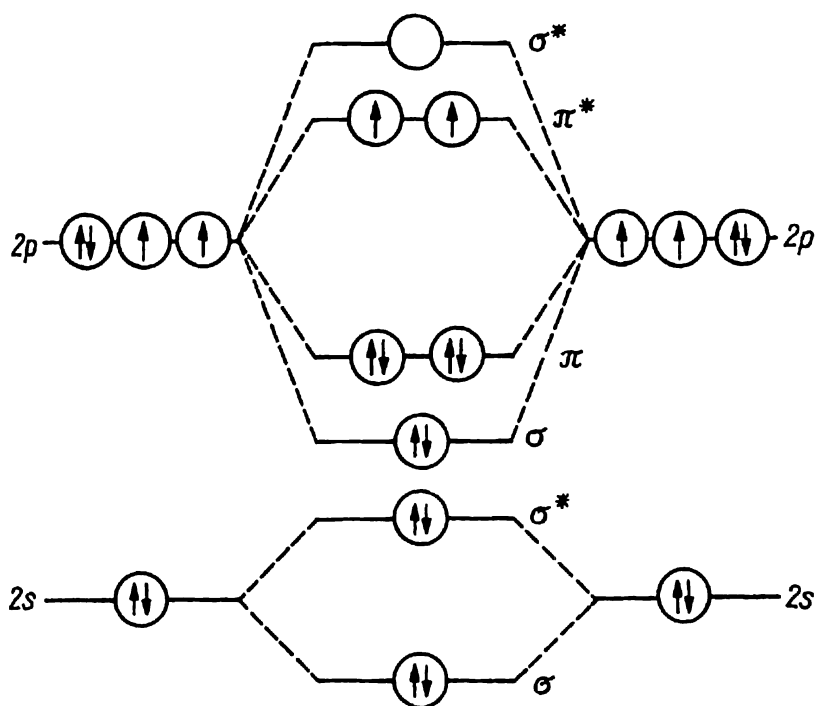


Bild 4.7. MO-Schema für ein zweiatomiges Molekül A_2 ($A = \text{O}, \text{F}, \text{S}, \text{Cl}$) mit der Elektronenbesetzung für O_2

Da die Wechselwirkung der Atomorbitale innerhalb einer π -Bindung geringer ist als innerhalb einer σ -Bindung, führt diese zu einer größeren energetischen Aufspaltung der σ -Molekülorbitale, verglichen mit den π -Molekülorbitalen. Die Besetzung der Molekülorbitale mit den 12 Elektronen der Valenzschalen der beiden Sauerstoffatome erfolgt nach den Forderungen des *Pauli*-Prinzips und der Regel von *Hund*. Danach sind die entarteten π^* -Molekülorbitale mit je einem Elektron übereinstimmenden Spins zu besetzen, das O_2 -Molekül besitzt also einen Triplet-Grundzustand. Die Bindungsgradzahl beträgt +2.

Wenn die Energiedifferenz zwischen s- und p-Orbitalen geringer ist ($\text{Li}\dots\text{N}$, $\text{Na}\dots\text{P}$), so können diese Orbitale bei der Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls nicht mehr getrennt betrachtet

werden, sondern es ist eine Linearkombination aus s- und p-Orbitalen zu bilden. Die Folge ist, daß sich die Anordnung der Energie der Molekülorbitale ändert. Man erhält die Reihenfolge

$$\sigma_1 < \sigma_2 < \pi_1, \pi_2 < \sigma_3 < \pi_1^*, \pi_2^* < \sigma_4.$$

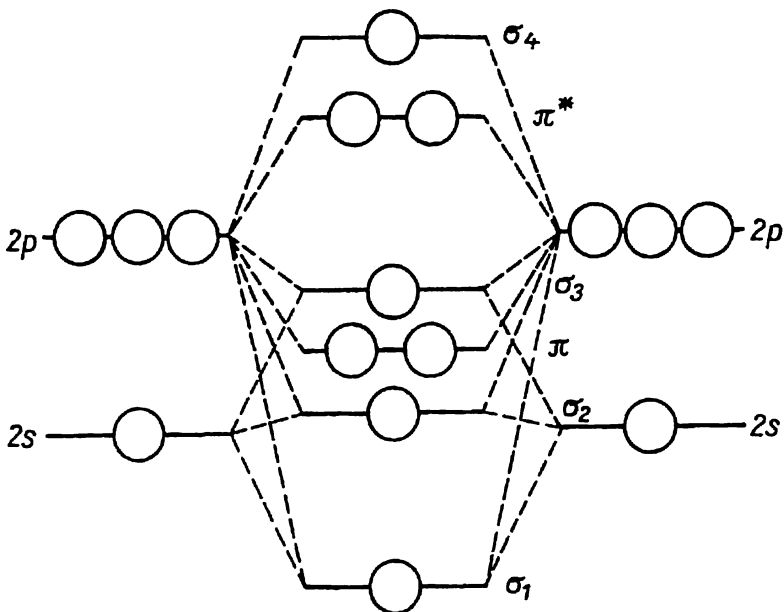


Bild 4.8. MO-Schema für ein zweiatomiges Molekül A_2 ($A = \text{Li} \dots \text{N}, \text{Na} \dots \text{P}$)

Beispiel 4.19: Für die Darstellung der Elektronenstruktur des linearen Berylliumhydrid-Moleküls BeH_2 werden außer den 1s-Orbitalen der beiden Wasserstoffatome nur das 2s- und ein 2p-Orbital (p_x) des Berylliumatoms verwendet, die anderen beiden 2p-Orbitale (p_y, p_z) können sich auf Grund ihrer Symmetrie nicht an der Bildung von Molekülorbitalen beteiligen (\rightarrow Bild 4.9).

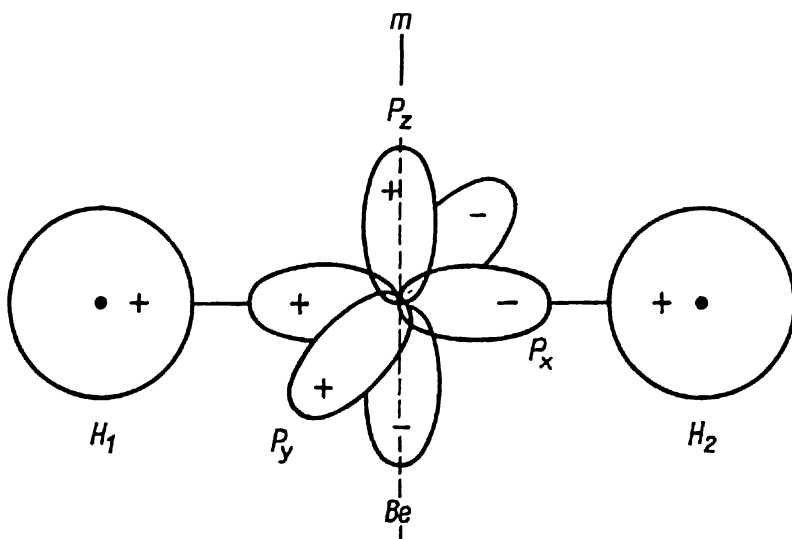
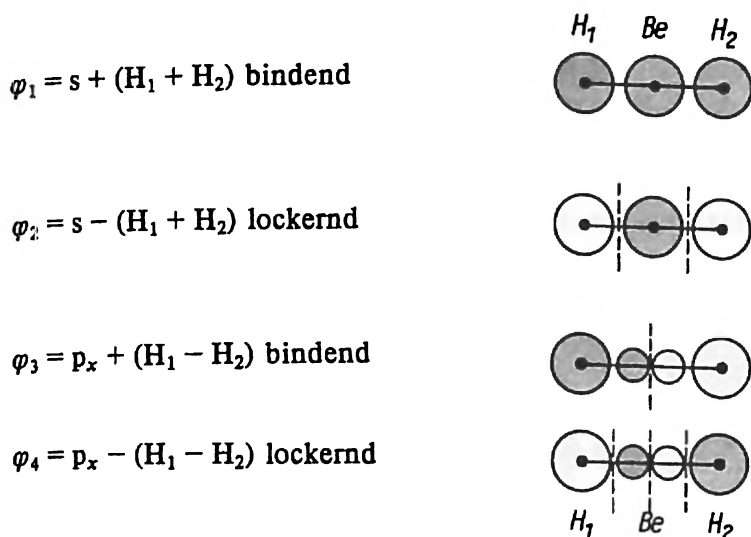


Bild 4.9. Atomorbitale für BeH_2

Das Molekül besitzt eine Spiegelebene. Während für die beiden $\text{H}(1s)$ -Orbitale die Linearkombinationen $\text{H}_1 + \text{H}_2$ und $\text{H}_1 - \text{H}_2$ möglich sind, kann das 2s-Orbital nur mit der ersten und das 2p-Orbital nur mit der zweiten Linearkombination entweder bindend oder lockernd in Wechselwirkung treten. Daraus folgt die allgemeine Gestalt der entstehenden Molekülorbitale:



Ihre Lage auf der Energieskala wird nach der Zahl der Knotenflächen dem folgenden Schema entsprechen (→ Bild 4.10).

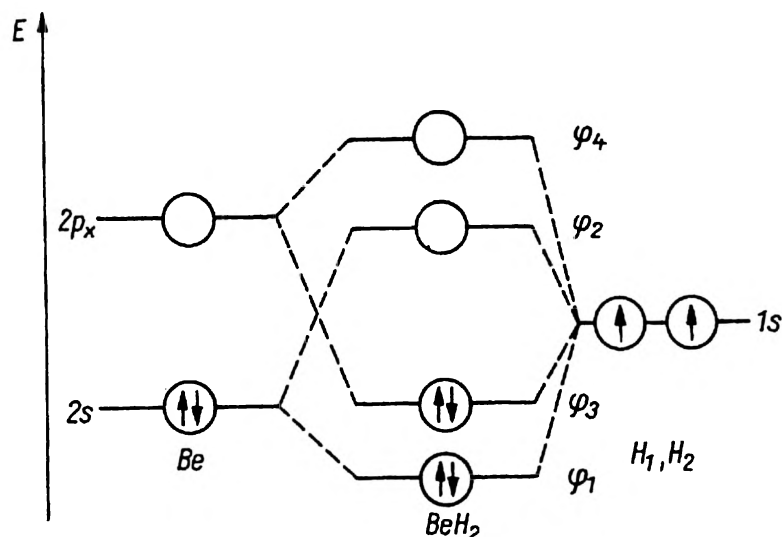


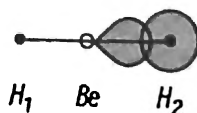
Bild 4.10. Energieniveauschema für BeH_2

Die Angabe der besetzten Molekülorbitale φ_1 und φ_3 ist nicht die einzige Art, die Elektronenstruktur des Moleküls BeH_2 wiederzugeben. Orthogonale Linearkombinationen von φ_1 und φ_3 stellen eine äquivalente Beschreibungsart dar:

$\varphi'_1 = \varphi_1 + \varphi_3 = (s + p_x) + H_1$



$\varphi'_3 = \varphi_1 - \varphi_3 = (s - p_x) + H_2$



Die neuen Orbitale φ'_1 und φ'_3 beschreiben zwei gleichwertige, im Gebiet zwischen dem Beryllium- und je einem Wasserstoffatom lokalisierte Elektronenpaare. Das entspricht dem Bindungsstrichschema $\text{H}—\text{Be}—\text{H}$.

Beispiel 4.20: Das π -Elektronensystem des ebenen Butadien-Moleküls $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{4\pi}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ soll durch Linearkombinationen von Atomorbitalen beschrieben werden. Von jedem Kohlenstoffatom werden das $2s$ - und zwei $2p$ -Orbitale zur Erzeugung von sp^2 -Hybridorbitalen verbraucht, die ein σ -Bindungssystem bilden und in der Molekülebene liegen. An jedem Kohlenstoffatom bleibt ein $2p$ -Orbital übrig, das auf der Molekülebene senkrecht steht und zur Beschreibung des π -Elektronensystems dienen kann (\rightarrow Bild 4.11).

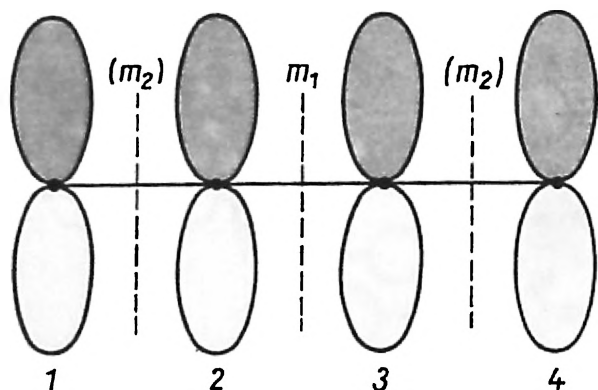
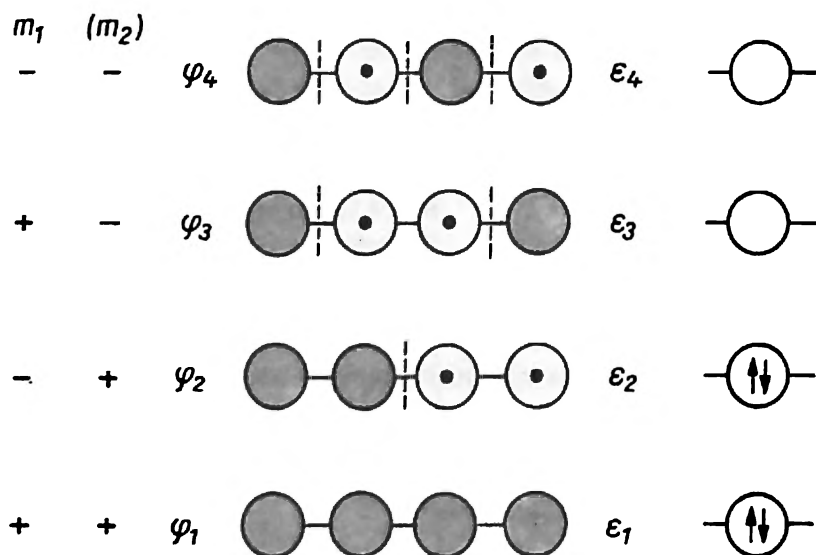


Bild 4.11. Atomorbitale für das π -Elektronensystem von Butadien

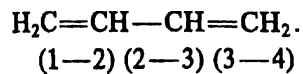
Dieses π -Elektronensystem besitzt eine Spiegelebene m_1 , bezüglich derer die Atomorbitale in den zu bildenden Molekülorbitalen entweder gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Diese Spiegelebene legt nicht das relative Vorzeichen der Atomorbitale 1 und 2 bzw. 3 und 4 fest. Für sich genommen, besitzen diese Teilorbitalsysteme aber wiederum je eine Spiegelebene (m_2), die aber nicht Symmetrieelement des Gesamtsystems ist. Diese fiktiven Spiegelebenen können nun ebenfalls zur Erhaltung des Vorzeichens oder zu seiner Änderung beim Vergleich der Orbitale 1 und 2 bzw. 3 und 4 führen. Die gemeinsame Wirkung der genannten Spiegelungsoperationen führt zu 4 Molekülorbitalen, die in schematischer Darstellung angegeben sind:



Die von φ_1 bis φ_4 zunehmende Zahl der Knotenflächen (0 bis 3) zeigt an, daß dies auch die Aufeinanderfolge der zugehörigen Orbitalenergien ϵ_1 bis ϵ_4 ist, da die Zahl der bindenden Wechselwirkungen in dieser Reihenfolge abnimmt (3, 2, 1, 0) und die Zahl der lockernden Wechselwirkungen zunimmt (0, 1, 2, 3). Die vier π -Elektronen des Butadiens werden also die Molekülorbitale φ_1 und φ_2 einnehmen, die bindenden Charakter tragen, da in ihnen die Zahl der bindenden Wechselwirkungen überwiegt.

Die Gestalt der Molekülorbitale führt zu dem Schluß, daß die Bindungen 1—2 und 3—4 stark sind (je zwei bindende Wechselwirkungen), während die Bindung 2—3 schwach sein wird (eine

bindende und eine lockernde Wechselwirkung). Das entspricht im wesentlichen dem Valenzstrichschema.



Da Linearkombinationen besetzter Molekülorbitale gleichwertige Darstellungen der Elektronenstruktur gestatten, müssen die Linearkombinationen



den gleichen Sachverhalt wiedergeben wie die ursprünglichen Molekülorbitale φ_1 und φ_2 . Diese Darstellung zeigt den Zusammenhang mit dem Valenzstrichschema besonders deutlich.

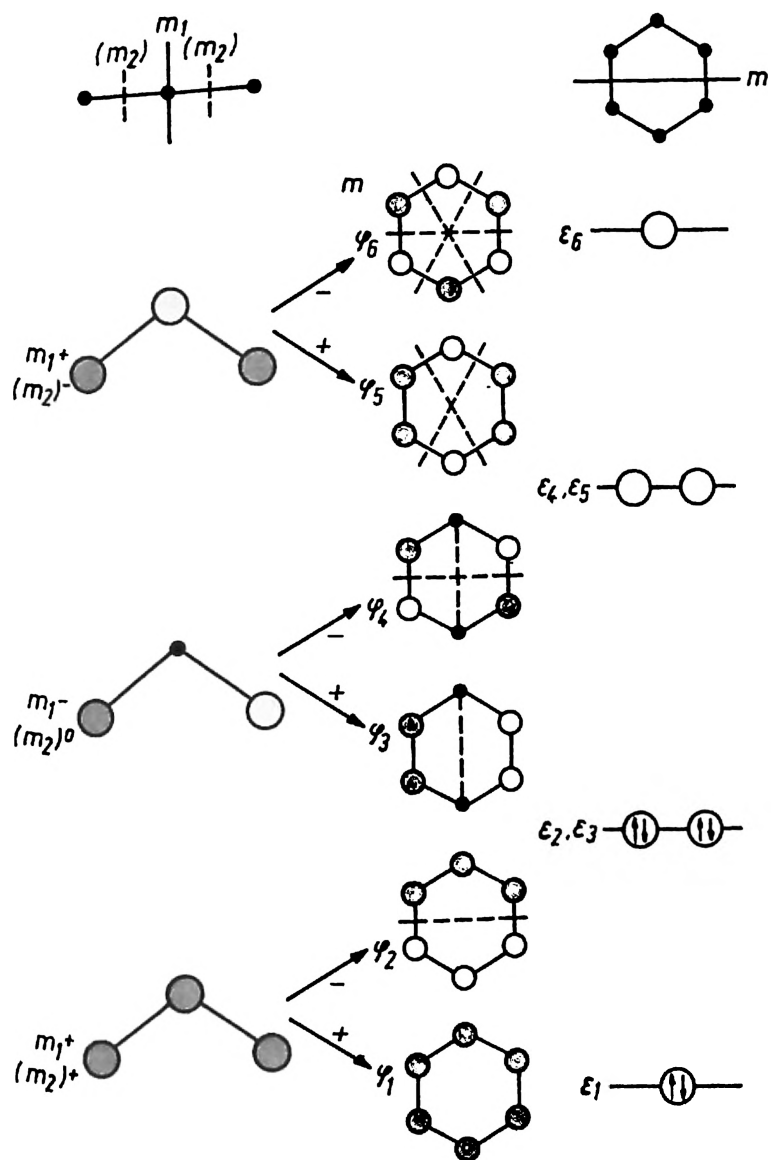


Bild 4.12. Molekülorbitale und Energieniveauschema für das π -Elektronensystem von Benzen

Beispiel 4.21: Das π -Elektronensystem des Benzenmoleküls wird durch sechs p_π -Orbitale wiedergegeben, die an den Ecken eines ebenen regelmäßigen Sechsecks angeordnet sind. Durch die Spiegelebene m wird das Orbitalsystem in zwei Dreiorbitalsysteme zerlegt. Dieses wiederum besitzt die Spiegelebene m_1 . Wirkt sie vorzeichenerhaltend ($m_1 +$), so läßt sie ein Zweiorbitalsystem zurück, das durch die Wirkung von m_2 als (+)- oder als (-)-Kombination auftreten kann. Wenn m_1 vorzeichenumkehrend wirkt ($m_1 -$), dann kann am entstehenden Molekülorbital das in der Spiegelebene liegende p_π -Orbital nicht beteiligt sein, da es nicht gleichzeitig positives und negatives Vorzeichen haben kann. Die so entstandenen Molekülorbitale des Dreiorbitalsystems können nun benutzt werden, um durch Spiegelung an m (vorzeichenerhaltend und -umkehrend) die Molekülorbitale für das π -Elektronensystem von Benzen zu erzeugen.

Die Abzählung der Knotenflächen (0, 1, 1, 2, 2, 3) oder der bindenden und lockernden Wechselwirkungen führt zu der Reihenfolge der Orbitalenergien $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \varepsilon_4 = \varepsilon_5, \varepsilon_6$.

Die sechs Elektronen des π -Systems können paarweise Orbitale besetzen, die bindenden Charakter haben, da in ihnen die Zahl der bindenden Wechselwirkungen größer als die Zahl der lockernden Wechselwirkungen ist. Ein solches System von sechs π -Elektronen wird also stabil sein.

Die genaue Lage der Energieniveaus für ein cyclisches π -Elektronensystem kann auf einfache Weise ermittelt werden. Man zeichnet den Zyklus in einen Kreis derart ein, daß eine Ecke nach unten weist. Die Projektion der Berührungspunkte der Ecken mit dem Kreis auf die im Bild angegebene Achse liefert die Lage der Energieniveaus auf der Energieskala. Unterhalb der Mittellinie liegen bindende, auf der Mittellinie nichtbindende und oberhalb von ihr lockernde Energieniveaus.

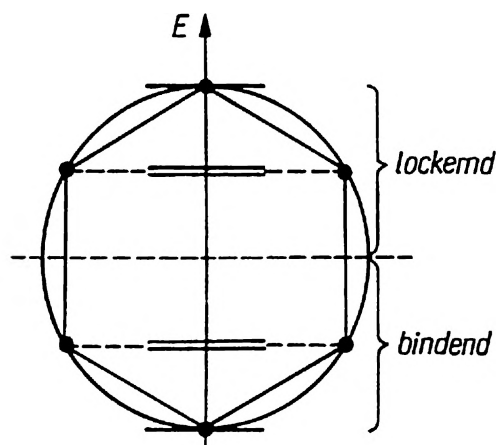


Bild 4.13. Konstruktion des Energieniveauschemas eines cyclischen π -Elektronensystems

Beispiel 4.22: Im Methan-Molekül CH_4 befinden sich die Wasserstoffatome an den Ecken eines Tetraeders, dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom darstellt. Im Valenzstrichbild des Moleküls erscheinen vier C—H-Bindungen. Die Valenzorbitale des Kohlenstoffatoms – das $2s$ - und drei $2p$ -Orbitale – können nicht so angeordnet werden, daß durch ihre paarweise Wechselwirkung vier lokalisierte und gleichwertige C—H-Bindungen beschrieben werden. Dagegen sind Linearkombinationen dieser vier Atomorbitale (sp^3 -Hybridorbitale) nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, und es können mit den Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen je vier bindende und lockernde Linearkombinationen gebildet werden:

$$\varphi_1, \varphi_1^* = \sigma_1 \pm H_1,$$

$$\varphi_2, \varphi_2^* = \sigma_2 \pm H_2,$$

$$\varphi_3, \varphi_3^* = \sigma_3 \pm H_3,$$

$$\varphi_4, \varphi_4^* = \sigma_4 \pm H_4.$$

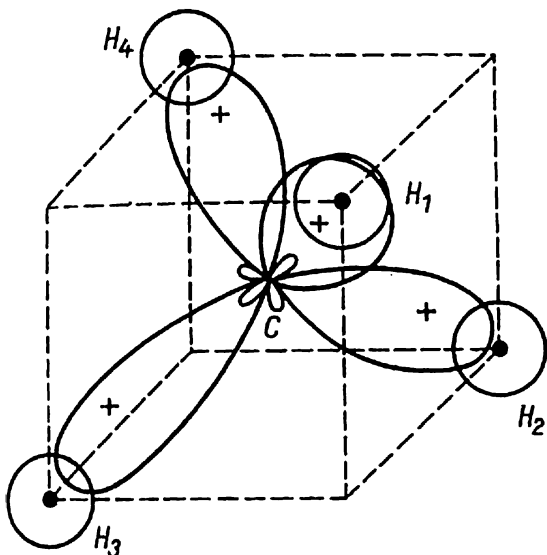


Bild 4.14. Hybridorbitale für CH_4

Die vorhandenen acht Valenzelektronen besetzen paarweise die vier bindenden Orbitale. Diese stellen aber keine Molekülorbitale dar, es sind lokalisierte Bindungsorbitale. Sowohl aus den bindenden als auch aus den lockernden Bindungsorbitalen können aber durch eine Transformation Molekülorbitale erzeugt werden.

Zur Besetzung der für die Beschreibung von vier gleichwertigen C—H-Bindungen erforderlichen sp^3 -Hybridorbitale muß eine Promotionsenergie aufgebracht werden. Die Valenzschale des isolierten Kohlenstoffatoms hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration s^2p^2 , und die Summe der Orbitalenergien ist $2E(s) + 2E(p)$.

Im sp^3 -hybridisierten Zustand ist die Elektronenkonfiguration $(\text{sp}^3)^4$, und die Summe der Orbitalenergien ist $4(1/4)[E(s) + 3E(p)]$. Die Differenz, die gleich der Promotionsenergie ist, beträgt $E(p) - E(s) = 4,2 \text{ eV} \cong 410 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Energiegewinn bei der Bildung von vier C—H-Bindungen beträgt etwa 2070 kJ mol^{-1} . Damit erhält man, bezogen auf eine C—H-Bindung, eine Bindungsenergie von etwa 415 kJ mol^{-1} .

Beispiel 4.23: Die einfache Borwasserstoff-Verbindung BH_3 ist nicht stabil, sondern sie dimerisiert zu dem Molekül B_2H_6 . In ihm ist jedes Boratom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben.

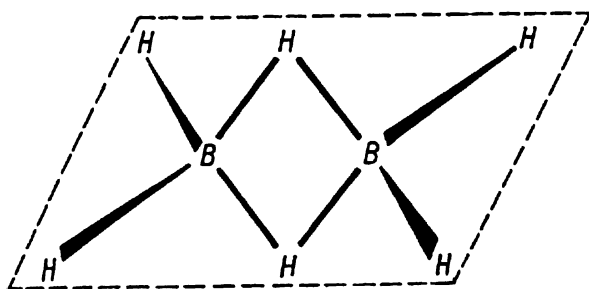
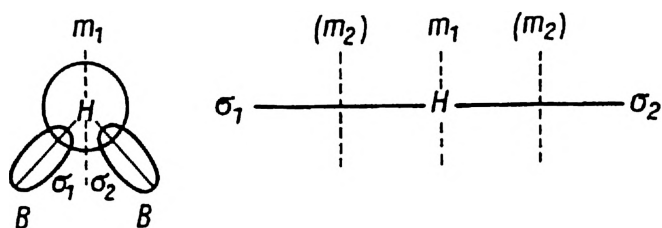


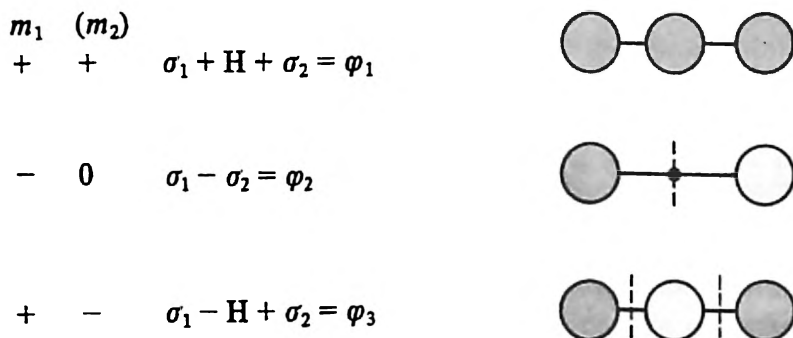
Bild 4.15. Struktur von Diboran B_2H_6

Wenn aus den Valenzorbitalen der Boratome sp^3 -Hybridorbitale gebildet werden, können die vier isolierten B—H-Bindungen durch Linearkombination je eines sp^3 -Hybridorbitals und eines Wasserstoff-1s-Orbitals beschrieben werden. Von den zwölf vorhandenen Valenzelektronen können acht in den entstehenden Bindungsorbitalen untergebracht werden. Dagegen können die B—H—B-Brückenbindungen im Zentrum des Moleküls nur durch je eine Linearkombination dreier Orbitale beschrieben werden, zweier Hybridorbitale und eines Wasserstoff-1s-Orbitals:

Verknüpfungsschema:



Dieses Teilsystem von Orbitalen besitzt eine Spiegelebene m_1 . Führt man zusätzlich die fiktive Spiegelebene (m_2) für die nicht durch reale Symmetrieelemente verbundenen Orbitale ein, so können drei Molekülorbitale konstruiert werden:

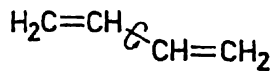


Die energetische Reihenfolge φ_1 , φ_2 , φ_3 ist aus der Zahl der Knotenflächen oder der bindenden und lockernden Wechselwirkungen ablesbar. Da auf das betrachtete Teilsystem nur zwei Elektronen entfallen, wird nur das Orbital φ_1 besetzt. Eine analoge Aussage gilt für das zweite im Molekül vorhandene brückenbildende Orbitalsystem. Das Orbital φ_1 nimmt eine Mittelstellung zwischen einem lokalisierten Bindungsorbital und einem delokalisierten Molekülorbital ein. Es ist ein Mehrzentrenorbital. Da auch das nichtbindende Orbital φ_2 ohne wesentliche Beeinträchtigung der Stabilität mit Elektronen besetzt werden könnte, heißt dieses Bindungssystem eine Mehrzentren-Elektronenmangel-Bindung (3-Zentren-2-Elektronen-Bindung).

Aufgaben

- 4.44. Geben Sie solche Paare von s-, p- und d-Orbitalen an, die miteinander σ - bzw. π -Bindungen bilden können!
- 4.45. Geben Sie die Orbitalpaare an, die nicht miteinander kombinieren können! Welche Symmetrieeigenschaften der Orbitale spielen dabei eine Rolle?
- 4.46. Ermitteln Sie für die lineare Atomanordnung H_3 qualitativ die Gestalt der Molekülorbitale, und geben Sie anhand der Bindungsgradzahlen die Lage der zugehörigen Orbitalenergien an!
- 4.47. Untersuchen Sie wie in Aufgabe 4.46 die Elektronenstruktur des Systems H_3 in der Dreiecksanordnung! Welche Molekülorbitale gehen bei der Überführung des cyclischen in das lineare System ineinander über? Ordnen Sie die Energieniveaus der beiden Energieschemata einander zu!
- 4.48. Ermitteln Sie die Gestalt der Molekülorbitale für ein Molekül AH (A = Atom der zweiten oder dritten Periode)! Diskutieren Sie anhand der Bindungsgradzahlen das Energieniveauschema! Beachten Sie dabei den Energieunterschied zwischen s- und p-Orbitalen eines Atoms!

- 4.49. Welche Änderungen treten in den Orbitalenergien für das π -Elektronensystem des Butadiens ein, wenn die beiden Hälften des ebenen Moleküls gegeneinander verdreht werden (*cis-trans*-Isomerisierung)?



- 4.50. In dem Molekül H_2S beträgt der Winkel $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ etwa 90° . Wie sind die beiden $\text{S}-\text{H}$ -Bindungen theoretisch zu beschreiben?
- 4.51. Zeichnen Sie den Winkelteil eines sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitals in der xy -Ebene (die Verwendung von Polarkoordinatenpapier ist zweckmäßig)!
- 4.52. Schätzen Sie die relative Stärke der bindenden Wechselwirkung der Orbitalkombinationen sp^3-s , sp^2-s , $sp-s$ und sp^3-sp^3 ein!
- 4.53. Ermitteln Sie die Promotionsenergie des Stickstoffatoms für die Elektronenanordnungen $(sp^2)^3p^2$ und $(sp^3)^5$! [$E(2s) = 2\,500 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E(2p) = 1\,250 \text{ kJ mol}^{-1}$]
- 4.54. Geben Sie anhand der Energieniveauschemata eines zweiatomigen Moleküls die Elektronenstruktur für Stickstoffmonoxid NO an! Wie groß ist die Bindungsgradzahl in diesem Molekül?
- 4.55. Beschreiben Sie die Elektronenstruktur des Nitritions NO_2^- (Winkel $\text{O}-\text{N}-\text{O} = 120^\circ$), indem Sie lokalisierte σ -Bindungen und ein delokalisiertes π -Elektronensystem annehmen!
- 4.56. Ermitteln Sie anhand der Energieniveauschemata von 3-, 4-, ..., 10-Ringsystemen aus p_π -Orbitalen die Elektronenzahlen, die wahrscheinlich eine stabile Konfiguration bilden!

4.3. Die Eigenschaften der Moleküle

Das isolierte Molekül besitzt eine räumliche Struktur, die durch die Methode der Beugung von Elektronenstrahlen an Gasen bzw. der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen ermittelt werden kann.

Jedem Molekül kann im stabilen Grundzustand eine bestimmte Energie zugeordnet werden. Durch Messung der Wärmetönung chemischer Reaktionen sind Differenzen von Molekülenergien experimentell zugänglich.

Durch Lichteinstrahlung, durch Stöße oder durch starke elektrische Felder kann das Molekül in elektronisch angeregte Zustände versetzt werden, aus denen es sehr schnell unter Lichtemission in den Grundzustand zurückkehrt. Die Untersuchung der Energie angeregter Zustände ist Gegenstand der Elektronenspektroskopie. Durch besonders energiereiche Strahlung kann das Molekül ionisiert werden.

Die durch Stöße erfolgende Wechselwirkung von Molekülen kann zu einer chemischen Reaktion, also zur Umstrukturierung der Moleküle führen. Die Richtung, in der diese Reaktion erfolgt, hängt wesentlich von den elektronischen Eigenschaften der Ausgangsmoleküle ab, von den Orbitalenergien der Elektronen und von der Ladungsverteilung. Deren Kenntnis läßt also Schlüsse auf den Ablauf chemischer Reaktionen zu.

Atomabstände. Die Kernabstände aneinander gebundener Atome sind für ein Paar von Atomen nicht konstant, sondern hängen hauptsächlich vom *Bindungsgrad* ab. Je höher der Bindungsgrad, desto kürzer ist die Bindung.

Für Atome verschiedener Art besteht näherungsweise ein Zusammenhang zwischen ihrer *Elektronegativitätsdifferenz* und der Länge einer Einfachbindung:

$$d_{A-B} = r_A + r_B - 9|\chi_A - \chi_B| \text{ pm.}$$

r_A, r_B kovalente Atomradien

Bei Molekülen, für die mehrere wesentliche mesomere Grenzformeln geschrieben werden können, lassen die auftretenden gebrochenen Bindungsgrade ebenfalls Schlüsse auf die Atomabstände zu.

In ähnlicher Weise können die *Bindungsgradzahlen* der MO-Theorie bzw. die *Bindungsordnungen* in den Moleküldiagrammen verwendet werden. Mit abnehmendem Bindungsgrad bzw. abnehmender Bindungsgradzahl und Bindungsordnung werden die Atomabstände größer.

Bindungswinkel. Eine Aussage über die in einem Molekül auftretenden Bindungswinkel ist im Rahmen der Elektronenpaartheorie möglich, wenn man berücksichtigt, daß die vorhandenen Elektronenpaare wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung danach streben, verschiedene Raumgebiete einzunehmen, die eine energetisch günstige Anordnung ermöglichen (*Elektronenpaar-Abstoßungsmodell*).

Günstige Anordnungen:

Elektronenpaare an einem Atom	Anordnung	Winkel zwischen benachbarten Elektronenpaaren
2	einander gegenüberliegend	180°
3	Dreieck	120°
4	Tetraeder	109,5°
5	trigonale Bipyramide	120° und 90°
6	Oktaeder	90°

(→ LB 1, Tab. 7.6)

Abweichungen von diesen Winkeln können erfaßt werden, wenn man den Elektronenpaaren unterschiedlich große Aufenthaltsräume zuordnet. Dafür gilt:

einsames Elektronenpaar } zwei Elektronenpaare } bindendes Elektronenpaar.
 } einer Doppelbindung }

Das angegebene Verfahren ist auch auf Moleküle anwendbar, deren Elektronenstruktur durch mesomere Grenzformeln wiederzugeben ist.

Im Rahmen der Molekülorbitalmethode und bei der Annahme lokalisierter Bindungsorbitale ist eine Aussage über die zu erwartende Geometrie dann möglich, wenn entschieden werden kann, welche Hybridorbitale zur Beschreibung der Bindungen am günstigsten sind. Deren Richtungseigenschaften bestimmen die auftretenden Bindungswinkel. In den meisten Fällen wird dieser Zusammenhang allerdings umgekehrt benutzt: Aus den experimentell ermittelten Bindungswinkeln wird auf die Art der zu verwendenden Hybridorbitale geschlossen.

Bindungsenergie. Die Erfahrung zeigt, daß den Bindungen der Valenztheorie annähernd konstante Anteile an der Gesamtbindungsenergie (Atomisierungsenergie) zugeordnet werden können

(→ Tab. A 8). Diese *mittleren Bindungsenergien* können additiv zur Gesamtbindungsenergie zusammengesetzt werden. Die Energie, die zur Spaltung einer Bindung im Molekül angewendet werden muß (Dissoziationsenergie), besitzt davon abweichende Werte, die von der Struktur des Moleküls abhängen (→ Tab. A 7). Können für ein Molekül mehrere wichtige mesomere Grenzformeln geschrieben werden, so versagt das Additivitätsschema. Das Molekül besitzt in diesem Fall oft eine größere Gesamtbindungsenergie, und die Zusatzenergie muß dem Molekül als Ganzem zugeordnet werden (*Mesomerie-Energie*).

Die Bindungsenergie ist um so größer, je höher die *Bindungsgradzahl* bzw. die *Bindungsordnung* sind. Die mittlere Bindungsenergie einer Bindung aus zwei verschiedenen Atomen ist größer als ihr Mittelwert für die gleichatomigen Bindungen. Dieser Unterschied ist um so größer, je größer die *Differenz der Elektronegativitäten* der beteiligten Atome ist:

$$\Delta E_{A-B} = \frac{1}{2} (\Delta E_{A-A} + \Delta E_{B-B}) + 130 (\chi_A - \chi_B)^2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für Moleküle mit π -Elektronensystemen entspricht der Mesomerie-Energie im Rahmen der MO-Theorie die *Konjugationsenergie*, die mit den Methoden der Quantenchemie berechnet werden kann.

Angeregte Zustände. Durch Lichteinstrahlung oder beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen können Elektronen in einem Molekül aus besetzten Orbitalen in energetisch höher liegende gehoben werden. In der Regel fallen die Elektronen nach sehr kurzer Zeit ($\approx 10^{-8}$ s) in den Ausgangszustand zurück, und die freiwerdende Energie wird in Form von Strahlung abgegeben. Die Untersuchung der energetischen Lage der Molekülorbitale gestattet es, die wesentlichen Eigenschaften der Emissions- und Absorptionsspektren der Moleküle zu erklären. Ist die einwirkende Strahlung besonders energiereich (kurzwellig), so können die Elektronen vollständig aus dem Molekül herausgelöst werden, es wird ionisiert (→ Bild 4.16). Die auftretenden Ionisierungsenergien sind dem Betrage nach etwa den Orbitalenergien gleich. Elektronen in nichtbindender Molekülorbitalen werden besonders leicht entfernt.

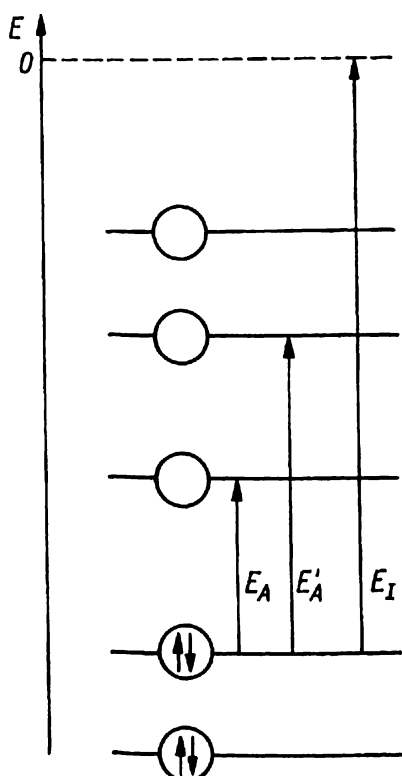
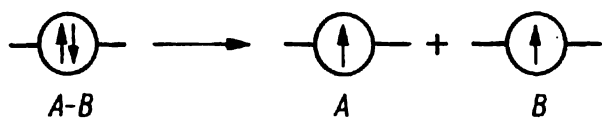
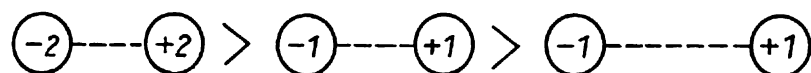
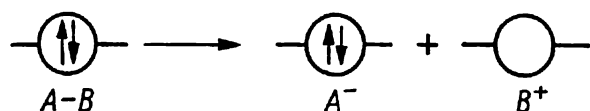


Bild 4.16. Anregung von Elektronen und Ionisierung im Molekül

Reaktivität. Die *homolytische Spaltung* einer Bindung zwischen zwei Atomen erfolgt um so leichter, je geringer deren Bindungsenergie ist. Die *Bindungsgradzahl* und die *Bindungsordnung* sind also auch Maßzahlen für die Stabilität einer Bindung.



Die *heterolytische Spaltung* einer Bindung (z. B. bei Protonenübertragungsreaktionen) erfolgt unter Ladungstrennung. Sie findet dann leicht statt, wenn die Polarität einer Bindung groß ist. Deshalb geben die an den Atomen auftretenden *Ladungen* einen Hinweis auf die Möglichkeit einer heterolytischen Spaltung. Abstufungen in der Spaltungsenergie können auf der Grundlage des *Ionenmodells* verstanden werden. Die Spaltungsenergie ist um so geringer, je kleiner die Ladungszahlen der Ionen und je größer ihr Abstand sind.



Eine *Elektronenübertragung* zwischen zwei Molekülen (Redoxreaktion) ist dann möglich, wenn das elektronenabgebende Molekül locker gebundene Elektronen im höchsten besetzten Molekülorbital besitzt und das elektronenaufnehmende Molekül ein leeres energetisch günstiges, also tiefliegendes Molekülorbital aufweist (→ Bild 4.17).

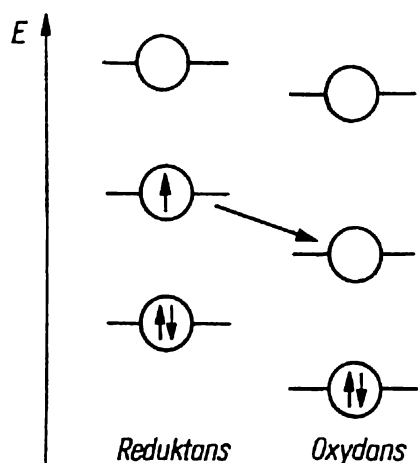


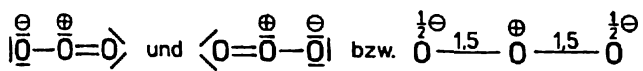
Bild 4.17. Elektronenübertragung bei einer Redoxreaktion

Bei Kenntnis der relativen energetischen Lage von Molekülorbitalen kann also die Möglichkeit einer Elektronenübertragung abgeschätzt werden.

Da Moleküle im *angeregten Zustand* andere Besetzungszahlen der Molekülorbitale, eine andere Ladungsverteilung und andere Bindungsordnungen als im Grundzustand aufweisen, sind Reaktionen möglich, zu denen das nichtangeregte Molekül nicht fähig ist (*photochemische Reaktion*).

Beispiel 4.24: Das Ozonmolekül O_3 besitzt einen O—O-Abstand von 128 pm und einen O—O—O-Winkel von 117° . Die Bindungslänge liegt zwischen der einer Einfach-(147 pm) und einer Doppelbindung (121 pm).

Die Elektronenstruktur wird durch zwei gleichberechtigte mesomere Grenzformeln wiedergegeben:



Der Bindungsgrad 1,5 weist auf eine Bindungslänge von etwa 134 pm hin (Mittelwert von Einfach- und Doppelbindung). Die auftretenden Ladungen werden infolge ihrer Anziehung eine weitere Bindungsverkürzung bewirken.

Die Größe des Bindungswinkels kann mit dem Elektronenpaar-Abstoßungsmodell erklärt werden. Eine Dreiteilung des Raumes um das mittelständige Sauerstoffatom für das einsame Elektronenpaar, die vier Doppelbindungselektronen und die beiden Elektronen der Einfachbindung führt zu einem Bindungswinkel von 120° , der wegen des größeren Raumbedarfs des einsamen Elektronenpaares etwas verringert sein wird (Bild 4.18).

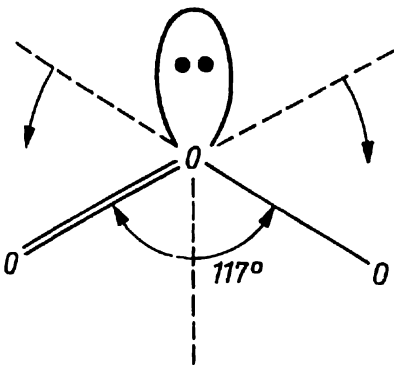


Bild 4.18. Zur Deutung des Bindungswinkels in Ozon O_3

Zur Orbitalbeschreibung des Moleküls können sp^2 -Hybridorbitale für die Sauerstoffatome verwendet werden. Dies spiegelt den beobachteten Bindungswinkel wider. Die Verwendung von sp^2 -Hybridorbitalen ist energetisch günstig, da beim Übergang von der Elektronenkonfiguration der freien Atome, $3(s^2p^4)$, zu der des Moleküls, $(sp^2)^{14}p^4$, nur $4/3$ Elektronen, das sind $4/9$ Elektronen pro Atom, aus dem s-Niveau in ein p-Niveau gehoben werden müssen. Von den neun sp^2 -Hybridorbitalen können fünf zur Beschreibung nichtbindender Elektronenpaare dienen, und die verbleibenden vier Hybridorbitale bilden zwei Bindungen vom σ -Typ. An jedem Sauerstoffatom ist noch ein auf der O—O—O-Ebene senkrecht stehendes p-Orbital vorhanden. Aus den drei p-Orbitalen können drei Dreizentren-Molekülorbitale gebildet werden, in denen die restlichen vier Elektronen untergebracht werden (\rightarrow Bild 4.19).

Nach dem MO-Schema (\rightarrow Bild 4.20) ist nur die Besetzung des tiefsten bindenden Molekülorbitals mit einem Gewinn an Bindungsenergie verbunden, in die sich die beiden Atompaare teilen müssen. Damit ist der partielle Doppelbindungscharakter erklärt. Das MO-Schema zeigt auch in

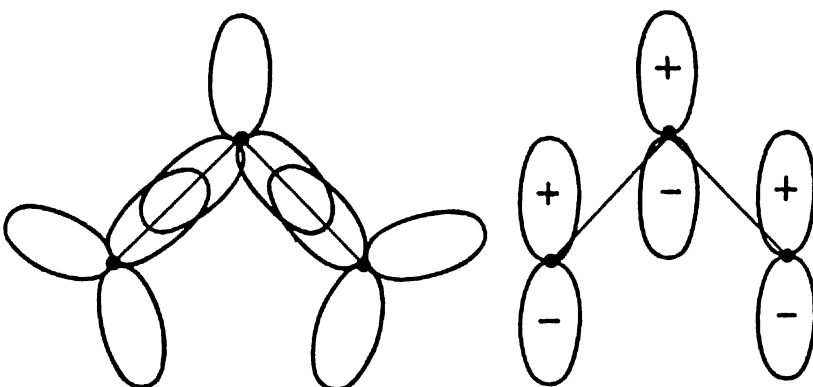


Bild 4.19. Atomorbitale für Ozon O_3

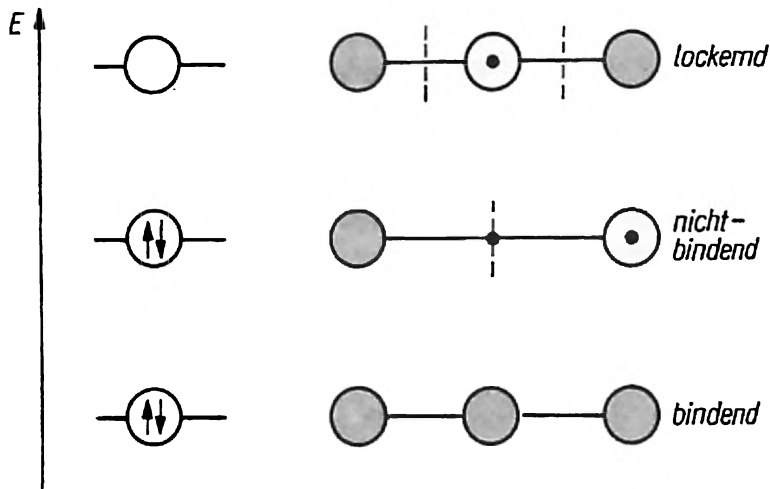
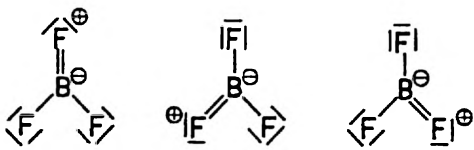


Bild 4.20. MO-Schema für das π -Elektronensystem von Ozon O_3

Übereinstimmung mit den mesomeren Grenzformeln, daß die Besetzung des nichtbindenden Molekülorbitals negative Ladungen an den Außenatomen erzeugt.

Beispiel 4.25: Bortrifluorid ist ein ebenes Molekül, das der Symmetriegruppe D_{3h} angehört. Die F—B—F-Bindungswinkel betragen 120° , und die B—F-Bindungslänge ist 130 pm. Die Valenzstrichformel mit dreiwertigem Bor zeigt die Existenz von drei Einfachbindungen an. Die Summe der Atomradien $r_B + r_F = (80 + 64) \text{ pm} = 144 \text{ pm}$ weist auf eine Bindungsverkürzung hin. Diese kann aus der Differenz der Elektronegativitäten ermittelt werden. Man erhält $d_{B-F} = 144 - 9(3,9 - 2,0) = 144 - 17 = 127 \text{ pm}$. Bor besitzt in dieser Verbindung ein Elektronensextett. Ein Oktett liegt aber in den folgenden mesomeren Grenzformeln mit je einer Doppelbindung vor:



Deren Beteiligung an der Elektronenstruktur spiegelt die Bindungsverkürzung ebenfalls wider. Aus den Bindungsspaltungsenergien der Moleküle F_2 und B_2 , die beide mit einer Einfachbindung zu formulieren sind,

$$\Delta E_{F-F} = 155 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta E_{B-B} = 260 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ergibt sich für die B—F-Bindung die Energie

$$\Delta E_{B-F} = 0,5(155 + 260) + 130(3,9 - 2,0)^2 = 675 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

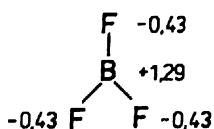
Experimentell findet man für BF_3 die mittlere B—F-Bindungsenergie 630 kJ mol^{-1} .

Die ebene Struktur des Moleküls steht mit dem Elektronenpaar-Abstoßungsmodell in Einklang. Die drei Bindungselektronenpaare erzeugen Bindungswinkel von 120° .

Der Ionencharakter der B—F-Bindung ist

$$[16(3,9 - 2,0) + 3,5(3,9 - 2,0)^2] \% = 43 \%.$$

Daraus ergibt sich die Ladungsverteilung



Die Beteiligung der oben angegebenen mesomeren Grenzformeln würde die Ladungen an den Atomen verringern.

Zur MO-Beschreibung des Moleküls kann an allen Atomen sp^2 -Hybridisierung angenommen werden. In drei Bindungsbonding-Orbitalen und sechs Orbitalen für einsame Elektronenpaare können insgesamt 18 Valenzelektronen untergebracht werden. An jedem Atom bleibt ein p-Orbital übrig, das senkrecht auf der Molekülebene steht.

Diese vier p-Orbitale bilden ein π -Bindungssystem, in dem die restlichen sechs Elektronen untergebracht werden. Das Verknüpfungsschema der p_π -Orbitale ist

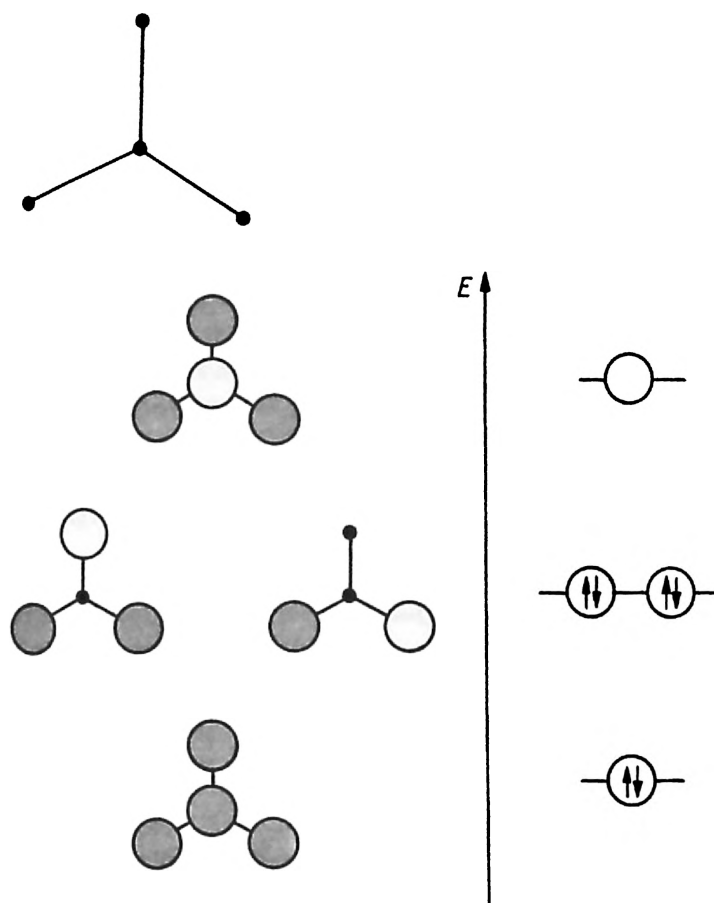
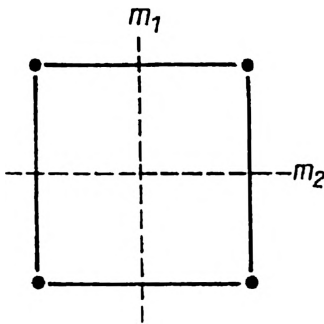


Bild 4.21. MO-Schema für das π -Elektronensystem von Bortrifluorid BF_3

und führt zu den folgenden Molekülorbitalen, die mit dem qualitativen Besetzungsschema angegeben sind (\rightarrow Bild 4.21). Die Besetzung der Molekülorbitale ist also mit einem Energiegewinn verbunden. Weil das p_π -Orbital des Boratoms nur an einem besetzten Molekülorbital beteiligt ist, kann man schließen, daß es in geringerem Maße mit Elektronen besetzt ist als die drei p_π -Orbitale an den Fluoratomen. Dies stimmt mit den bisherigen Feststellungen überein. Einerseits wird dadurch, daß dieses p-Orbital überhaupt an der Bindung beteiligt ist, die Polarität der Bindungen herabgesetzt, andererseits beeinflußt das nur wenig besetzte p-Orbital am Boratom die chemische Reaktivität des Moleküls wesentlich, denn es bedingt die Ausbildung von Donor-Akzeptor-Komplexen, z. B. mit Ammoniak, $F_3B \leftarrow NH_3$. Auch aus dem Bestreben des Boratoms, ein Elektronenoktett zu erzielen, folgt diese Reaktionsmöglichkeit, genauso wie die leichte Bildung eines BF_4^- -Anions.

Beispiel 4.26: Das π -Elektronensystem des Moleküls Cyclobutadien C_4H_4 wird durch vier p-Orbitale der Kohlenstoffatome beschrieben, die auf der Molekülebene senkrecht stehen. Ihr Verknüp-

fungsschema besitzt, wie auch das Molekül selbst, zwei Spiegelebenen m_1 und m_2 :



Die Wirkung dieser Symmetrieelemente, durch die das Vorzeichen der Atomorbitale entweder erhalten oder geändert wird, führt auf die folgenden vier Molekülorbitale (\rightarrow Bild 4.22):

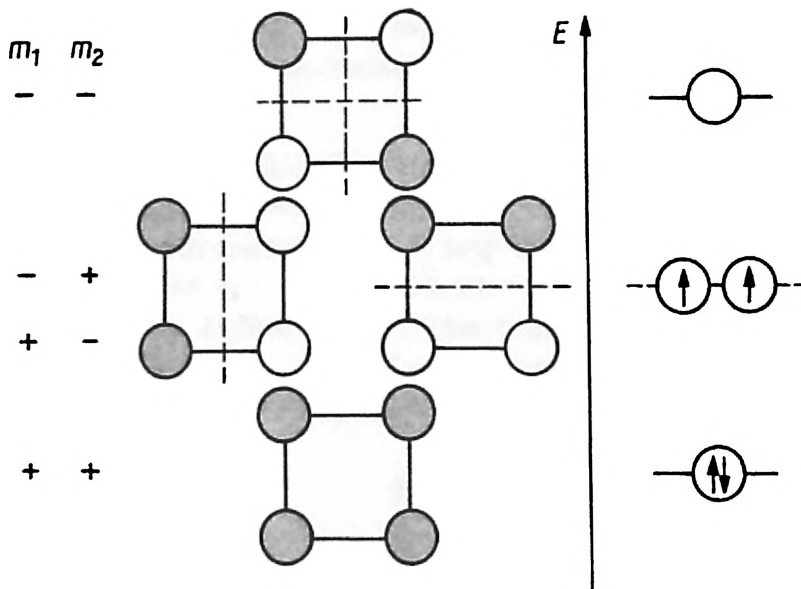


Bild 4.22. MO-Schema für das π -Elektronensystem von Cyclobutadien C_4H_4

Die Lage der Orbitalenergien kann entweder qualitativ durch Abzählen der bindenden und lokkernden Wechselwirkungen oder quantitativ mit Hilfe der im Beispiel 4.21 angegebenen Konstruktion ermittelt werden. Das Molekül besitzt zwei nichtbindende entartete Molekülorbitale, die nach der Regel von *Hund* mit je einem Elektron mit gleichen Spinrichtungen besetzt werden. Demnach müßte Cyclobutadien ein Biradikal sein, und man müßte die beiden Elektronen leicht entfernen und ein Dikation $C_4H_4^{2+}$ bilden können.

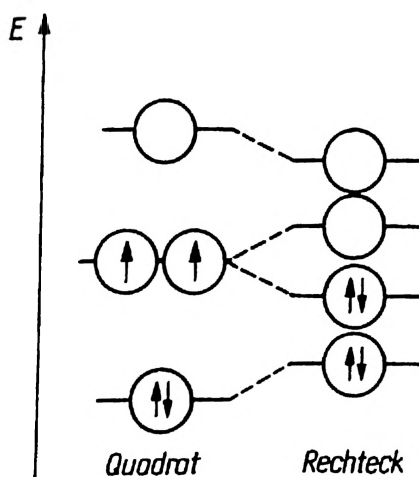


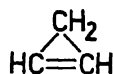
Bild 4.23. Auswirkung einer Symmetrierniedrigung auf die Lage der Energieniveaus für das π -Elektronensystem von Cyclobutadien

Die Entartung der Orbitale wird aufgehoben, wenn durch eine Verzerrung, die das quadratische Molekül in ein rechteckiges überführt, die Symmetrie des Systems erniedrigt wird (→ Bild 4.23).

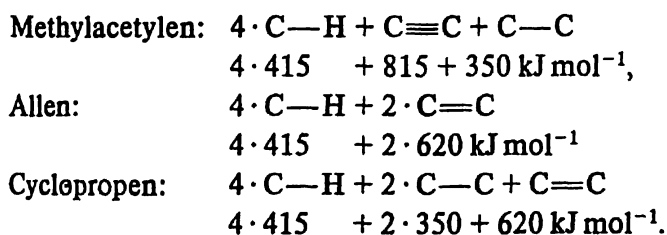
Die Richtung der Verschiebung ist aus der Gestalt der Molekülorbitale ablesbar. Wird eine bindende Wechselwirkung durch Verlängerung der Bindung geschwächt, so steigt die Orbitalenergie an, bei einer lockernden Wechselwirkung sinkt sie ab. Wenn die Aufspaltung der vorher entarteten Niveaus groß genug ist, wird eine spingepaarte Elektronenanordnung energetisch günstiger sein, das Molekül wird in einem Singulett-Zustand vorliegen.

Beispiel 4.27: Die Lage von Protonengleichgewichten, die die Stärke von Säuren und Basen bestimmen, kann auf der Grundlage des Ionenmodells beurteilt werden. Die Ionenstruktur einer Sauerstoffsäure HOX (= HOCl, HOBr, HOI) wäre $H^+O^{2-}X^+$. In diesen Verbindungen wird die Bindungsfestigkeit des Protons in erster Linie durch die $H^+—O^{2-}$ -Wechselwirkung bestimmt, die aber in der Reihe der genannten Säuren konstant ist. Die Abstufungen in der Säurestärke stehen mit der Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem Ion X^+ in Zusammenhang. Diese abstoßende Wechselwirkung ist um so geringer, je größer das Ion X^+ , je größer also auch der Abstand beider Ionen ist. Dies erklärt die in der Reihe HOCl, HOBr, HOI abnehmende Säurestärke; die Dissoziationskonstanten der Säuren sind in dieser Reihenfolge: $3,4 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$. Die Sauerstoffsäuren $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4 und H_4SiO_4 zeigen in dieser Reihenfolge abnehmende Säurestärke. Werden sie als Ionenstrukturen geschrieben, so entfallen auf die Zentralionen die Ladungen Cl^{7+} , S^{6+} , P^{5+} und Si^{4+} . Die Abnahme der abstoßenden Wechselwirkung, die sowohl durch die zunehmende Größe des Zentralions als auch durch seine abnehmende Ladung bedingt ist, erklärt die gefundene Abstufung der Säurestärken.

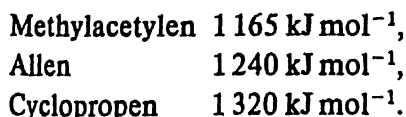
Beispiel 4.28: Es gibt drei stabile Isomere mit der Summenformel C_3H_4 : Methylacetylen $H_3C—C\equiv CH$, Allen $H_2C=C=CH_2$ und Cyclopropen



Unter Verwendung der Werte für die mittleren Bindungsenergien (→ Tab. A 8) werden die folgenden Gesamtbindungsenergien berechnet.

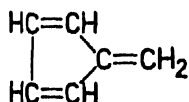


Läßt man den konstanten Beitrag der C—H-Bindungen weg, so erhält man die Maßzahlen für

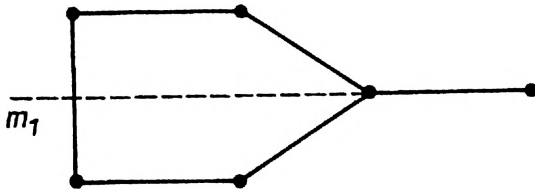


In der angegebenen Reihenfolge sollte also die Stabilität der Isomeren zunehmen. Dabei wurde die Destabilisierung des Cyclopropens durch die Spannung des Dreiringes noch nicht berücksichtigt.

Beispiel 4.29: Das Molekül Fulven hat die Valenzstrichformel



Sechs Valenzelektronen können zu einem π -Elektronensystem mit der Topologie



zusammengefaßt werden. Ist m_1 eine (-)-Spiegelebene, so gibt es nur zwei Molekülorbitale, da die auf der (-)-Spiegelebene liegenden Atomorbitale keinen Beitrag leisten.

Ist m_1 eine (+)-Spiegelebene, so existieren weitere vier Molekülorbitale, die aus denen des Butadiens (vgl. Beispiel 4.20) durch Spiegelung gewonnen werden können.

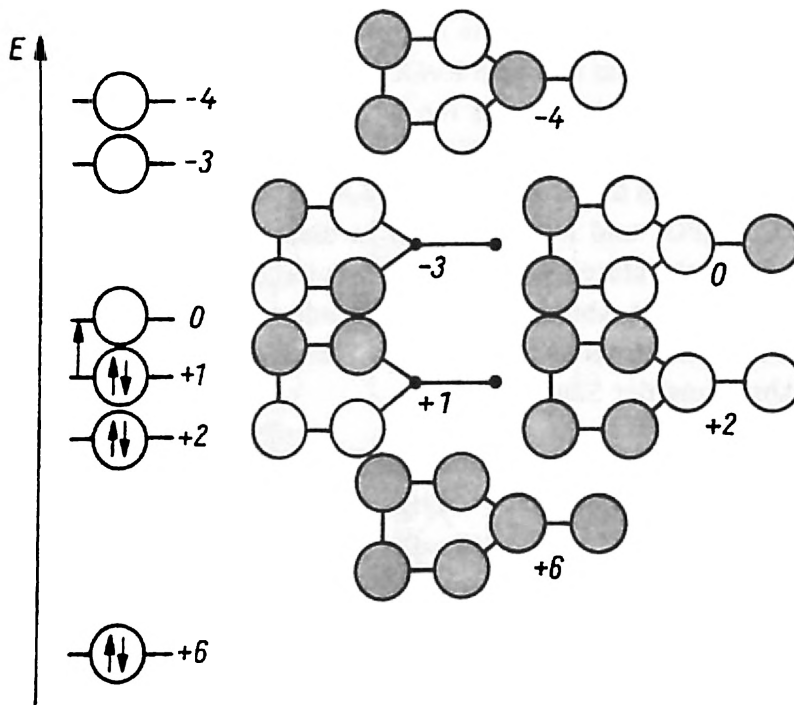
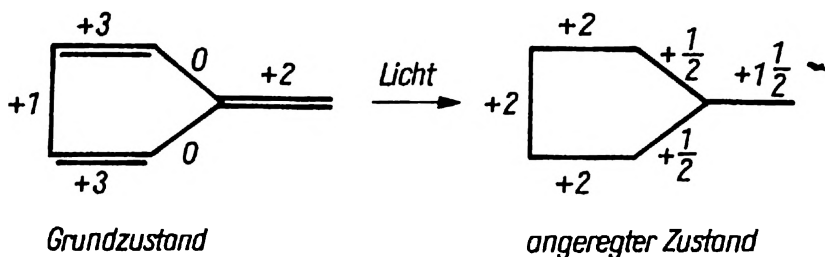


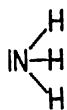
Bild 4.24. MO-Schema für das π -Elektronensystem von Fulven

Das Energieschema enthält ein unbesetztes Niveau, das bei dieser qualitativen Betrachtung nichtbindend erscheint (die genaue Rechnung weist es als schwach lockernd aus). Da der Abstand zum höchsten besetzten Niveau klein ist, kann man erwarten, daß ein Elektronenübergang zwischen den Energieniveaus zur Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet und damit zu Farbigkeit führt. Tatsächlich ist Fulven eine rotgelbe Verbindung. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital kann auf Grund seiner energetischen Lage leicht mit Elektronen besetzt werden, das erklärt die große Reaktionsfähigkeit, speziell die Möglichkeit zur Reduktion dieser Verbindung. Die Verteilung der bindenden und lockernden Wechselwirkungen in den besetzten Molekülorbitalen zeigt die Korrespondenz mit der Valenzstrichformel.



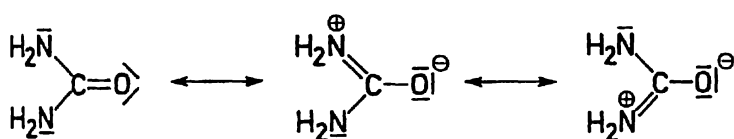
Die Anregung eines Elektrons bei Lichteinstrahlung hat die Schwächung der Doppelbindungen und die Verstärkung der Einfachbindungen zur Folge; dies erlaubt Rückschlüsse auf die Reaktivität des Moleküls im angeregten Zustand (Photochemie!).

Beispiel 4.30: Ammoniak ist wegen des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom

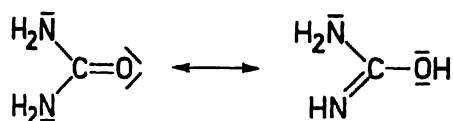


ein basisches Molekül, das ein Proton zu binden vermag (\rightarrow Ammonium-Ion NH_4^+). Bei einer großen Zahl anderer Verbindungen, die dreibindigen Stickstoff enthalten, ist die Basizität stark herabgesetzt. Dies kann durch die Beteiligung der freien Elektronenpaare an π -Bindungssystemen erklärt werden.

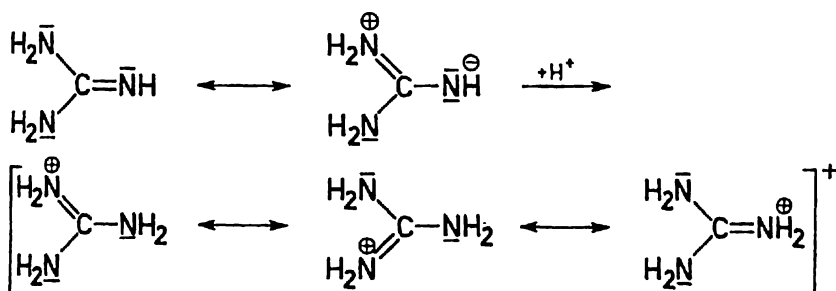
Für das Harnstoffmolekül $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ können mesomere Grenzformeln geschrieben werden, die diese Aussage enthalten:



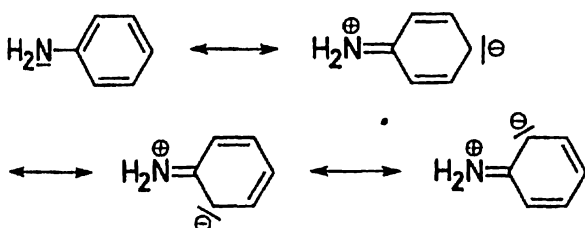
Die Polarität der Carbonylgruppe nimmt bei der Einbeziehung des N-Elektronenpaares zu. Das führt unter bestimmten Reaktionsbedingungen zur Protonenwanderung von einer Aminogruppe zum Carbonylsauerstoff:



Noch stärker ist dieses Verhalten bei Thioharnstoff $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ausgeprägt. Guanidin $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ nimmt infolge einer analogen Mesomeriemöglichkeit sogar leicht ein Proton auf und bildet das eben gebaute, vollkommen symmetrische Guanidinium-Ion:



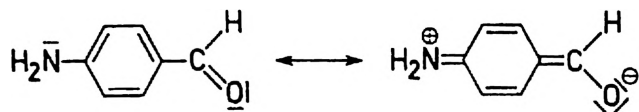
Auch in Anilin $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ führt die Kopplung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem Benzolring zur Verringerung der Basizität, die bis zur Protonenabgabe im Kaliumanilid KHNC_6H_5 führen kann:



Die negative Ladung tritt in den mesomeren Grenzformeln nur in *ortho*- und *para*-Stellung zur

Aminogruppe auf, dies weist auf unterschiedliche Reaktionsbereitschaft jener Stellungen, verglichen mit der *meta*-Stellung, hin.

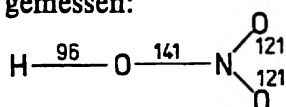
Auch das Zusammenwirken mesomerer Effekte ist möglich. So enthält die wichtige mesomere Grenzformel des *para*-Aminobenzaldehyds im Benzenring keine Nettoladung.



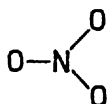
Auch durch Elektronenverschiebung in polaren Bindungen (induktiver Effekt) kann die Basizität von dreibindigem Stickstoff herabgesetzt werden. Ein Beispiel ist Stickstofftrifluorid NF_3 , ein wenig reaktives nichtbasisches Molekül.

Aufgaben

- 4.57. Wie beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen in einem Wassermolekül die Gesamtenergie des Moleküls? Erklären Sie auf dieser Grundlage die Gestalt der Potentialkurve für die Änderung des Atomabstandes!
- 4.58. Was können Sie über die Basizität des Phosphoratoms in den Verbindungen PH_3 , PF_3 und PCl_3 sagen? Untersuchen Sie die Polarität der Bindungen in diesen Molekülen!
- 4.59. Erklären Sie, warum MgCl_2 im gasförmigen Zustand ein lineares, SCl_2 dagegen ein gewinkeltes Molekül ist!
- 4.60. Im Salpetersäuremolekül werden in der Gasphase die folgenden Bindungslängen (in pm) gemessen:



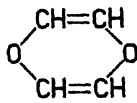
Die Gruppierung



ist eben gebaut. Ermitteln Sie mit Hilfe der kovalenten Atomradien und der Elektronegativitätswerte die Atomabstände, und erklären Sie das erhaltene Resultat!

- 4.61. Geben Sie eine Erklärung für den pyramidalen Bau des Thionylchlorids SOCl_2 !
- 4.62. Berechnen Sie mit Hilfe der Elektronegativitätswerte die Bindungsenergie der gemischten Halogenide ClF , BrF , BrCl und ICl ! Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Tabellenwerten!
- 4.63. Schließen Sie aus den Bindungsspaltungsenergien der gasförmigen Moleküle LiF , LiCl , LiBr und LiI auf die Bindungsspaltungsenergie des Moleküls Li_2 ! Beurteilen Sie die Konsistenz der erhaltenen Werte!
- 4.64. Bei der Verbrennung von je 1 mol der isomeren Verbindungen Ethanol und Dimethylether werden die Verbrennungswärmen 1330 kJ mol^{-1} und 1280 kJ mol^{-1} erhalten. Entscheiden Sie, welcher der beiden Verbindungen die größere Verbrennungswärme zuzuordnen ist!
- 4.65. Aus kalorischen Messungen folgt für Thiophen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ die Gesamtbindungsenergie 3950 kJ mol^{-1} . Berechnen Sie additiv aus den mittleren Bindungsenergien die Gesamtbindungsenergie, und erklären Sie die auftretende Differenz!
- 4.66. Cyclopentadien C_5H_6 ist ein relativ acider Kohlenwasserstoff, der leicht ein Proton abgibt. Erklären Sie diesen Befund!

- 4.67. Ist zu erwarten, daß das dargestellte Sechsringmolekül $C_4H_4O_2$ ein π -Elektronensystem besitzt, das sich über das ganze Molekül erstreckt?



- 4.68. Beurteilen Sie die relative Acidität von Phenol C_6H_5OH und Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$!
- 4.69. Warum bildet Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$ ein Ion $AlCl_4^-$, Phosphortrichlorid PCl_3 dagegen nicht?
- 4.70. Ordnen Sie die Halogenwasserstoffsäuren HF, HCl, HBr und HI nach steigender Säurestärke! Erklären Sie diese Anordnung!
- 4.71. Warum ist die zweite Dissoziationskonstante einer mehrprotonigen Säure (H_2SO_4 , H_3PO_4) stets wesentlich kleiner als die erste?
- 4.72. Aluminiumtriethyl liegt in Form dimerer Moleküle $[Al(CH_3)_3]_2$ vor. Geben Sie die Struktur des Moleküls an, und diskutieren Sie die Elektronenstruktur! Welche Al—C-Atomabstände sind zu erwarten?

5. Struktur und Eigenschaften der Kristalle

5.1. Gittertheorie

Einige in der Vorstellung von *idealen Festkörpern* enthaltene Strukturprinzipien sind in den *realen Kristallen* weitgehend verwirklicht. In einem einheitlich gewachsenen Kristall besteht eine *Fernordnung*, die sich in der *Translationssymmetrie* äußert. Diese besteht in der unendlichen, nach allen Richtungen des Raumes regelmäßigen Wiederholung einer bestimmten Baugruppe von Atomen in festliegender gegenseitiger Anordnung. Diese Baugruppe wird die *Basis der Kristallstruktur* genannt. Sie ist durch ein Parallelepipet, die *Elementarzelle*, abgegrenzt. Die gesamte Struktur besteht aus aneinanderliegenden Elementarzellen. Die Längen a , b , c dreier sich in einer Ecke schneidender Kanten der Elementarzelle sowie die Winkel α , β , γ zwischen ihnen sind die *Gitterkonstanten*.

Die *Translationen* sind die für die Fernordnung des Kristalls entscheidenden *Symmetrieeoperationen*.

Sie verbinden identische Punkte, d. h. Stellen in der Struktur, die in jeder Hinsicht (qualitativ-chemische Beschaffenheit, Symmetrie der Umgebung) gleich sind. Die zugehörigen Symmetrieelemente sind die durch die Elementarzellenkanten festgelegten Vektoren.

Unter dem *Gitter* eines Kristalls versteht man die Gesamtheit aller Elemente (Vektoren) der Translationssymmetrie. Es wird durch ein *Punktgitter* graphisch dargestellt. Seine Bedeutung ist folgende: Verbindet man zwei beliebige Punkte dieses Gitters, so erhält man einen Vektor, der ein Translationssymmetrieelement des Kristalls ist. Insbesondere gehören dazu alle Vektoren r , die sich aus den Grundvektoren der Elementarzelle durch Vervielfältigung und Vektoraddition nach der Beziehung

$$r = ma + nb + pc$$

aufstellen lassen (a , b , c Grundvektoren, m , n , p ganze Zahlen). Sind die Grundvektoren a , b , c so festgelegt, daß nach dieser Beziehung mit ganzzahligen Werte für m , n , p alle im Kristall vorhandenen Translationssymmetrieelemente erfaßt werden, so ist jeder Punkt des Punktgitters Eckpunkt einer Elementarzelle, und die Elementarzellen besitzen Gitterpunkte nur in ihren Ecken.

Diese werden üblicherweise zu je $\frac{1}{8}$ einer Elementarzelle zugeordnet, die Elementarzelle besitzt dann einen Gitterpunkt, sie wird *einfach primitiv* genannt. Es können jedoch die Grundvektoren a , b , c aus der Gesamtheit aller Translationsvektoren des Kristalls so ausgewählt sein, daß durch ihre Linearkombination mit ganzzahligen Koeffizienten nicht alle Elemente der Translationssymmetrie des Kristalls erfaßt werden. Den darüber hinaus bestehenden Translationsvektoren entsprechen Punkte innerhalb der Elementarzellen des Punktgitters. In diesem Falle nennt man die Elementarzelle *zentriert* und *mehrfach primitiv*, und zwar zweifach primitiv, wenn einer Elementarzelle zwei Gitterpunkte entsprechen, dreifach primitiv, wenn ihr drei Gitterpunkte zukommen, usw.

Bei Beachtung ihrer Zentrierung gestattet also die Elementarzelle eine vollständige Beschreibung

der in einem Kristall bestehenden Translationssymmetrie. Dieses Ziel kann man mit jeder beliebigen Elementarzelle erreichen, die aus drei nicht in einer Ebene liegenden Translationsvektoren aufgespannt ist. Eine etwaige Zentrierung der Zelle ist dabei zu beachten.

Ein großer Teil aller Kristallstrukturen besitzt jedoch über die Gittersymmetrie hinaus weitere Symmetrieelemente, die im Kristallraum ebenfalls periodisch auftreten. Jede Elementarzelle besitzt den gleichen Bestand an Symmetrieelementen. Die Symmetrien innerhalb einer Elementarzelle können also als Bestandteil der Basis angesehen werden. Symmetrieelemente, die in Gitterstrukturen auftreten können, sind das Symmetriezentrum (Inversionszentrum),

2-, 3-, 4- und 6zählige Drehachsen,

3-, 4- und 6zählige Drehinversionsachsen bzw. Drehspiegelachsen, Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen mit verschiedenen Gleitkomponenten.

Durch Anpassung der Elementarzelle an die Gesamtsymmetrie des Kristalls erreicht man eine weitgehende Präzisierung der Elementarzellenwahl, wozu die folgenden Regeln führen:

1. Der Ursprung der Elementarzelle soll in einen geometrisch ausgezeichneten Punkt, möglichst in ein Inversionszentrum der Kristallsymmetrie gelegt werden.
2. Die Elementarzelle soll die höchste Symmetrie besitzen, die sie innerhalb der Gesamtsymmetrie des Kristalls haben kann.
3. Die Winkel sollen möglichst 90° betragen.
4. Das Volumen der Elementarzelle soll möglichst klein sein.

Nach diesen Regeln lassen sich sieben auf die jeweilige Kristallsymmetrie *spezialisierte Typen von Elementarzellen* angeben, die die *sieben Kristallsysteme* genannt werden. Es sind dies das trikline, monokline, orthorhombische, rhomboedrische, hexagonale, tetragonale und kubische Kristallsystem.

In jedem Kristallsystem gibt es ein oder mehrere *Bravais-Gitter*. Ihre Elementarzellen sind den obigen Regeln entsprechend ausgewählt, sie besitzen insbesondere die höchstmögliche Symmetrie. Aus diesem Grunde mußten neben *sieben einfach primitiven Bravais-Gittern* auch *sieben zentrierte Bravais-Gitter* aufgestellt werden. Die Zellen der zentrierten Gitter wurden so ausgewählt, daß die Zahl der einer Elementarzelle zugeordneten Gitterpunkte möglichst klein ist. Den *Zentrierungstyp* gibt man durch folgende Symbole an:

P	einfach primitive Elementarzelle;
A, B, C	einseitig flächenzentrierte Elementarzelle;
R	rhomboedrische Elementarzelle, die ebenfalls einfach primitiv ist;
I	innenzentrierte Elementarzelle;
F	allseitig flächenzentrierte Elementarzelle.

Zur Beschreibung der Basis müssen die Koordinaten aller Atomschwerpunkte in einer *asymmetrischen Einheit der Elementarzelle* angegeben werden. Das ist ein Bereich der Elementarzelle, der selbst im Inneren keine Symmetrieelemente enthält, dessen Punkte und die dazu über die Symmetrieelemente der Elementarzelle äquivalenten Punkte aber die ganze Elementarzelle umfassen.

Wenn z. B. eine Elementarzelle durch eine Spiegelebene halbiert wird und weitere Symmetrieelemente im Inneren der Elementarzelle nicht vorhanden sind, wird die Basis in zwei spiegelbildlich zueinander liegende Hälften aufgeteilt. Für die Strukturbeschreibung genügen die Koordinaten der Atome in einer Hälfte. Diese werden ermittelt, indem man durch die Atomlage parallel zu den *ab*-, *bc*- und *ca*-Seitenflächen der Elementarzelle Ebenen legt. Die Länge der durch diese

Ebenen bestimmten Achsenabschnitte (Parallelkoordinaten) wird in *Bruchteilen der Länge der Elementarzellenkante* angegeben.

Neben der Unterteilung des Kristallraumes in Elementarzellen ist die *Aufgliederung durch Netzebenen* wichtig. Netzebenen sind Ebenen durch die Punkte des Kristallgitters. Sie treten in Scharen *paralleler äquidistanter Ebenen* auf. Der *Abstand* zweier benachbarter Ebenen wird als *d-Wert* bezeichnet. Die Orientierung einer Netzebenenschar in bezug auf die Elementarzellenkanten gibt man durch die *Millerschen Indizes* an. Man findet sie, indem man die Schnittpunkte der dem Ursprung der Elementarzelle benachbarten Netzebene mit den Elementarzellenkanten in Vielfachen der jeweiligen Gitterkonstante ausdrückt und die Reziprokwerte der Koeffizienten mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der dabei auftretenden Nenner multipliziert.

Da die Netzebenen durch Gitterpunkte verlaufen, wird durch eine Netzebenenschar der Kristall in gleichartige Schichten aufgeteilt, der Raum zwischen zwei benachbarten Netzebenen ist stets qualitativ und strukturell gleichartig. Jede Elementarzelle hat dieselbe Beschaffenheit wie jede beliebige andere Elementarzelle des Kristalls. Demzufolge enthält eine Elementarzelle alle Arten der in der Verbindung vorhandenen Atome in dem durch die Bruttoformel des Stoffes angegebenen Verhältnis. Durch Festlegung einer *Formeleinheit* kann man den *Inhalt der Elementarzelle* beschreiben. Unter einer Formeleinheit versteht man eine Gruppe von Atomen (bzw. Ionen) jeder im Kristall vorhandenen Sorte in dem durch die Bruttoformel festgelegten Verhältnis. So kann man beim Rutil (Bruttoformel TiO_2) ein Atom Ti und zwei Atome O zur Formeleinheit erklären. Nach NaCl bilden ein Na^+ - und ein Cl^- -Ion die Formeleinheit, bei Molekulkristallen ist ein Molekül die Formeleinheit. Jede Elementarzelle enthält eine ganze Zahl von Formeleinheiten. Die Dichte des Kristalls ist gleich der Dichte jeder Elementarzelle. Es gilt

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nm_F}{V} = \frac{nM_F}{N_A} \frac{1}{V}.$$

m Masse des Inhalts der Elementarzelle (Atome in den Ecken werden zu je $\frac{1}{8}$, auf der Kante zu je $\frac{1}{4}$, auf der Fläche zu je $\frac{1}{2}$ der Elementarzelle zugerechnet)

V Volumen der Elementarzelle

n Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

m_F Masse einer Formeleinheit

M_F Molmasse einer Formeleinheit, diese ist gleich der Summe der Molmassen der an der Formeleinheit beteiligten Atome

N_A Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Das Volumen V der Elementarzelle kann man aus den röntgenographisch bestimmbareren Gitterkonstanten errechnen. Die allgemeine Beziehung dazu lautet

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}.$$

Die Molmassen der Atome sind bekannt, und die Kristalldichte ist mit makroskopischen Methoden meßbar. Somit kann man die Zahl n der in der Elementarzelle vorhandenen Formeleinheiten berechnen.

Beispiel 5.1: Einführung des *Bravais*-Gitters

Zuweilen verwendet man im Anfangsstadium einer Strukturuntersuchung eine andere Elementarzelle als die *Bravais*-Zelle, zu der man später durch eine Transformation der Grundvektoren übergeht.

Ein Kristall mit tetragonaler Symmetrie wurde zunächst mit Hilfe einer tetragonalen, allseitig flächenzentrierten Elementarzelle beschrieben. Unter den *Bravais*-Gittern sind jedoch nur das ein-

fach primitive und das innenzentrierte tetragonale Gitter aufgeführt. Die allseitig flächenzentrierte Elementarzelle enthält vier Gitterpunkte. Durch die folgende Transformation erhält man ein Gitter mit raumzentrierter Zelle: Als neue Grundvektoren a'_1 und a'_2 wählt man

$$a'_1 = \frac{1}{2} (a_1 + a_2),$$

$$a'_2 = \frac{1}{2} (a_1 - a_2),$$

dabei sind a_1 und a_2 die ursprünglich eingeführten, in der zur vierzähligen Achse senkrechten Ebene liegenden Grundvektoren. Die Transformation bedeutet eine Verkürzung und Richtungsänderung der Grundvektoren um 45° . Die aus ihnen zusammen mit dem alten Grundvektor c gebildete Elementarzelle ist tetragonal innenzentriert und enthält zwei Gitterpunkte.

Beispiel 5.2: Berechnung der Zahl der Formeleinheiten in der triklinen Elementarzelle der DL-Weinsäure (Traubensäure) $\text{HOOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
Der Zusammenhang zwischen der Dichte ρ und der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle lautet:

$$\rho = \frac{nM_F}{N_A V}.$$

In diese Formel gehen folgende Größen ein:

- a) Als Formeleinheit wird $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ gewählt, dann ist $M_F = 150,09 \text{ g mol}^{-1}$.
b) Das Volumen der Elementarzelle ist

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}.$$

Die aus Röntgenbeugungsaufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten sind

$$a = 7,18 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$b = 9,71 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$c = 4,98 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$\alpha = 82,3^\circ, \quad \cos \alpha = 0,133 99,$$

$$\beta = 118^\circ, \quad \cos \beta = -0,469 47,$$

$$\gamma = 73,0^\circ, \quad \cos \gamma = 0,085 48,$$

$$1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma = 0,676 17,$$

$$2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma = -0,036 78.$$

Daraus berechnet man für das Volumen der Elementarzelle

$$V = 277,62 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

- c) Die experimentell bestimmte Dichte ist $1,757 \text{ g cm}^{-3}$. Einsetzen dieser Werte sowie der Avogadro-Konstanten

$$N_A = 6,022 169 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ liefert } n = 1,957.$$

Die triklinen Elementarzelle der DL-Weinsäure enthält also 2 Formeleinheiten $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Aufgaben

- 5.1. Was versteht man unter identischen Punkten einer Kristallstruktur?
- 5.2. Welche Bestimmungsstücke benötigt man zur Beschreibung einer Elementarzelle?
- 5.3. Welche Aussagen über die Kristallstruktur liegen vor, wenn die Elementarzelle bekannt ist?
- 5.4. Welche Angaben benötigt man zur vollständigen geometrischen Beschreibung einer Kristallstruktur?
- 5.5. Unter welchen Bedingungen reicht es zur geometrischen Beschreibung einer Kristallstruktur aus, die Elementarzelle anzugeben?
- 5.6. Welche nichttranslatorischen Symmetrieelemente sind für die einzelnen Kristallsysteme charakteristisch?
- 5.7. Welche Spezialisierung erfahren die Gitterkonstanten der Elementarzellen beim monoklinen, orthorhombischen, tetragonalen, rhomboedrischen, hexagonalen und kubischen Kristallsystem?
- 5.8. In der folgenden Tabelle sind für eine Auswahl von Stoffen Kristallsystem und Gitterkonstanten angegeben.

Kristallsystem und Gitterkonstanten einiger Stoffe

Stoff	Kristallsystem	Gitterkonstanten					
		<i>a, b, c</i> in pm			α, β, γ in°		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
Kupfer	kubisch	360,77	–	–	–	–	–
Rutil (TiO ₂)	tetragonal	449	–	289	–	–	–
Wurtzit (ZnS)	hexagonal	381	–	623	–	–	–
CdBr ₂	rhombisch	667	–	–	34,8	–	–
TlF	rhombisch	518	550	608	–	–	–
CuO	monoklin	465	341	511	–	99,5	–
Hexaethylbenzen	triklin	990	984	610	58,1	103,9	123,7

Warum ist es nicht erforderlich, die in die freien Stellen der Tabelle gehörenden Zahlenwerte ausdrücklich anzuführen? Welche Werte sind hier einzusetzen?

- 5.9. Man berechne, wieviel Atome der betreffenden Sorte in den Elementarzellen der in der Tabelle in Aufgabe 5.8 aufgeführten Stoffe enthalten sind. Die Dichten sind:

Kupfer	8,92 g cm ⁻³ ,	TlF	8,56 g cm ⁻³ ,
Rutil	3,84 g cm ⁻³ ,	CuO	6,45 g cm ⁻³ ,
Wurtzit	4,03 g cm ⁻³ ,	C ₆ (C ₂ H ₅) ₆	0,842 g cm ⁻³ .
CdBr ₂	5,19 g cm ⁻³ ,		

- 5.10. Die Kanten der Elementarzellen der in der Tabelle von Aufgabe 5.8 aufgeführten Stoffe sind als Grundvektoren *a*, *b*, *c* aufzufassen. In dem von ihnen gebildeten Gitter sind die folgenden Vektoren durch ihre Endpunktkoordinaten gegeben:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| a) <i>r</i> : (1, 1, 1), | d) <i>u</i> : (3, 7, 1), |
| b) <i>s</i> : (-1, 1, 1), | e) <i>v</i> : (1, 3, 7). |
| c) <i>t</i> : (7, 3, 1), | |

Welche Länge und Richtung haben diese Vektoren in bezug auf die Grundvektoren (graphische Lösung)?

- 5.11. Für die Stoffe der Tabelle von Aufgabe 5.8 fertige man maßstäbliche Skizzen der zweidimensionalen Gitter an, die in den Netzebenen mit den folgenden Indizes vorliegen:
- a) (1 0 0), c) (0 0 1),
b) (0 1 0), d) (1 1 0)!
- 5.12. In einer maßstäblichen Skizze des zweidimensionalen Gitters in einer (010)-Netzebene des Kristallgitters von CuO zeichne man verschiedene mögliche Elementarzellen ein. Welchen Erfordernissen muß die Wahl einer Elementarzelle genügen? Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Flächeninhalten verschiedener Elementarzellen?
- 5.13. Für das Raumgitter des α -Eisens sind die Elementarzelle des *Bravais*-Gitters sowie weitere mögliche Elementarzellen anzugeben. Welche Beziehungen bestehen zwischen den Volumina verschiedener Elementarzellen?
- 5.14. Welchen Bedingungen unterliegen Symmetrieelemente, die neben den Translationssymmetrie-Vektoren in Kristallgittern bestehen? Welche Operationen sind als Symmetrieelemente einzelner Moleküle möglich? Warum können fünfzählige Symmetrieachsen in Kristallgittern nicht bestehen? Geben Sie als Gegenbeispiel ein Molekül mit einer fünfzähligen Symmetrieachse an!
- 5.15. Wodurch ist die Elementarzelle des *Bravais*-Gitters eines Kristalls vor jeder anderen möglichen Elementarzelle ausgezeichnet?
- 5.16. Welche Gründe bestehen für die Verwendung zentrierter Zellen in *Bravais*-Gittern? Welche Aussagen über die Translationssymmetrie des Kristalls liefern die zentrierenden Punkte?
- 5.17. Stellen Sie für jedes *Bravais*-Gitter fest, wieviel Gitterpunkte zur Elementarzelle gehören!
- 5.18. Man skizziere die zweidimensionalen Gitter der Netzebenen (100), (110), (111), (100), (200) in den drei kubischen *Bravais*-Gittern. Welchen Abstand haben die Netzebenen in den entsprechenden Scharen (die Gitterkonstante sei a)?
- 5.19. Ein Kristallgitter wurde zu Beginn einer Strukturuntersuchung zunächst durch eine C-flächenzentrierte tetragonale Elementarzelle beschrieben. Die Netzebenen wurden in bezug auf diese Elementarzelle indiziert. Wenn die Elementarzelle geändert wird, muß auch die Indizierung der Netzebenen erneuert werden. Welche neue Indizierung erhalten die anfangs mit (110), (200), (111) und (210) bezeichneten Netzebenen, nachdem das korrekte *Bravais*-Gitter eingeführt wurde?
- Hinweis:* Die Lösung ist in anschaulicher Form auf graphischem Wege zu erreichen.

5.2. Kugelpackungen

Metalle und Salze sind aus Atomen bzw. Ionen aufgebaut, die sich in mancher Hinsicht wie starre Kugeln mit definiertem Radius verhalten. Deshalb geben makroskopische Modelle aus Kugeln die geometrischen Beziehungen innerhalb dieser Strukturen gut wieder.¹⁾

Für den Zweck rein geometrischer Betrachtungen soll zunächst unter einer *Kugelpackung* eine zwei- oder dreidimensionale Anordnung aus gleich großen Kugeln verstanden werden, die als un-

¹⁾ Für die Herstellung räumlicher Kugelpackungsmodelle eignen sich sehr gut die üblichen Tischtennisbälle, die durch Klebstoff zusammengehalten werden.

endlich ausgedehnt angesehen werden soll. Die Kugelpackung soll *zusammenhängend* sein, d. h., jede Kugel der Packung soll von jeder anderen Kugel aus über Berührungsstellen benachbarter Kugeln erreichbar sein. Damit der Zusammenhang räumlicher Kugelpackungen gewahrt bleibt, muß eine Kugel darin wenigstens vier weitere Kugeln berühren. Die größte Zahl von Nachbarn, die eine Kugel in einer räumlichen Packung gleicher Kugeln haben kann, ist 12. Für die Diskussion von Kristallstrukturen sind nur solche *Kugelpackungen* von Interesse, die einen *periodischen Aufbau* haben, d. h. Translationssymmetrie in allen Raumrichtungen aufweisen und damit eine Gitterstruktur einschließlich Elementarzelle besitzen.

Unter der *Packungsdichte* P versteht man das Verhältnis des Volumens der Kugeln V_K in einer Elementarzelle zum Volumen der Elementarzelle V selbst:

$$P = \frac{V_K}{V}.$$

Als Modelle realer Kristallstrukturen benötigt man einerseits die *dichtesten Kugelpackungen*, die die Verhältnisse in Metall- und Ionenstrukturen wiedergeben, und andererseits auch sehr lose besetzte Kugelpackungen für die Abbildung von Kristallstrukturen mit gerichteten Bindungen.

In zwei Dimensionen gibt es nur eine dichteste Kugelpackung, sie ist eine ebene Schicht eng gepackter gleicher Kugeln, jede Kugel besitzt sechs Nachbarn. Die dichtesten Kugelpackungen des Raumes entstehen durch Stapelung solcher ebenen dichtesten Kugelpackungen »auf Lücke«. Die erste Schicht einer derartigen Stapelung wird mit A, die zweite mit B bezeichnet. Die nächste Schicht kann in Stapelrichtung wieder genau über der A-Schicht liegen. Sie bekommt ebenfalls die Bezeichnung A. Es gibt für die dritte Schicht eine weitere mögliche Lage relativ zur A- und B-Schicht, bei der in Stapelrichtung ihre Kugelmittelpunkte weder über den Mittelpunkten der A- noch der B-Schicht liegen. Eine Kugelschicht in dieser Lage hat die Bezeichnung C. Durch Auflegen weiterer Kugelschichten in A-, B- oder C-Position kann eine Fülle unterschiedlicher Kugelpackungen von gleicher maximaler Dichte aufgebaut werden. Darunter befinden sich die *kubische* und die *hexagonal dichteste Kugelpackung*.

In den dichtesten Packungen beliebiger Stapelfolge bestehen oktaedrische und tetraedische Lücken. Ionenstrukturen lassen sich vielfach als dichteste Kugelpackungen von Anionen auffassen, in deren Lücken die kleineren Kationen sitzen.

Beispiel 5.3: Einige dichteste und weniger dichte Kugelpackungen sind interessant, weil sie durch eine vorgegebene Symmetrie (Gitter und weitere nichttranslatorische Symmetrieelemente) vollständig bestimmt sind. Es gibt fünf Anordnungen dieser Art:

1. *Die kubisch dichteste Packung.* Die Translationssymmetrie ist die eines kubisch-flächenzentrierten *Bravais*-Gitters, in dessen Gitterpunkten die Kugelmittelpunkte liegen. Die Packung enthält dichtest gepackte Ebenen senkrecht zur Raumdiagonalen des Würfels.
2. *Die raumzentrierte tetragonale Packung.* Die Kugelmittelpunkte besetzen die Punkte eines raumzentrierten tetragonalen *Bravais*-Gitters. Senkrecht zur vierzähligen Achse liegen sich berührende Kugelschichten vor, in denen die Mittelpunkte Quadrate bilden. Diese Kugelschichten sind durch die Kugeln in der Mitte der tetragonalen Zelle getrennt, die jeweils vier Kugeln einer dieser Schichten berühren.
3. *Die raumzentrierte kubische Packung.* Sie entspricht dem raumzentrierten kubischen *Bravais*-Gitter.
4. *Die einfache hexagonale Packung.* Dichtest gepackte ebene Kugelschichten liegen »Kugel auf Kugel« übereinander. Die Kugelmittelpunkte liegen in der Richtung senkrecht zu den Ebenen der Kugel übereinander.

5. **Die einfache kubische Packung.** Die hexagonal dichteste Kugelpackung erscheint nicht in diesem Zusammenhang. Die Symmetrie dieser Packung bestimmt die Anordnung der Kugeln nicht vollständig, vielmehr gibt es sie in Packungen unterschiedlicher Stapelfolge.

Beispiel 5.4: Als Gegenstück zu den dichten und dichtesten Kugelpackungen kann man die am wenigsten dichte räumliche Kugelpackung wie folgt konstruieren.

In einem kubisch flächenzentrierten *Bravais*-Gitter setzt man je einen Kugelmittelpunkt in die Lage mit den relativen Koordinaten

(x, x, x) ;

$\left(x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x\right)$;

$\left(\frac{1}{4} - x, x, \frac{1}{4} - x\right)$;

$\left(\frac{1}{4} - x, x, \frac{1}{4} - x\right)$.

Dabei ist als numerischer Wert für x die Zahl $\frac{1}{8}(3 - \sqrt{6}) = 0,06881$ einzusetzen. Die erste Stelle in jeder Klammer ist die relative Koordinate in bezug auf die a -Achse, die zweite Stelle bezieht sich auf die b -Achse, die dritte auf die c -Achse. Numerische Parameter werden gewöhnlich mit x oder ähnlich bezeichnet. Das ist nicht mit den Symbolen für die relativen Koordinaten zu verwechseln.

Weitere Kugelmittelpunkte sind in *den* Lagen, die in bezug auf ein Inversionszentrum in der Körpermitte der Elementarzelle zentrosymmetrisch zu den genannten Punkten angeordnet sind. Zu jedem so festgelegten Kugelmittelpunkt kann man drei weitere finden, die aus einer bereits festgelegten Lage durch Verschiebung um die drei Vektoren mit den folgenden Koordinaten erreicht werden:

$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$; $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$.

Auf diese Weise werden 32 Mittelpunkte pro Elementarzelle festgelegt, die mit sich berührenden Kugeln umgeben werden.

Beispiel 5.5: Zur Beschreibung geometrischer Einzelheiten der dichtesten Kugelpackungen kann man ein hexagonales Koordinatensystem einführen. Dazu nimmt man die Verbindungslinie der Mittelpunkte zweier benachbarter Kugeln in einer Schicht als a_1 -Achse. Die a_2 -Achse ist eine Verbindungslinie von Kugelmittelpunkten in der gleichen Schicht, beide Achsen bilden mit ihren positiven Enden einen Winkel von 120° . Die c -Achse steht senkrecht zu der von den Achsen a_1 und a_2 aufgespannten Ebene und ergänzt diese zu einem in bezug auf die Reihenfolge $a_1 - a_2 - c$ rechts orientierten Koordinatensystem. Die Länge der c -Achse ist gleich der Identitätsperiode in der Stapelrichtung.

Aufgaben

5.20. Man skizziere eine dichtest gepackte ebene Kugelschicht und weise die in ihr bestehende Translationssymmetrie nach. Man zeichne eine Elementarzelle so ein, daß diese eine Ku-

gel umfaßt. Ist durch diese Forderung die Wahl der Elementarzelle eindeutig? Welche Gitterkonstanten kann diese Elementarzelle haben?

- 5.21. Weisen Sie alle Symmetrieelemente nach, die in einer ebenen Schicht dichtest gepackter gleich großer Kugeln vorkommen! Erläutern Sie insbesondere das Wechselverhältnis von translatorischen und nicht-translatorischen Symmetrieelementen!
- 5.22. Eine ebene dichteste Kugelpackung sei zwischen zwei Ebenen eingeschlossen, die alle Kugeln berühren. Man berechne die Packungsdichte, d. h. den Anteil des Raumes zwischen den Ebenen, der von den Kugeln eingenommen wird.
- 5.23. Die im Beispiel 5.3 erläuterten dichten und dichtesten Kugelpackungen, die durch eine vorgegebene Gesamtsymmetrie vollständig bestimmt sind, sollen durch Skizzen dargestellt werden. Es sind die in ihnen auftretenden Koordinationspolyeder zu zeichnen. In welcher dieser Kugelpackungen gibt es mehrere Arten von Koordinationspolyedern? Ferner berechne man die Packungsdichte dieser Strukturen.
- 5.24. Welche Stapelfolge enthält die kubisch dichteste Kugelpackung? Durch welche Stapelung entsteht die hexagonal dichteste Kugelpackung?
- 5.25. Für die kubische Symmetrie sind vier dreizählige Symmetrieachsen charakteristisch, die sich paarweise unter einem Winkel von $109,5^\circ$ schneiden. Diese Anordnung zeigen die vier dreizähligen Drehachsen eines regulären Tetraeders, die durch je eine Ecke und die Mitte der gegenüberliegenden Fläche verlaufen. Zu der dreizähligen Achse treten bei voller Ausbildung der kubischen Symmetrie noch vierzählige Drehachsen, zweizählige Drehachsen sowie Spiegelebenen. Diese Symmetrieelemente sind in der kubisch dichtesten Kugelpackung nachzuweisen. Wie ist ihre Lage in bezug auf die Stapelrichtung der Schichten?
- 5.26. Es sind die Kugelpackungen mit der folgenden Stapelfolge zu skizzieren:
- a) A B A B A B ...
 - b) A B C A B C A B C ...
 - c) A B A B C B A B A B C B ...
 - d) A B C B A B C B ...
 - e) A B C A C A B C A C ...

In diesen Kugelpackungen benutze man ein Koordinatensystem, wie es im Beispiel 5.5 erläutert wird, und gebe die Gitterkonstanten a_1 , a_2 , c in Vielfachen des Kugeldurchmessers sowie die relativen Koordinaten x , y , z der Kugelmittelpunkte in einer Elementarzelle an.

- 5.27. In jeder Kugelpackung bilden sich zwischen benachbarten Kugelschichten oktaedrische und tetraedrische Lücken aus. Man gebe an, wie groß die Durchmesser der Kugeln (in Vielfachen des Durchmessers der Kugeln der Packung) sind, die genau in diese Lücken passen.

Ferner benutze man ein Koordinatensystem wie im Beispiel 5.5 und gebe die darauf bezogenen Koordinaten der Kugeln in den oktaedrischen und tetraedrischen Lücken an.

- 5.28. Wieviel oktaedrische und wieviel tetraedrische Lücken gibt es pro Elementarzelle in der folgenden Kugelpackung:
- a) A B A B A B
 - b) A B C A B C A B C
 - c) A B C B A B C B A B C B

Man verwende ein Koordinatensystem wie im Beispiel 5.5.

5.3. Ionenkristalle

Die räumlichen Verhältnisse in Ionenkristallen werden durch Modelle auf der Grundlage dichtester Kugelpackungen gut wiedergegeben. Die Ionen können als Kugel mit einem definierten Ionenradius angesehen werden. Das kann man durch Analyse der experimentell zugänglichen Ionenabstände in den Kristallen zeigen.

Anhand der experimentell bestimmbareren Abständen der Ionen kann man ein *System der Ionenradien* aufstellen, wenn einige Ionenradien bekannt sind. Zur Absolutbestimmung können Abschätzungen auf Grund der Molrefraktion und theoretische Berechnungen herangezogen werden.

Die von *Goldschmidt* und von *Pauling* ermittelten Ionenradien sind in Tabelle A 11 aufgeführt. Sie gelten für oktaedrische Koordination.

Die Ionenradien nehmen in einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten zu, innerhalb einer Periode mit wachsender Ordnungszahl ab.

Etwa gleiche Größe der Ionen (Li^+ , Mg^{2+} , Schrägbeziehung im Periodensystem) ist der Grund für *isotype Mischkristallbildung*. Annähernd gleich große Ionen können sich auch in *heterotypen Substitutionsmischkristallen* gegenseitig ersetzen.

Der von einem Ion eingenommene Raum ändert sich mit den Bindungsverhältnissen. In den Kristallen mit Zinkblende-Struktur kann der Raumbedarf der Bausteine ebenfalls durch Kugeln mit definierten Radien beschrieben werden, die sich von den Ionenradien unterscheiden. *Pauling* stellte das folgende *System tetraedrischer Radien* auf:

Be 106 pm	
Zn 131 pm	S 104 pm
Cd 148 pm	Se 114 pm
Hg 148 pm	Te 132 pm

In den Kristallen sind die Ionen so koordiniert, daß jedes Ion mit einer möglichst großen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben ist. Benachbarte Ionen berühren sich. Die in binären Ionenverbindungen aus den größeren Ionen gebildeten Koordinationspolyeder umschließen die kleineren Ionen, die *Gestalt des Koordinationspolyeders* hängt vom Verhältnis der Ionenradien ab. Bei einem Radienverhältnis aus einem der folgenden Bereiche ist das dazu angegebene Koordinationspolyeder stabil:

Verhältnis des kleineren zum größeren Ionenradius	Zugehöriges Koordinationspolyeder	Gittertyp	Koordinationszahl
0,22 bis 0,41	Tetraeder	Zinkblende	4
0,41 bis 0,73	Oktaeder	NaCl	6
0,73 bis 1,00	Würfel	CsCl	8

Die *wichtigsten Strukturtypen* für ionische *AB-Verbindungen* sind der *NaCl-Typ*, der *CsCl-Typ*, der *Wurtzit-Typ* und der *Zinkblende-Typ*.

Der am häufigsten bei *AB₂-Verbindungen* auftretende Strukturtyp ist der *Fluorit-(CaF₂)-Typ*.

Eine große Zahl von Verbindungen mit der Bruttozusammensetzung *ABX₃* kristallisiert im *Pearowskit(CaTiO₃)-Typ*. Eine Vielzahl von Ionenverbindungen der allgemeinen Formel *AB₂O₄* weisen die Kristallstruktur des *Spinell(MgAl₂O₄)-Typs* auf.

Energetische Betrachtungen an Ionenkristallen sind ebenfalls auf der Grundlage des Modells dicht gepackter Ionen auszuführen und bestätigen unmittelbar die Strukturvorstellungen. In

einem Ausgangszustand stellt man sich ein Mol Kationen und ein Mol Anionen im Gaszustand mit so großen Partikelabständen vor, daß keine Wechselwirkung zwischen den Ionen besteht. Treten die Ionen aus diesem Zustand zum Kristall zusammen, so ist die dabei umgesetzte Energie bestimmt durch die Struktur, in die die Ionen bei der Bildung des Kristalls eintreten. Man bezeichnet diesen Energiebetrag als *Gitterenergie* E_G . Da die zunächst im Gaszustand befindlichen Ionen als solche auch im Kristall vorhanden sind, ist die Gitterenergie im wesentlichen auf die *elektrostatische Anziehung* zwischen den Ionen zurückzuführen. Die potentielle Energie, die ein Ion im Felde eines zweiten, entgegengesetzt geladenen Ions besitzt, ist bei hinreichend großem Abstand der Teilchen durch das *Coulomb-Potential*

$$E_{\text{Coul}} = \frac{z_A z_K e^2}{4\pi \epsilon_0 R}$$

gegeben.

Bei starker Annäherung der Ionen muß noch ein Abstoßungspotential berücksichtigt werden, das durch einen Ausdruck der Form

$$E_{\text{Abst}} = + \frac{b}{R^n} \quad (n > 1)$$

beschrieben werden kann. b ist eine positive Konstante, die ein Maß für die Abstoßungskräfte darstellt.

Die Abstoßungskräfte fallen mit dem Ionenabstand stärker ab als die Anziehungskräfte, der Exponent n (*Born-Exponent*) hat deshalb einen Zahlenwert, der beträchtlich größer als 1 ist.

Die Gitterenergie ist gleich der Summe der potentiellen Energiebeträge aller Ionen des Kristalls. Die Summation der einzelnen Energieanteile an der Gitterenergie soll zunächst nur für den *Coulomb-Anteil* der Gitterenergie und für solche Kristallstrukturen betrachtet werden, die nur einen charakteristischen Gleichgewichtsionenabstand R_0 aufweisen, d. h., in denen jeder Abstand zwischen benachbarten ungleich geladenen Ionen gleich R_0 ist. Das ist z. B. in Strukturen vom NaCl- und CsCl-Typ der Fall. Aus der als unendlich ausgedehnt angesehenen Struktur greift man ein Ion heraus und berechnet dessen potentielle Energie E_{pot} im Felde der ersten, zweiten und aller übrigen Nachbarn. Anzahl und Entfernung der Nachbarn ist durch die Kristallstruktur festgelegt.

Gibt es n_1 erste Nachbarn mit einer zum Bezugsion entgegengesetzten Ladung in einer Entfernung $d_1 = a_1 R_0$, n_2 zweite Nachbarn gleichen Ladungsvorzeichens in einer Entfernung von $d_2 = a_2 R_0$ usw., so ist der *Coulomb-Anteil* der potentiellen Energie des Bezugsions

$$\begin{aligned} E_{\text{pot, Coul}} &= - \frac{z_A z_K e^2}{4\pi \epsilon_0 a_1 R_0} n_1 + \frac{z_A z_K e^2}{4\pi \epsilon_0 a_2 R_0} n_2 - \dots + \dots \\ &= - \frac{z_A z_K e^2}{4\pi \epsilon_0 R_0} \left(\frac{n_1}{a_1} - \frac{n_2}{a_2} + \frac{n_3}{a_3} - \dots + \dots \right). \end{aligned}$$

ϵ_0 elektrische Feldkonstante: $4\pi \epsilon_0 = 1,112\,650 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$

R_0 Abstand zweier benachbarter ungleich geladener Ionen im Kristall

n_1, n_2, \dots Anzahl der ersten, zweiten Nachbarn des Bezugsions

Mit Hilfe der Zahlen a_1, a_2, \dots werden alle Abstände zwischen Ionen als Vielfache des Bezugsabstandes ausgedrückt: $d_1 = a_1 R_0$; $d_2 = a_2 R_0 \dots$

Die alternierende Vorzeichenfolge in dieser Reihe berücksichtigt den Wechsel von Anziehungs- und Abstoßungspotentialen zwischen gleichnamig bzw. ungleichnamig geladenen Ionen.

Die in Klammern stehende Reihe konvergiert zu einem Grenzwert A , der als *Madelung-Konstante* des betreffenden Strukturtyps bezeichnet wird.

Die Abhängigkeit der Gitterenergie vom Kationen-Anionen-Abstand R ist durch den Ausdruck

$$E_G = -\frac{N_A z_A z_K e^2 A}{4\pi \epsilon_0 R} + \frac{N_A B}{R^n}$$

gegeben. Beim Gleichgewichtsabstand $R = R_0$ liegt das Minimum der Gitterenergie, so daß für die Ableitung die Beziehung

$$\left(\frac{dE_G}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 = \frac{N_A z_A z_K e^2 A}{4\pi \epsilon_0 R_0^2} - \frac{N_A B n}{R_0^{n+1}}$$

gilt.

Damit läßt sich die Konstante B eliminieren. Daraus folgt

$$B = \frac{R_0^{n-1} N_A z_A z_K e^2 A}{n 4\pi \epsilon_0},$$

und für die Gitterenergie

$$E_G = -\frac{N_A z_A z_K e^2 A}{4\pi \epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Der Abstoßungsexponent n (*Born-Exponent*) läßt sich aus der Kompressibilität des Kristalls ermitteln. Bei Einwirkung eines Druckes p ergibt sich eine geringe Volumenänderung ΔV , nach der der Kristall das Volumen V annimmt. Als Kompressibilitätskoeffizienten definiert man

$$\kappa = -\frac{1}{p} \frac{\Delta V}{V}.$$

ΔV erhält selbst ein negatives Vorzeichen, da diese Größe eine Volumenverminderung beschreibt, so daß κ positiv ist.

Als Einheiten des Kompressibilitätskoeffizienten hat man die zu den Druckeinheiten reziproken Einheiten

$$1 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2 = 1 \text{ Pa}^{-1}, 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}, 10^{-6} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2 = 1 \text{ bar}^{-1}.$$

Für Substanzen vom NaCl-Typ ergibt eine gittertheoretische Betrachtung folgende Beziehung zwischen dem Abstoßungsexponenten und dem Kompressibilitätskoeffizienten:

$$\kappa = \frac{N}{N_A} \frac{9a^4 4\pi \epsilon_0}{2Az^2 e^2 (n-1)}.$$

N Zahl der in einem Mol Kristallsubstanz vorhandenen Elementarzellen

a Gitterkonstante

A Madelung-Konstante (\rightarrow Tab. A 10)

z Ladungszahl von Anion und Kation

Die *Madelung-Konstante* A hängt von der Art der Anordnung der Ionen im Kristall ab, jedoch nicht von den Abmessungen des Gitters.

Die Formel für den *Coulomb*-Anteil der Gitterenergie kann in verschiedener Weise mit jeweils leicht abgeänderter Bedeutung der Symbole aufgeschrieben werden. Dazu führen die folgenden Abwandlungsmöglichkeiten der Formulierung:

1. Bei Anwendung der Formel auf ein spezielles Kristallgitter des kubischen Systems besteht Proportionalität zwischen dem Gleichgewichtsabstand R_0 der Ionen und der Gitterkonstanten a . Deshalb kann man diese anstelle von R_0 in die Formel aufnehmen und den Proportionalitätsfaktor in die *Madelung*-Konstante einbeziehen. Diese ändert dadurch ihren Zahlenwert.
2. Zwischen den Ladungszahlen von Anion z_A und Kation z_K bestehen stöchiometrische Beziehungen, so daß jede Ladungszahl ein Vielfaches der kleinsten in der Verbindung vorkommenden Ladungszahl ist. Das Produkt $z_A z_K$ kann man dann durch die kleinste Ladungszahl ausdrücken und den dabei auftretenden Zahlenfaktor in die *Madelung*-Konstante einbeziehen.
3. In Ionenkristallen, die verschiedenartige Paare benachbarter, entgegengesetzt geladener Ionen enthalten, gibt es mehrere Gleichgewichtsabstände $R_1, R_2 \dots$, die in die Reihe für die *Madelung*-Konstante eingehen. Da diese bei vorgegebener Kristallstruktur einander proportional sind, kann man alle Gleichgewichtsabstände durch einen von ihnen ausdrücken, der in der Formel erscheint, während die Umrechnungsfaktoren in die Summation der *Madelung*-Konstante einbezogen werden. Aus diesem Grunde muß ausdrücklich derjenige Ionenabstand genannt werden, auf den die anderen Abstände bezogen werden.
Wenn mehrere Kationen K_1 und K_2 bzw. Anionen A_1, A_2 im Kristall vorliegen, gibt es verschiedenartige Produkte der Ladungszahlen $z_{K_1} z_{A_1}, z_{K_2} z_{A_2}$. Man stellt sie wie bei Punkt 2. durch die kleinste Ladungszahl dar und berücksichtigt die Stöchiometriezahlen in der *Madelung*-Konstante.

In der Tabelle A 10 sind für einige Gittertypen die Zahlenwerte der *Madelung*-Konstante A angegeben. Sie gelten in Verbindung mit der Formel

$$E_{\text{Coul}} = \frac{N_A z^2 A e^2}{R_0 4 \pi \epsilon_0}$$

z kleinste bei den Ionen der Struktur vorkommende Ladungszahl

R_0 der als Bezugsabstand gewählte Ionenabstand

Als Grundlage der Gitterenergie aus thermodynamischen Größen dient der von *Born* und *Haber* angegebene thermodynamische *Kreisprozeß*. Danach kann die Gitterenergie von Kristallen aus Größen ermittelt werden, die durch Messung zugänglich sind. Leichter als die Gitterenergie kann man die Gitterenthalpie nach dem Kreisprozeß ermitteln, die sich jedoch von der Gitterenergie zahlenmäßig nur wenig unterscheidet (\rightarrow LB 4).

Die für die Enthalpiebestimmung erforderlichen experimentellen Größen gewinnt man durch Messung an thermodynamischen Systemen bei konstantem Druck, das ist leichter und in größerem Umfang möglich als die Ermittlung von Energiewerten, die bei Konstanthaltung des Volumens vorgenommen werden muß.

Ebenso wie die Energie ist die *Enthalpie* eine *Zustandsfunktion*, d. h., eine Enthalpieänderung ist durch den Ausgangs- und den Endzustand eines thermodynamischen Systems festgelegt und wird nicht durch die Art der Reaktionsführung und der dabei durchlaufenen Zwischenstufen beeinflusst. Diese Tatsachen bilden die Grundlage des *Born-Haberschen* Kreisprozesses, der für NaCl wie folgt konstruiert wird.

Man betrachtet die Bildung eines Mols kristallisierten Natriumchlorids (Endzustand) aus den Elementen im Normalzustand (Anfangszustand) auf zwei verschiedenen Wegen:

Erster Reaktionsweg: Natrium und Chlor vereinigen sich direkt zu Natriumchlorid. Dabei tritt die Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ auf:

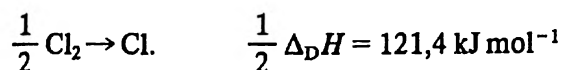


Zweiter Reaktionsweg:

a) Metallisches Natrium wird unter Aufwendung der Sublimationsenthalpie verdampft:



1 Mol Chloratome entsteht unter Aufwendung der Dissoziationsenthalpie für ein halbes Mol Chlormoleküle:



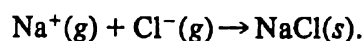
b) Die Natriumatome gehen unter Aufwendung der Ionisierungsenthalpie in Natriumionen und Elektronen über:



und die Chloratome lagern die Elektronen zu Chloridionen an.
Dabei tritt die Elektronenaffinität $\Delta_{\text{E}}H$ auf:



c) Natrium- und Chloridionen treten aus der Gasphase zum Natriumchloridkristall zusammen:



Dabei tritt die Gitterenthalpie $\Delta_{\text{G}}H$ auf.

Also gilt folgende Enthalpiebilanz:

Die Gesamtenthalpie auf dem ersten Reaktionsweg ist gleich der Gesamtenthalpie auf dem zweiten Reaktionsweg:

1. $\Delta_{\text{B}}H = -401,9 \text{ kJ mol}^{-1}$,

2. $\Delta_{\text{S}}H + \frac{1}{2} \Delta_{\text{D}}H + \Delta_{\text{I}}H - \Delta_{\text{E}}H + \Delta_{\text{G}}H$
 $= 108,9 + 121,4 + 496,1 - 362,2 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{G}}H$

Also gilt $\Delta_{\text{G}}H + 364,2 \text{ kJ mol}^{-1} = -401,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{G}}H = -766,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

In die Berechnungen nach dem *Born-Haberschen* Kreisprozeß gehen die folgenden Daten der beteiligten Elemente ein:

- die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{S}}H$ des Metalls,
- die Ionisierungsenthalpie des Metallatoms $\Delta_{\text{I}}H$,
- die Dissoziationsenthalpie des Halogenmoleküls $\Delta_{\text{D}}H$,
- die Elektronenaffinität des Halogenatoms $\Delta_{\text{E}}H$.

Eine Anzahl solcher Daten steht in den Tabellen A 13, A 14 und A 15.

Die im Kreisprozeß betrachteten Eigenschaften der kristallisierten Verbindungen sind ihre Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H$ und die Gitterenergie $\Delta_{\text{G}}H$.

Zahlenangaben dazu enthalten die Tabellen A 17 und A 18.

Beispiel 5.6: In NaCl und NaF betragen die Abstände R zwischen Kation und Anion

$$R_{\text{NaCl}} = 281,9 \text{ pm},$$

$$R_{\text{NaF}} = 231,5 \text{ pm}.$$

Die Abstände sind gleich der Summe der Ionenradien r_{Na} , r_{Cl} , r_{F} :

$$R_{\text{NaCl}} = r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}},$$

$$R_{\text{NaF}} = r_{\text{Na}} + r_{\text{F}}.$$

Für die Differenz gilt

$$R_{\text{NaCl}} - R_{\text{NaF}} = (r_{\text{Na}} + r_{\text{Cl}}) - (r_{\text{Na}} + r_{\text{F}}) = r_{\text{Cl}} - r_{\text{F}} = 50,4 \text{ pm}.$$

Dieselbe Betrachtung kann man für das Substanzpaar KCl, KF anstellen. Es ist

$$R_{\text{KCl}} = 314,6 \text{ pm},$$

$$R_{\text{KF}} = 267,3 \text{ pm},$$

$$R_{\text{KCl}} - R_{\text{KF}} = (r_{\text{K}} + r_{\text{Cl}}) - (r_{\text{K}} + r_{\text{F}}) = r_{\text{Cl}} - r_{\text{F}} = 47,3 \text{ pm}.$$

Man erhält annähernd denselben Wert der Differenz $r_{\text{Cl}} - r_{\text{F}}$ wie aus dem Kristallpaar NaCl/NaF. Damit ist gezeigt, daß die Ionen annähernd einen festen Radius besitzen.

Beispiel 5.7: Die bekannten Systeme von Ionenradien können aus den röntgenographisch ermittelten Abständen durch Hinzunahme weiterer experimenteller Daten (Molrefraktionen) oder durch theoretische Betrachtungen aufgestellt werden. In einigen Sonderfällen gelingt es jedoch durch Auswertung spezieller experimenteller Beobachtungen, die Ionenradien direkt aus der Gitterkonstanten abzuleiten. Das Sulfid und das Selenid des Magnesiums und des Mangans kristallisieren im NaCl-Typ. Die Gitterkonstanten der Verbindungen sind:

$$\text{MgS } a = 519,0 \text{ pm}, \quad \text{MnS } a = 522,4 \text{ pm},$$

$$\text{MgSe } a = 545,1 \text{ pm}, \quad \text{MnSe } a = 544,8 \text{ pm}.$$

Aus der Beobachtung, daß die Gitterkonstanten der beiden Selenide praktisch gleich sind, kann man schließen, daß sich die Se^{2-} -Ionen in der kubisch flächenzentrierten Struktur des MgSe und des MnSe berühren und eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, in deren oktaedrischen Lücken die Kationen Platz finden.

Die Tatsache, daß die Gitterkonstante des MgSe geringfügig größer ist als die des MnSe, kann man als Hinweis darauf ansehen, daß die Kationen die oktaedrischen Lücken auch voll ausfüllen. Unter dieser Voraussetzung kann man zunächst den Ionenradius $r_{\text{Se}^{2-}}$ der Se^{2-} -Ionen finden. Da sich die Anionen in einer Struktur vom NaCl-Typ längs der Flächendiagonalen berühren, gilt

$$4 r_{\text{Se}^{2-}} = a \sqrt{2},$$

also gilt

$$r_{\text{Se}^{2-}} = \frac{1}{4} a \sqrt{2} = 0,353 \cdot 545,1 \text{ pm} = 192 \text{ pm}.$$

Die Mg^{2+} -Ionen füllen die oktaedrischen Lücken, in die solche Ionen genau passen, deren Radius um den Faktor 0,41 kleiner als der Radius der packungsbildenden Anionen ist. Also ergibt sich für den Ionenradius $r_{\text{Mg}^{2+}}$:

$$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,41 \cdot 192 \text{ pm} = 79 \text{ pm}.$$

Den Ionenradius findet man auch aus der Tatsache, daß für die Elementarzellenkante a gilt:

$$a = 2 r_{\text{Mg}^{2+}} + 2 r_{\text{Se}^{2-}} = 545,1 \text{ pm.}$$

Daraus berechnet man ebenfalls $r_{\text{Mg}^{2+}} = 79 \text{ pm}$. Analog findet man den Radius des S^{2-} - bzw. des Mn^{2+} -Ions:

$$r_{\text{S}^{2-}} = 0,353 \cdot 519,0 \text{ pm} = 183 \text{ pm,}$$

$$r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,41 \cdot 183 \text{ pm} = 75 \text{ pm.}$$

Beispiel 5.8: Tetraedrische Radien

Die Zinkblendstruktur kann auf das Diamantgitter zurückgeführt werden, indem man die Punktlagen eines kubisch flächenzentrierten Gitters den Zn^{2+} -Ionen, die Punktlagen des anderen Teilgitters den S^{2-} -Ionen zuordnet. Zur Strukturbeschreibung teilt man die Elementarzelle in acht gleiche würfelförmige Teilräume ein, das Zentrum ist in vier dieser Teilräume von einem Zn^{2+} -Ion besetzt, das tetraedrisch von S^{2-} -Ionen umgeben ist. Der Zn—S-Abstand d ist also gleich der halben Raumdiagonalen eines Teilwürfels:

$$d = \frac{1}{2} \sqrt{3} \frac{a}{2} = 0,433 \, 0 \, a.$$

Die Gitterkonstanten der im Zinkblendetyp kristallisierenden Modifikationen von Mangansulfid und -selenid sind:

$$\text{MnS} \quad 560,0 \text{ pm,}$$

$$\text{MnSe} \quad 582,0 \text{ pm.}$$

Es bestehen also folgende Kationen-Anionen-Abstände:

$$\text{Mn—S} \quad 242,5 \text{ pm,}$$

$$\text{Mn—Se} \quad 252,0 \text{ pm.}$$

Zieht man die tetraedrischen Radien von Schwefel bzw. Selen 104 bzw. 114 pm ab, so ergibt sich für den tetraedrischen Radius des Mn^{2+} -Ions 139 bzw. 138 pm.

Beispiel 5.9: Ermittlung des Abstoßungskoeffizienten für NaCl

In die Formel für den Kompressibilitätskoeffizienten

$$\kappa = \frac{N}{N_A} \frac{9a^4 4\pi \epsilon_0}{2Az^2 e^2(n-1)}$$

sind die folgenden Größen einzusetzen:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{1}{4} \text{ (eine Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten),}$$

$$a = 5,639 \, 78 \cdot 10^{-10} \text{ m,}$$

$$4\pi \epsilon_0 = 1,112 \, 650 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2,$$

$$A = 1,747 \, 6,$$

$$z = 1,$$

$$\epsilon_0 = 1,602 \, 191 \cdot 10^{-19} \text{ A s.}$$

Damit erhält man

$$\kappa = \frac{1}{4} \cdot \frac{9 \cdot (5,63978 \cdot 10^{-10})^4 \text{ m}^4 \cdot 1,112650 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2}{2 \cdot 1,7476 \cdot 1 \cdot (1,602191 \cdot 10^{-19})^2 \text{ A}^2 \text{ s}^2 (n-1)}$$

$$= \frac{282,29}{(n-1)} \cdot 10^{-12} \text{ m kg}^{-1} \text{ s}^2 = \frac{28,229}{(n-1)} \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}.$$

Der experimentelle Wert des Kompressibilitätskoeffizienten ist $\kappa = 3,97 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Das führt auf die Zahlenwertgleichung $\frac{28,229}{(n-1)} = 3,97$, aus der sich $n = 8,11$ ergibt.

Beispiel 5.10: Berechnung der Gitterenergie von NaCl

Die Formel zur Berechnung der molaren Gitterenergie lautet

$$E_G = \frac{N_A z^2 e_0^2 A}{4\pi \epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Die Größen haben folgende Werte:

$$N_A = 6,022169 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$z = 1,$$

$$e_0 = 1,602191 \cdot 10^{-19} \text{ A s},$$

$$A = 1,7476,$$

$$\epsilon_0 = 8,8543 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2,$$

$$R_0 = 2,81989 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$n = 8.$$

Einsetzen dieser Wert in die Formel ergibt

$$E_G = - \frac{6,022169 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} (1,602191 \cdot 10^{-19})^2 \text{ A}^2 \text{ s}^2 \cdot 1,7476 \cdot 7}{4 \cdot 8,8543 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2 \cdot 2,81989 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 8}$$

$$= -0,0753417 \cdot 10^7 \text{ J mol}^{-1} = 753,42 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Da $1 \text{ kJ} = \frac{1}{4,1868} \text{ kcal}$ ist, ergibt sich weiterhin

$$E_G = -179,95 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Aufgaben

- 5.29. Aus den Angaben über Strukturtyp und Gitterkonstante (\rightarrow Tab. A 13) sind die Abstände zwischen Kation und Anion in den Alkalimetallhalogenidkristallen zu berechnen. Anhand der Ergebnisse ist zu beweisen, daß die Voraussetzungen erfüllt sind, die für die Einführung des Begriffs Ionenradius gegeben sein müssen.
- 5.30. Die Brauchbarkeit der in einem System von Ionenradien angegebenen Werte (\rightarrow Tab. A 11) kann man überprüfen, indem man für Stoffe mit bekannten kristallographischen Daten die Gitterkonstante aus den Ionenradien berechnet und mit den experimentellen Werten vergleicht.
- Mit den Ionenradien aus Tabelle A 11 sind die Gitterkonstanten der im NaCl-Typ kristallisierenden Oxide MnO, NiO, CdO, TiO, CoO, UO und VO zu berechnen. Die Ergebnisse können mit den experimentellen Werten in Tabelle A 15 verglichen werden.

- 5.31. Die folgenden Chalkogenide kristallisieren im Zinkblende-Typ, ihre Gitterkonstanten sind:

ZnS	540 pm	BeS	486 pm	CdS	581 pm	HgS	584 pm
ZnSe	566 pm	BeSe	513 pm	CdSe	604 pm	HgSe	607 pm
ZnTe	609 pm	BeTe	561 pm	CdTe	646 pm	HgTe	644 pm

Es sind die Abstände zwischen Anion und Kation sowohl aus der Gitterkonstanten als auch aus den *Paulingschen* tetraedrischen Radien zu berechnen. Durch Vergleich der Ergebnisse läßt sich belegen, daß das System der tetraedrischen Radien die metrischen Verhältnisse der Kristalle mit Zinkblende-Struktur zutreffend wiedergibt.

- 5.32. Von MnS und von MnSe ist je eine Modifikation im NaCl-Typ und je eine Modifikation mit Zinkblende-Struktur bekannt. Die Gitterkonstanten sind:

	NaCl-Typ	Zinkblende-Typ
MnS	522,36 pm	560,0 pm
MnSe	544,8 pm	582,0 pm

Aus diesen experimentellen Werten bestimme man die Abstände zwischen Kation und Anion und stelle die bei Modifikationswechsel auftretenden Unterschiede fest.

- 5.33. Welche Strukturtypen treten bei den Alkalimetallhalogeniden auf? Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Strukturtyp und den Ionenradien?
- 5.34. Die NaCl-Struktur ist kristallographisch unter Angabe der Elementarzelle des *Bravais*-Gitters und der Koordinaten der Ionenmittelpunkte zu beschreiben. Wieviel Na^+ - und wieviel Cl^- -Ionen gehören zur Elementarzelle? Welche Kugelpackung weisen die Anionen für sich allein genommen auf?
- 5.35. Für die CsCl-Struktur ist die kristallographische Beschreibung anzugeben. *Bravais*-Gitter und Ionenkoordinaten sind zu nennen. Begründen Sie, daß in diesem Falle kein kubisch innenzentriertes *Bravais*-Gitter vorliegt!
- 5.36. Es sind die Kristallstrukturen der folgenden Verbindungen zu skizzieren: NaCl, CsCl, Zinkblende (ZnS), Cristobalit (SiO_2), Fluorit (CaF_2) und CdI_2 . In jeder Kristallstruktur greife man ein Kation und ein Anion heraus und zeichne das Koordinationspolyeder, das durch die benachbarten Ionen entgegengesetzter Ladung gebildet wird. Zur vollständigen Aufstellung des Koordinationspolyeders muß man zuweilen auch Ionen in mehreren aneinandergrenzenden Elementarzellen heranziehen.
- 5.37. Man betrachte eine unendlich ausgedehnte lineare Anordnung einfach geladener Ionen, in der jeweils ein Kation auf ein Anion, darauf wieder ein Kation usw. folgt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten benachbarter Ionen sei R_0 . Man stelle die Reihe zur Berechnung des *Coulomb*-Anteils der Gitterenergie dieses linearen Gitters auf. Durch Anwendung einer einfachen, aus der Mathematik bekannten Beziehung ist diese Reihe leicht in einen geschlossenen Ausdruck umzuwandeln.
- 5.38. Die Anfangsglieder der Reihe zur Berechnung der Gitterenergie des CsCl-Kristalls sind anzugeben. Dazu beziehe man die Rechnung auf ein Cs^+ -Ion und berücksichtige die umliegenden Ionen bis zu einer Entfernung von $5 R_0$ [$R_0 = (a/2) \sqrt{3}$, a Gitterkonstante des CsCl].
- 5.39. Im Ansatz der *Madelung*-Konstanten für kompliziertere Kristallstrukturen müssen die hierin vorkommenden unterschiedlichen Abstände berücksichtigt werden. Es soll die Reihe zur Berechnung der *Madelung*-Konstanten des Perowskits (CaTiO_3) aufgestellt werden, dessen Kristallstruktur wie folgt beschrieben werden kann: Die kubische Elementarzelle hat die

Gitterkonstante $a = 765$ pm. Darin haben die Ca^{2+} -Ionen die relativen Koordinaten $(0, 0, 0)$, die O^{2-} -Ionen die Koordinaten $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$, $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, das Ti^{4+} -Ion hat die relativen Koordinaten $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Welche Abstände zwischen benachbarten, ungleich geladenen Ionen gibt es? Wie werden diese bei der Berechnung der *Madelung*-Konstanten berücksichtigt?

- 5.40. Aus den Daten von Tabelle A 13 sind experimentelle Werte für den *Bornschen* Abstoßungsexponenten der Alkalimetallhalogenide mit NaCl-Typ zu ermitteln.
- 5.41. a) Die Gitterenthalpien für einige Alkalimetallhalogenide sind nach dem elektrostatischen Modell zu berechnen.
 b) Auf thermodynamischer Grundlage sind experimentelle Werte für die Gitterenthalpien dieser Alkalimetallhalogenide zu berechnen.
 c) Welche Schlüsse kann man aus dem Vergleich der nach a) bzw. b) erhaltenen Gitterenthalpiewerte ziehen?
- 5.42. Für die Silberhalogenide, die Cu(I)-halogenide sowie die Tl(I)-halogenide sollen die Gitterenthalpien sowohl nach dem elektrostatischen Modell als auch nach dem *Born-Haberschen* Kreisprozeß berechnet werden. Die erforderlichen Daten sind in den Tabellen A 14 und A 17 enthalten. Die Abweichungen zwischen elektrostatisch berechneten und experimentellen Werten sind zu diskutieren (Abstoßungsexponent für die Ag- und Cu-Verbindungen: 10, für die Tl-Verbindungen: 6).
- 5.43. Da das elektrostatische Modell der Ionenkristalle die energetischen Verhältnisse hinreichend genau beschreibt, kann man es auch heranziehen, um experimentell schwierig erhältliche Elektronenaffinitäten zu ermitteln. Aus experimentellen Daten des Sauerstoffs, der Erdalkalimetalle und ihrer Oxide (Strukturtyp, Gitterkonstanten, Bildungsenthalpie, Kompressibilitätskoeffizient usw.) soll die dem Prozeß $\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ entsprechende Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms bestimmt werden.
- 5.44. Aus geeigneten experimentellen Daten des Wasserstoffs, der Alkalimetalle und der Alkalimetallhydride ist die dem Prozeß $\text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-$ entsprechende Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms zu bestimmen (Abstoßungsexponent: 5).
- 5.45. Welche Zusammenhänge bestehen bei Ionenverbindungen zwischen der Gitterenthalpie und der Schmelztemperatur? Die Aussagen sollen durch Berechnung der Gitterenthalpie der im Fluorit-Typ kristallisierenden Erdalkalimetallfluoride CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 und durch Vergleich mit den Schmelzpunkten belegt werden (Abstoßungsexponent: 8).

5.4. Metallkristalle

Rund drei Viertel aller Elemente sind Metalle. In der Mehrzahl kristallisieren sie mit *hohen Koordinationszahlen* von 8 bis 12. Die Bindungsverhältnisse in Metallkristallen sind in erster Näherung durch die *Theorie des Elektronengases* zu beschreiben. In der quantenmechanischen Behandlung benutzt man das *Energiebändermodell der metallischen Bindung*. Es charakterisiert die Energie der Valenzelektronen durch delokalisierte Molekülorbitale, die über den ganzen Kristall ausgedehnt sind. Die Energiedifferenzen zwischen diesen sehr zahlreichen Molekülorbitalen sind außerordentlich klein, so daß sie sich zu Energiebändern zusammenschließen. Die metallische Bindung weist keine Vorzugsrichtung auf. Da gleiche Atome zusammentreten, ergeben sich *Strukturen vom Typ der dichtesten Kugelpackungen*. Eine derartige Struktur tritt bei 55 Metallen auf. Die *kubisch dichteste Kugelpackung* wird durch die *Kupfer-Struktur*, die *hexagonal dichteste Kugelpackung* durch

die *Magnesium-Struktur* repräsentiert. Die ebenfalls häufige *kubisch innenzentrierte Struktur* wird als *Wolfram-Typ* bezeichnet.

In den kubischen Strukturen sind die Koordinationspolyeder regulär, alle Atome haben den gleichen Abstand vom mittleren Atom; in den Kristallen vom Typ der hexagonal dichtesten Kugelpackung ist das mit guter Näherung der Fall. Der *halbe Atomabstand* wird als *Atomradius* definiert. Durch einen Vergleich an Metallen mit entsprechenden allotropen Modifikationen ist festzustellen, daß der Atomradius bei zwölfwacher Koordination rund 3 % größer ist als bei achtfacher Koordination. Die Ermittlung des Atomradius aus einer Kristallstruktur vom Typ der hexagonal dichtesten Kugelpackung setzt voraus, daß das Verhältnis $\frac{c}{a}$ der Gitterkonstanten annähernd gleich dem geometrischen Idealwert von 1,633 ist.

Beispiel 5.11: In Strukturen vom Typ der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit den Gitterkonstanten a und c der hexagonalen Elementarzelle mit nichtidealem Achsenverhältnis besteht folgende Koordination: Ein Atom hat sechs Nachbarn innerhalb der Kugelschicht senkrecht zur sechszähligen Symmetrieachse im Abstand $d = a$ und weitere sechs Nachbarn im Abstand

$$d' = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}.$$

Im Idealfall ist $d = d'$. Daraus errechnet man den Idealwert des Achsenverhältnisses zu

$$\frac{c}{a} = \frac{2}{3} \sqrt{6} = 1,633.$$

Magnesium hat die Gitterkonstanten $a = 320,2$ pm; $c = 519,9$ pm, das Achsenverhältnis ist also $\frac{c}{a} = 1,624$. Somit kann dem Magnesiumatom ein Radius von 160 pm zugeordnet werden.

Beispiel 5.12: In der kubisch innenzentrierten Struktur vom Wolfram-Typ berühren sich die Atome entlang der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle mit der Gitterkonstanten a . Die Länge der Diagonalen beträgt $a\sqrt{3}$, der Atomradius ist also $\frac{a}{4}\sqrt{3}$. Die Gitterkonstante des Wolframs beträgt 315,8 pm, daraus ergibt sich der Atomradius zu 137 pm.

Beispiel 5.13: Die Definition eines Atomradius wird schwierig, wenn die Elementstruktur deutlich verschiedene Atomabstände aufweist. So besitzt Indium eine Elementarzelle, die der einer kubisch dichtesten Kugelpackung ähnelt, im Vergleich zu dieser aber in Richtung einer Elementarzellenkante gedehnt ist, so daß die Struktur nur tetragonale Symmetrie hat. Die Gitterkonstanten sind $a = 458$ pm, $c = 493$ pm. In der Struktur bestehen die folgenden Koordinationsverhältnisse: Jedes Atom hat vier Nachbarn im Abstand $d = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ und acht weitere im Abstand $d' = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2}$. Der Fall, daß $d = d'$ ist, erfordert ein Achsenverhältnis von $\frac{c}{a} = 1$. Bei Indium beträgt dieses jedoch 1,076, so daß zwei um etwa 5 % verschiedene Atomabstände vorliegen: $d = 324$ pm, $d' = 336$ pm.

Aufgaben

5.46. Bei Elementen mit entsprechenden allotropen Modifikationen kann man den Einfluß der Koordinationszahl auf den Atomradius nachweisen. Titanium und Zirkonium bilden je eine Modifikation mit hexagonal dichtester Packung (Koordinationszahl 12) und eine ku-

bisch innenzentrierte Modifikation (Koordinationszahl 8). Die kristallographischen Daten sind:

	Titanium	Zirconium
Umwandlungspunkt	880 °C	840 °C
Kristallstruktur und Gitterkonstanten kurz unterhalb des Umwandlungspunktes	α -Ti hexagonal dichteste Kugelpackung $a = 295 \text{ pm}$ $c = 472 \text{ pm}$	β -Zr hexagonal dichteste Kugelpackung $a = 332 \text{ pm}$ $c = 515 \text{ pm}$
Kristallstruktur und Gitterkonstanten kurz oberhalb des Umwandlungspunktes	β -Ti kubisch innenzentriert $a = 332 \text{ pm}$	β -Zr kubisch innenzentriert $a = 361 \text{ pm}$

Für die zwei Modifikationen beider Elemente berechne man die Abstände zwischen benachbarten Atomen. Ferner soll der Dichteunterschied zwischen den Modifikationen ermittelt werden.

- 5.47. Für die mit kubisch innenzentriertem Gitter kristallisierenden Elemente Li, Na, K, V, Nb, Ta sind aus den Gitterkonstanten die Atomradien zu berechnen.

Li : $a = 351 \text{ pm}$ V : $a = 303 \text{ pm}$
 Na: $a = 430 \text{ pm}$ Nb: $a = 329 \text{ pm}$
 K : $a = 533 \text{ pm}$ Ta : $a = 330 \text{ pm}$

- 5.48. In der kubisch dichtesten Packung liegt die Koordinationszahl 12 vor. Welche Elemente besitzen diese Kristallstruktur? Man berechne ihre Atomradien aus den Gitterkonstanten!

- 5.49. Die Struktur von Calcium wandelt sich bei 450 °C aus der kubisch dichtesten Kugelpackung ($a = 556 \text{ pm}$) in die hexagonal dichteste Kugelpackung ($a = 398 \text{ pm}$; $c = 652 \text{ pm}$) um. Bei diesem Modifikationswechsel bleibt die Koordinationszahl 12 erhalten. Welchen Atomradius kann man dem Calcium in den beiden Modifikationen zuschreiben?

Weitere analoge Fälle von Allotropie sind:

α -Ce	kubisch dichteste Packung	$a = 514 \text{ pm}$	
β -Ce	hexagonal dichteste Packung	$a = 365 \text{ pm}$;	$c = 596 \text{ pm}$
α -La	kubisch dichteste Packung	$a = 530 \text{ pm}$	
β -La	hexagonal dichteste Packung	$a = 375 \text{ pm}$;	$c = 600 \text{ pm}$
β -Pr	kubisch dichteste Packung	$a = 515 \text{ pm}$	
α -Pr	hexagonal dichteste Packung	$a = 365 \text{ pm}$;	$c = 592 \text{ pm}$
α -Sr	kubisch dichteste Packung	$a = 608,5 \text{ pm}$	
β -Sr	hexagonal dichteste Packung	$a = 432 \text{ pm}$;	$c = 706 \text{ pm}$

- 5.50. Caesium-Metall geht unter einem Druck von $4,1 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ aus der kubisch innenzentrierten Modifikation CsI ($a = 613 \text{ pm}$) in die Modifikation CsII mit kubisch dichtester Kugelpackung über ($a = 598,4 \text{ pm}$). Unter Aufrechterhaltung der Struktur ändert sich die Gitterkonstante bei einem Druck von $4,25 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ sprunghaft auf $580,0 \text{ pm}$. Diese Form des Caesium-Metalls wird als CsIII bezeichnet. Man berechne die bei diesen Umwandlungen auftretenden Dichteänderungen des Metalls sowie die den einzelnen Formen entsprechenden Atomradien.

5.51. Die Kenntnis der Atomradien gestattet es, die kristallographischen Daten auch komplizierter allotroper Modifikationen anzugeben. Es ist eine Modifikation des metallischen Cobalts bekannt, deren Struktur als Kugelpackung mit der Schichtenfolge ABCAB/ABCAB/ABCAB/... beschrieben werden kann. Welche Gitterkonstanten hat die hexagonale Elementarzelle dieser Cobalt-Modifikation? Der Atomradius von Co ist 125 pm.

5.5. Kovalente Kristalle, Molekülkristalle und Kristalle mit komplexen Bindungsverhältnissen

In den Kristallmodifikationen vom *Diamant-Typ*, die von den Elementen *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Germanium* und *Zinn* gebildet werden, ist jedes Atom in *Tetraederkoordination* mit vier gleichen Atomen über räumlich *gerichtete, kovalente* Bindungen verbunden. Es besteht ein im ganzen Kristallbereich einheitliches Raumnetzwerk. Infolge der festen kovalenten Bindung sind die Kristalle sehr hart, hochschmelzend und nichtleitend bzw. halbleitend.

In *Molekülkristallen* dagegen liegen *valenzmäßig abgesättigte Einheiten* vor, die untereinander durch *van-der-Waalssche Bindungskräfte* zusammengehalten werden. Diese könnten sich aus drei Anteilen zusammensetzen:

1. *Orientierungskräfte* treten zwischen Molekülen mit permanenten Dipolmomenten bzw. zwischen diesen Ionen auf,
2. *Induktionskräfte* wirken zwischen einem Dipolmolekül und einem Molekül mit symmetrischer Ladungsverteilung,
3. *Dispersionskräfte* sind zwischen allen Molekülen wirksam.

Ferner können Moleküle mit —OH- bzw. —NH₂-Gruppen durch *Wasserstoffbrückenbindung* zwischenmolekulare Kräfte aufeinander ausüben.

Die Struktur der Molekülkristalle ist durch die Gestalt der Einzelmoleküle bestimmt. Diejenige Anordnung ist bevorzugt, die *räumlich möglichst dicht* ist und *möglichst viele zwischenmolekulare Wechselwirkungen* gestattet. Die Moleküle halten einen Abstand ein, der durch den *van-der-Waalsschen Radius der Atome* beschrieben werden kann. So betragen in organischen Substanzen die Abstände aneinandergrenzender Wasserstoffatome verschiedener Moleküle durchweg 200 bis 240 pm, somit ist den Wasserstoffatomen organischer Moleküle ein *van-der-Waalsscher Radius* von 100 bis 120 pm zuzuordnen.

Während die Bindungsverhältnisse in Ionenkristallen, Metallkristallen, kovalenten Kristallen und Molekülkristallen jeweils durch einen Grenztyp der chemischen Bindung zutreffend beschrieben werden können, gibt es eine Vielzahl von kristallinen Substanzen, in denen der Bindungscharakter als *Überlagerung der Grenztypen kovalente Bindung und Ionenbindung* erscheint. Diese Bindungsart kann man je nach dem Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtung als *kovalente Bindung mit ionogenen Anteilen* oder als *Ionenbindung mit kovalenten Anteilen* behandeln; in diesem Fall spricht man auch von *Ionenpolarisation*. Sie verändert die Ladungsverteilung der Ionen und verkürzt ihre Abstände.

Wenn in einem Kristall unterschiedlich starke Bindungskräfte nebeneinander wirken, entstehen *Schichtstrukturen* und *Kettenstrukturen* bzw. Kristalle mit *Komplexionen*. Eine sehr wichtige Stoffklasse, in der Schicht- und Kettenstrukturen vielfältigster Art auftreten, sind die Silicate.

Grundvoraussetzung für die Beschreibung komplexer Bindungsverhältnisse in einem Kristall ist stets die genaue Kenntnis der *Anordnung der Atomschwerpunkte*, aus denen die Koordinationen, Atomabstände und Valenzwinkel abgeleitet werden können. Die Ergebnisse werden durch Rönt-

genfeinstrukturanalyse sowie durch Neutronenbeugungsuntersuchungen erhalten. Diese Untersuchungen sind immer sehr aufwendig und oft auch langwierig. Ihre Resultate sind

- die Beschreibung der Elementarzelle durch Angabe des *Bravais*-Gittertyps und der Gitterkonstanten,
- eine vollständige Information über alle in der Struktur vorhandenen Symmetrieelemente,
- eine Liste mit den auf die Elementarzellenkanten bezogenen relativen Koordinaten der Gleichgewichtslage jedes einzelnen Atoms in der Elementarzelle.

Aus derartigen Angaben lassen sich alle geometrischen Daten der Kristallstruktur gewinnen.

Beispiel 5.14: Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Harnstoff ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) lautet:

Der Kristall besitzt eine tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 566,1$ pm. $c = 471,2$ pm. Sie enthält zwei Moleküle $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$.

Die Kohlenstoffatome haben die relativen Koordinaten $\left(0, \frac{1}{2}, z\right), \left(0, \frac{1}{2}, \bar{z}\right)$. z hat hier den Wert 0,3308.

Die Sauerstoffatome haben die Koordinaten $\left(0, \frac{1}{2}, z\right), \left(0, \frac{1}{2}, \bar{z}\right)$ mit $z = 0,5980$.

Die vier Stickstoffatome einer Elementarzelle liegen in

$\left(x, \frac{1}{2} + x, z\right), \left(\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z\right), \left(\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z}\right), \left(\frac{1}{2} - x, x, \bar{z}\right)$ mit $x = 0,1433$ und $z = 0,1847$.

Die Koordinaten der acht Wasserstoffatome werden durch die gleichen Formeln angegeben, die Werte von x und z sind für die ersten vier Wasserstoffatome $x = 0,243$, $z = 0,281$ und für die restlichen Wasserstoffatome $x = 0,142$, $z = 0,028$.

Anmerkung: Negative Koordinatenwerte wie \bar{z} führen auf eine Stelle in einer benachbarten Elementarzelle, die einem Punkt mit der Koordinate $(1 - z)$ äquivalent ist.

Somit erhält man die folgenden Zahlenwerte für die relativen Koordinaten:

Kohlenstoffatome

$$\text{C}(1) \left(0, \frac{1}{2}, z\right) = (0; 0,5000; 0,3308)$$

$$\text{C}(2) \left(0, \frac{1}{2}, \bar{z}\right) = (0; 0,5000; 0,6692)$$

Sauerstoffatome

$$\text{O}(1) \left(0, \frac{1}{2}, z\right) = (0; 0,5000; 0,5980)$$

$$\text{O}(2) \left(0, \frac{1}{2}, \bar{z}\right) = (0; 0,5000; 0,4020)$$

Stickstoffatome

$$\text{N}(1) \left(x, \frac{1}{2} + x, z\right) = (0,1433; 0,6433; 0,1847)$$

$$\text{N}(2) \left(\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z\right) = (0,8597; 0,3567; 0,1847)$$

$$N(3) \left(\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z} \right) = (0,6433; 0,8567; 0,8153)$$

$$N(4) \left(\frac{1}{2} - x, x, \bar{z} \right) = (0,3567; 0,1433; 0,8153)$$

Wasserstoffatome

$$H(1) \left(x, \frac{1}{2} + x, z \right) = (0,243; 0,743; 0,281)$$

$$H(2) \left(\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z \right) = (0,757; 0,257; 0,281)$$

$$H(3) \left(\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z} \right) = (0,743; 0,757; 0,719)$$

$$H(4) \left(\frac{1}{2} - x, x, \bar{z} \right) = (0,257; 0,243; 0,719)$$

$$H(5) \left(x, \frac{1}{2} + x, z \right) = (0,142; 0,642; 0,028)$$

$$H(6) \left(\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z \right) = (0,858; 0,358; 0,028)$$

$$H(7) \left(\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z} \right) = (0,642; 0,858; 0,972)$$

$$H(8) \left(\frac{1}{2} - x, x, \bar{z} \right) = (0,358; 0,142; 0,972)$$

Um die Koordinaten in pm-Einheiten zu erhalten, müssen die der a_1 - und a_2 -Achse entsprechenden relativen Koordinaten mit dem Wert der Gitterkonstanten $a = 566,1$, die auf die c -Achse bezogenen relativen Koordinaten mit $c = 471,2$ pm multipliziert werden. Daraus ergeben sich die folgenden, in pm gemessenen Koordinaten, die in einem kartesischen Koordinatensystem aufgetragen werden können:

	a_1 -Achse	a_2 -Achse	c -Achse
C(1)	0	283,1	155,9
C(2)	0	283,1	315,3
O(1)	0	283,1	281,8
O(2)	0	283,1	189,4
N(1)	81,1	364,2	87,0
N(2)	485,0	201,9	87,0
N(3)	364,2	485,0	84,2
N(4)	201,9	81,1	384,2
H(1)	137,6	420,6	132,4
H(2)	428,5	145,5	132,4
H(3)	413,3	428,5	338,8
H(4)	145,5	137,6	338,8
H(5)	80,4	363,4	13,2
H(6)	485,7	202,7	13,2
H(7)	363,4	485,7	458,0
H(8)	202,7	67,9	458,0

Aufgaben

- 5.52. Welche Elemente bilden Kristalle mit Diamant-Struktur? Bei welchen dieser Elemente gibt es weitere allotrope Modifikationen?
- 5.53. Welche Koordinaten haben die Kohlenstoffatome in der kubischen Elementarzelle des Diamanten?
- 5.54. Ein Diamantkristall ist parallel zu den Netzebenen (111) spaltbar. Wieviel Bindungen pro Elementarzelle müssen dabei gelöst werden? Wieviel Bindungen müßten bei einer Spaltung parallel zu einer (100)-Netzebene aufgebrochen werden?
- 5.55. In Tabelle A 19 sind die Gitterkonstanten für die diamantartigen Modifikationen der Elemente C, Si, Ge und Sn angegeben. Daraus sind die Atomradien dieser Elemente zu berechnen.
- 5.56. Das Ergebnis der folgenden Rechnung verdeutlicht die durch die räumlich gerichteten Bindungen bedingte geringe Raumerfüllung in der Diamantstruktur. Man stelle die Kohlenstoffatome der Diamantstruktur durch gleiche, sich berührende Kugeln dar und berechne die Packungsdichte der so gebildeten Kugelpackung.
- 5.57. Man stelle einen Strukturvorschlag für das kristallisierte SiS_2 auf. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die vier gerichteten Bindungen des Siliciumatoms zu den vier Ecken eines umschriebenen Tetraeders weisen. Schwefel betätigt zwei Bindungen, deren Richtungen einen Winkel von etwa 90° bilden. Vergleichen Sie das Ergebnis der Überlegungen mit der experimentell gefundenen Struktur, die sich aus der Röntgenstrukturanalyse ableiten läßt (\rightarrow Tab. A 20)! Dazu trägt man in eine Skizze der Elementarzelle die Lage jedes Atoms nach seinen Koordinaten ein.
- 5.58. In den Halogenverbindungen des zweiwertigen Pd, Pt und Cu liegt eine planquadratische Koordination der Metallatome durch Halogenatome vor. Stellen Sie Strukturvorschläge für PdCl_2 , PtCl_2 und CuCl_2 auf. Vergleichen Sie das Ergebnis mit der durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Struktur (\rightarrow Tab. A 20)!
- 5.59. In den nach den Resultaten der Feinstrukturuntersuchung (\rightarrow Tab. A 20) konstruierten Strukturbildern von PtCl_2 und CuBr_2 sind die Koordinationspolyeder der Metall- und der Halogenatome aufzusuchen. Die Metall-Halogen-Abstände sind zu berechnen.
- 5.60. Für die Metall-Sauerstoff-Verbindungen CrVO_4 , CaWO_4 und KReO_4 sind in Tabelle A 21 die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse angegeben. Danach stelle man ein anschauliches Bild der Struktur auf und untersuche, in welchen Verbindungen diskrete Komplexe auftreten.
- 5.61. Man ermittle die Geometrie des Komplexions aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse an $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (\rightarrow Tab. A 20)!
- 5.62. Welche Modifikationen des SiO_2 gibt es? Welche Kristallstruktur haben sie? Was ist Quarzglas?

C Eigenschaften und Reaktionen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen

6. Übungen zur Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis

Im Arbeitsbuch »Einführung in die Laboratoriumspraxis«, AB 0, sind die wichtigsten Labormethoden ausführlich beschrieben. Trotzdem erscheint es sinnvoll und notwendig, die für das chemische Praktikum zum vorliegenden Lehrabschnitt wesentlichen Methoden anhand entsprechender Versuche zu üben und die benötigten Geräte in ihrer Funktionsweise am Objekt kennenzulernen.

Informieren Sie sich bitte, bevor Sie mit dem Durcharbeiten der einzelnen Abschnitte beginnen, im Arbeitsbuch »Einführung in die Laboratoriumspraxis«, AB 0, eingehend über folgende Themen:

- Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz im chemischen Laboratorium (→ AB 0, Abschn. 1.),
- Chemikalien, Aufbewahrung, Entnahme, Vernichtung und Reinheit (→ AB 0, Abschn. 2.),
- Protokollführung und Versuchsauswertung (→ AB 0, Abschn. 4.).

Hierzu gehören ebenfalls die Formulierung einer Gleichung für jede durchgeführte Reaktion und die Beantwortung der im Text gestellten Fragen.

6.1. Temperaturmessung, Wärme- und Kälteerzeugung

6.1.1. Temperaturmessung

Die Messung mittlerer Temperaturen (etwa -10 bis $+350$ °C) erfolgt im Laboratorium vorwiegend mit dem Quecksilberthermometer. Für höhere Temperaturen (bis etwa 600 °C) werden sogenannte Stickstoffthermometer angewendet, bei denen das Quecksilber unter hohem N_2 -Druck (bis 10^7 Pa, Explosionsgefahr!) steht, während für sehr hohe Temperaturen Widerstandsthermometer und Thermoelemente dienen.

Zur Messung tieferer Temperaturen eignen sich sogenannte Kältethermometer (Füllung mit gefärbten organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol und Pentan).

6.1.2. Wärmequellen

Eine der wichtigsten Methoden zur Wärmeerzeugung besteht in der Verbrennung von Leuchtgas. Dazu dienen *Bunsenbrenner*, *Teclu-Brenner* und Gebläsebrenner.

- Wodurch unterscheiden sich diese drei Wärmequellen?
- Was ist Leuchtgas, und was hat man beim Umgang mit Leuchtgas zu beachten?

Informieren Sie sich über die Temperaturverteilung in der Flamme, über oxydierende und reduzierende Zonen, das »Durchschlagen« des Brenners und Maßnahmen zur Verhinderung bzw. Beseitigung dieser Erscheinung.

Versuch 6.1

- Erzeugen Sie am Brenner eine leuchtende und eine nichtleuchtende, gegliederte Flamme. Halten Sie in jede dieser Flammen kurz eine kalte Porzellanschale!
 - Was beobachten Sie nach Entfernen der Schale aus der Flamme?
- Drosseln Sie die Gaszufuhr bei voll geöffneter Luftzufuhr und beobachten Sie kurze Zeit (etwa 30 Sekunden) das oben erwähnte Verhalten einer durchgeschlagenen Flamme!
- Halten Sie die Mitte eines Streichholzes etwa 2 bis 3 Sekunden in den blauen Kegel der gegliederten Bunsenflamme!
 - An welchen Stellen ist das Streichholz angekohlt?
 - Welche Aussagen über die Temperatur innerhalb des Flammenkegels lassen sich dadurch machen?



- Messen Sie mit Hilfe eines Thermoelementes die Temperatur an den in der Skizze angegebenen Stellen (Punkte) der gegliederten Bunsenflamme, und tragen Sie die ermittelten Temperaturen in die Zeichnung ein. Bereiten Sie zu diesem Zweck aus den unten angegebenen Werten für die Temperaturen und den ihnen entsprechenden Thermospannungen des Pt-Rh/Pt-Thermoelementes eine Eichkurve vor (→ AB 0, Abschn. 8.2.3.).

t in °C	U_{th} in mV	t in °C	U_{th} in mV
100	0,6	1000	9,6
200	1,4	1100	10,7
300	2,3	1200	11,9
400	3,3	1300	13,1
500	4,2	1400	14,3
600	5,2	1500	15,5
700	6,3	1600	16,6
800	7,3		
900	8,4		

- e) Halten Sie mit einer Tiegelzange ein Stück Kupferblech an verschiedene Stellen der gegliederten Flamme und beobachten Sie die Oberfläche des Kupfers. Geben Sie anhand Ihrer Beobachtungen die Oxydations- und Reduktionszonen der Flammen an!
- Wieso findet gerade an diesen Stellen Oxydation bzw. Reduktion statt?

Informieren Sie sich über weitere häufig verwendete Heizquellen (→ AB 0, Abschn. 8.3.2.), wie z. B. *Bäder* (Wasser-, Öl-, Paraffin-, Metall-, Sandbad), *Strahler*, *Heizpilze* und *-platten*, *Trockenschrank*, *Muffelofen*! Oft hat man Flüssigkeiten zum Sieden zu erhitzen. Anhand der folgenden Operationen überzeuge man sich, daß unachtsames Erhitzen von Flüssigkeiten nicht gefahrlos ist.

Versuch 6.2

- In einem etwa 150 ml fassenden Erlenmeyerkolben werden etwa 40 ml Wasser auf einem Asbestdrahtnetz bis zum Sieden erhitzt. Die Flamme wird entfernt; sobald keine Dampfblasen mehr entstehen, gibt man einige poröse Tonscherben oder einen Siedestab in die Flüssigkeit. Das Wasser wird aufsieden und meist überschäumen.
- Ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Reagenzglas (Ø 15 bis 20 mm) wird in eine Flamme gehalten (Abzug!). Die Flüssigkeit schießt bei beginnendem Sieden explosionsartig aus dem Glas heraus. Man wiederhole den Versuch in einem Halbmikroreagenzglas mit 2 ml Wasser!
- Ein Reagenzglas (Ø 15 bis 20 mm) wird mit 2 bis 3 ml Wasser gefüllt und unter vorsichtigem Schütteln über kleiner Flamme erhitzt. Man übe so lange, bis man ruhiges Sieden erreicht.
- Ein Halbmikroreagenzglas wird mit 2 ml Wasser gefüllt und im siedenden Wasserbad erhitzt.

6.1.3. Kältemischungen

Um die Zersetzung temperaturempfindlicher Substanzen zu vermeiden bzw. eine Kondensation oder Kristallisation zu erreichen, ist man häufig gezwungen, Stoffe zu kühlen. Wenn Umspülen des Reaktionsgefäßes mit Leitungs- oder Eiswasser nicht ausreicht, benutzt man dazu Kältemischungen, in extremen Fällen verflüssigte Gase, wie z. B. Luft oder Stickstoff.

Versuch 6.3

Stellen Sie folgende Kältemischungen her, messen und protokollieren Sie deren Temperaturen:

- Eis/Wasser,
- Eis/Kochsalz (30 Masse-% NaCl in der Mischung),
- Eis/ $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (60 Masse-% $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in der Mischung),
- Demonstrationsversuch durch den Assistenten: Eintragen von zerkleinertem Trockeneis (= festes CO_2) in Aceton oder Methanol in einem *Dewar*-Gefäß.

(Zu Abschn. 6.1. → AB 0, Abschn. 8.)

6.2. Glasbearbeitung

Glas ist der bedeutendste und am häufigsten verwendete Werkstoff für Laborgeräte. Aus diesem Grunde gehören Kenntnisse über die wichtigsten Laborglassorten (wie z. B. Thüringer Glas, Jenauer Geräteglas 20, Rasotherm-, Supremax- oder klares Quarzglas) sowie gewisse Fertigkeiten in der Glasbearbeitung zum Rüstzeug eines jeden Chemikers.

- Informieren Sie sich über die wichtigsten Glassorten und deren Eigenschaften!
- Welche Möglichkeiten der Verbindung verschiedener Glasteile gibt es?
- Wie reinigt man Glasgefäße?

Im folgenden Versuch sind die einfachsten Grundtechniken der Glasbearbeitung kurz beschrieben. Nach der Demonstration und praktischen Unterweisung durch den Assistenten sollten die einzelnen Elemente geübt und die erworbenen Fertigkeiten nachgewiesen werden.

Versuch 6.4

a) Trennen von Glasrohren und -stäben

Ein nicht zu weites Glasrohr (\varnothing 3 bis 6 mm) oder ein Glasstab wird an der gewünschten Stelle mit einer Glasfeile bzw. einem Glasmesser auf etwa einem Drittel des Umfangs angeritzt. Anschließend nimmt man das Rohr nach Umwickeln mit einem Tuch so in die Hände, daß die Daumen gegenüber der Kerbstelle anliegen, und bricht etwas »ziehend« unter geringem Druck die beiden Teile auseinander. Da alle abgeschnittenen Glasgegenstände scharfkantig sind (Verletzungsgefahr, Beschädigung der Schläuche), müssen die Enden unter ständigem Drehen in der Flamme rund geschmolzen und allmählich abgekühlt werden.

b) Biegen eines Glasrohres (→ AB 0, Abschn. 3.1.3.)

c) Ausziehen einer Spitze (→ AB 0, Abschn. 3.1.3.)

d) Zuschmelzen eines Glasrohres

Man erhitzt ein Glasrohr nahe dem Ende und zieht eine Spitze aus, die man abschneidet und zuschmilzt. Anschließend wird das geschlossene Ende wieder erwärmt und jeweils außerhalb der Flamme zu der gewünschten abgerundeten Form aufgeblasen.

e) Bohren von Gummistopfen – Einführung eines Glasrohres

Zum Verschließen von Reagenzgläsern, Kolben und Flaschen verwendet man Gummistopfen, die u. a. zum Hindurchführen von Gasableitungsrohren durchbohrt werden müssen. Hierzu verwendet man Korkbohrer, deren Weite etwas enger als das hindurchzuführende Rohr gewählt wird, und Glycerol als Schmiermittel. Nachdem die Bohrung mit Glycerol gleitfähig gemacht ist, umwickelt man das Glasrohr mit einem Tuch, faßt es dicht über dem Stopfen an (Verletzungsgefahr durch abbrechende Rohre!) und schiebt es mit leichten Drehbewegungen in die Bohrung.

Üben Sie die beschriebenen Grundtechniken und weisen Sie Ihre erworbenen Fertigkeiten nach, indem Sie dem Assistenten folgende selbstgefertigte Gegenstände vorlegen:

- getrenntes und rundgeschmolzenes Glasrohr bzw. Glasstab,
- Winkelrohr (90° und 60°),
- Glasrohr mit ausgezogener Spitze bzw. Siedekapillare,
- halbseitig geschlossenes Glasrohr.

(Zu Abschn. 6.2. → AB 0, Abschn. 3.1.)

6.3. Trennung von Stoffgemischen

Es sollen einige wichtige Methoden der Stofftrennung und -reinigung sowie die dazu verwendeten Geräte anhand ausgewählter Beispiele erprobt werden.

Für die experimentelle Durchführung werden meist nur kurze Hinweise gegeben, ausführliche In-

formationen erhalten Sie in der zitierten Literatur bzw. von Ihrem Assistenten (zu Abschn. 6.3. → AB 0, Abschn. 12.).

6.3.1. Filtrieren, Absaugen, Zentrifugieren

Diese Methoden dienen der Trennung fest-flüssiger Systeme. Durch Erzeugung eines Vakuums unterhalb der Filtrationsflächen (*Absaugen*) oder eines Überdruckes oberhalb derselben (*Druckfiltration*) lassen sich Filtrationen wesentlich beschleunigen. Bei sich langsam absetzenden Niederschlägen erhöht man die Sedimentationsgeschwindigkeit durch Einwirken einer Zentrifugalkraft (*Zentrifugieren*). Informieren Sie sich über folgende Arbeitsgeräte und Operationen:

- Falten und Einlegen von Filtern, Faltenfilter;
- Analysenrichter, Heißwassertrichter;
- Filter für quantitative Arbeiten (Porenweite, Aschegehalt);
- Dekantieren, Auswaschen;
- *Büchner*-Trichter, Glas- und Porzellanfritten;
- Saugflasche, *Wittscher* Topf, Wasserstrahlpumpe;
- Zentrifuge, Zentrifugengläser, Zentrifugenwaage.

Versuch 6.5 Fällung und Filtration von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

In einem 250-ml-Becherglas werden 3 ml einer etwa 3%igen FeCl_3 -Lösung mit 100 ml destilliertem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit verdünntem Ammoniak versetzt (Fällungsmittel am Glasstab herabfließen lassen!). Wenn auf weiteren Zusatz von Ammoniak nichts mehr ausfällt, erhitzt man nochmals zum Sieden und läßt absitzen. Die noch warme Flüssigkeit wird durch ein Filter dekantiert. Man wirbelt den Niederschlag mit heißem destilliertem Wasser auf, läßt absitzen, dekantiert erneut und spült schließlich den gesamten Niederschlag auf das Filter. Man wäscht nun so lange, bis eine mit HNO_3 angesäuerte Probe des Waschwassers beim Versetzen mit AgNO_3 keine Trübung von AgCl mehr zeigt.

- Formulieren Sie die Gleichung für die Fällungsreaktion!
- Welches Filter wählen Sie für den vorstehenden Versuch?
- Warum wird in der Hitze gefällt?
- Was beobachten Sie, wenn die Fällung in der Kälte durchgeführt wird?
- Welcher Stoff entsteht beim Glühen des Filtrerrückstandes?

Versuch 6.6 Filtrieren und Zentrifugieren von BaSO_4

10 ml einer 3%igen BaCl_2 -Lösung werden mit 5 ml verd. H_2SO_4 versetzt. Die entstandene Suspension von BaSO_4 teilt man in drei Teile und führt folgende Operationen durch:

- a) Filtration durch ein gewöhnliches Filter,
- b) Filtration durch ein hartes Filter,
- c) Trennung durch Zentrifugieren.

(Um eine gleichmäßige Belastung der Zentrifuge zu erreichen, sind die Gläser vor dem Einsetzen durch Wägung gegeneinander auszutariieren!)

- Welches Verfahren eignet sich am besten?
- Vergleichen Sie den Niederschlag mit dem im Versuch 6.5 erhaltenen!

Versuch 6.7 Waschen von Niederschlägen

Beim Zentrifugieren und Filtrieren schließt der Rückstand stets ein geringes Restvolumen der Lösung ein. Dadurch wird eine quantitative Trennung bei einmaliger Anwendung des Verfahrens nicht erreicht, d. h., es ist nötig, den Niederschlag zu waschen.

In zwei Zentrifugengläschen werden aus je 10 Tropfen einer 1%igen BaCl_2 -Lösung und verd. H_2SO_4 (Überschuß) BaSO_4 -Niederschläge erzeugt. Nach Abzentrifugieren wäscht man, indem der Rückstand mit Hilfe eines Glasstabes gut aufgewirbelt wird:

- a) Glas I: 1 × mit 2 ml H_2O ,
- b) Glas II: 2 × mit je 1 ml H_2O .

Das Waschwasser wird verworfen. Danach wäscht man in jedem Glas erneut mit je 1 ml H_2O und prüft das Waschwasser jeweils mit BaCl_2 -Lösung auf den Gehalt an SO_4^{2-} -Ionen.

- Berechnen Sie, um wieviel wirksamer der Waschprozeß im Glas II gegenüber dem im Glas I ist, wenn das dem BaSO_4 nach Abtrennung der Flüssigkeit noch anhaftende Restvolumen 0,01 ml bzw. 0,1 ml beträgt.

(Zu Abschn. 6.3.1. → AB 0, Abschn. 12.2.)

6.3.2. Trocknen

Unter Trocknen versteht man allgemein die Entfernung von anhaftenden, gelösten oder von Gasen mitgeführten Lösungsmitteln. Im engeren Sinne wird darunter meist die Abtrennung von Wasser verstanden.

Informieren Sie sich in der angegebenen Literatur über Methoden zur Trocknung von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen!

Folgende Geräte sollten Ihnen bekannt sein:

Waschflasche, Trockenturm, Exsikkator, Trockenpistole.

Versuch 6.8

Schütteln Sie in einem Reagenzglas einige Milliliter Brombenzen mit wenigen Tropfen Wasser, bis eine trübe Emulsion entsteht, die sich durch einfaches Stehenlassen nicht wieder beseitigen läßt. Geben Sie nun etwas gekörntes, wasserfreies CaCl_2 hinzu.

- Was beobachten Sie nach dem Umschütteln?

Versuch 6.9 Bestimmung der Trocknungskapazität von Kieselgel (Silicagel)

(Gruppenversuch)

In einer Porzellanschale (Durchmesser etwa 12 cm) werden auf einer technischen Waage 100 g rosafarbenes Kieselgel abgewogen. Anschließend trocknet man eine Stunde bei 150 °C im Trockenschrank, rührt gut um und läßt weitere 2 Stunden bei der gleichen Temperatur im Trockenschrank stehen. Nach dem Abkühlen wägt man das getrocknete Kieselgel erneut.

- Wieviel Prozent seines Eigengewichtes hat das Kieselgel Wasser adsorbiert?
- Welche Farbe besitzt das Kieselgel nach dem Trocknen? Erklären Sie den Farbwechsel!

Versuch 6.10 Trocknung organischer Lösungsmittel mit Natrium (Gruppenversuch)

Durch den Assistenten ist die Verwendung von Natriumdraht zur Trocknung organischer Lösungsmittel (z. B. Ether, Tetrahydrofuran, Benzen) zu demonstrieren und zu erläutern.

- Wie reinigt man die Natriumpresse nach dem Gebrauch?

Beantworten Sie folgende Fragen:

- Worauf beruht die Trockenwirkung folgender Trockenmittel (Reaktionsgleichungen!):
Na, Silicagel, CaO, CaC₂, P₄O₁₀, SOCl₂?
- Warum lassen sich nicht alle Feststoffe einfach durch Erwärmen auf 100 °C (Verdampfen des anhaftenden Wassers) trocknen?
- Warum ist die Trocknung fester Substanzen im Vakuum wirksamer als bei Normaldruck?
- Warum können folgende Stoffe A nicht mit den aufgeführten Trockenmitteln B getrocknet werden?

A	B
NH ₃	H ₂ SO ₄ , P ₄ O ₁₀ , CaCl ₂
HI, H ₂ S	H ₂ SO ₄
CCl ₄	Na

Zur Trocknung von Gasen verwendet man häufig mehrere Trockenmittel, die hintereinander angeordnet werden. In welcher Reihenfolge würden Sie folgende Trockenmittel zur Trocknung von Stickstoff benutzen (→ AB 0, Abschn. 12.1.1.): H₂SO₄, CaCl₂, Mg(ClO₄)₂, Silicagel, P₄O₁₀?

Versuch 6.11 Trocknung von Gasen (Gruppenversuch)

Häufig sind Gase aus Stahlflaschen zu entnehmen und vor ihrer Verwendung zu trocknen. Informieren Sie sich über den Umgang mit Druckgasflaschen und die Wirkungsweise von Kegel- und Druckminderventilen (→ AB 0, Abschn. 1.6.).

Besonderes Augenmerk ist auf die Bedienung der Ventile zu richten. Bei Druckminderventilen verfährt man folgendermaßen:

1. Bombenventil öffnen (Druckanzeige am Hochdruckmanometer),
2. Durch Hineindreuen der Stellschraube das Membranventil öffnen (Druckanzeige am Niederdruckmanometer),
3. Öffnen des Absperrventils (Feinventil) und Einstellen eines langsamen Gasstromes.

Erst jetzt darf die Apparatur mit der Stahlflasche verbunden werden.

Das Abstellen des Gasstromes nimmt man wie folgt vor:

1. Schließen des Absperrventils, Lösen der Schlauchverbindung zur Apparatur,
2. Schließen des Hauptventils,
3. Ablassen des Überdrucks am Hochdruckmanometer durch Öffnen des Absperrventils, bis beide Manometer in Nullstellung sind,
4. Schließen des Absperrventils,
5. Herausdrehen der Stellschraube am Membranventil.

Keinesfalls darf das Hauptventil geöffnet werden, wenn sich diese Schraube nicht in Ausgangsstellung befindet.

Ähnlich verfährt man bei der Benutzung einfacher Kegelventile. Überlegen Sie sich die einzelnen Arbeitsgänge, und prägen Sie sich diese ein!

Aus einer Stahlflasche zu entnehmender Stickstoff soll getrocknet werden. Hierzu eignet sich die im Bild 6.1 angegebene Versuchsanordnung.

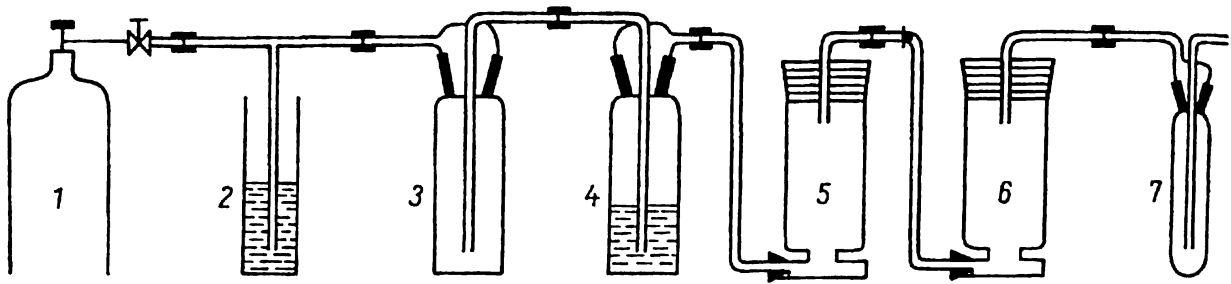


Bild 6.1. Versuchsanordnung zum Trocknen von Gasen

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1 Stahlflasche mit Druckminderventil | 5 Trockenturm mit Molsieb |
| 2 Überdrucksicherung | 6 Trockenturm mit P_4O_{10} auf Trägermaterial |
| 3 Sicherheitswaschflasche | 7 Kühlfalle |
| 4 Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 | |

Durch die Überdrucksicherung mit einer der jeweiligen Aufgabenstellung angepaßten Sperrflüssigkeit (H_2O , CCl_4 , Hg u. a.) kann das Gas bei Überschreiten eines bestimmten Druckes aus der Apparatur entweichen.

- Wie läßt sich dieser Maximaldruck einstellen?

Die Sicherheitswaschflasche wirkt als Puffergefäß, falls Flüssigkeiten – in diesem Falle H_2SO_4 – beim Unterbrechen des Gasstromes zurücksteigen.

- Wie muß man Sicherheitswaschflaschen anordnen, damit sie ihre Aufgabe erfüllen?

Die Waschflaschen werden maximal bis zur Hälfte gefüllt und die Aufsätze mit Federn gesichert.

Durchführung:

Nach Aufbau der Versuchsanordnung durch 2 bis 3 Studenten wird wie folgt verfahren:

- Leiten Sie etwa 15 Minuten lang einen mäßigen Gasstrom durch eine Kühlfalle, die mit Alkohol/Trockeneis gekühlt wird. Beobachten Sie nach Entfernen des Kühlbades und Abtrocknen der Kühlfalle das Innere derselben.
- Wiederholen Sie den Versuchsteil a) unter Zwischenschaltung des Trockensystems.

(Zu Abschn. 6.3.2. → AB 0, Abschn. 12.1.)

6.3.3. Kristallisation

Eine äußerst wichtige Methode zur Reinigung fester Stoffe ist das Umkristallisieren. Meist handelt es sich darum, den Hauptbestandteil einer Mischung von den Verunreinigungen zu befreien. Dabei wird meist wie folgt verfahren:

Man wählt ein Lösungsmittel, in dem die Löslichkeit des Hauptbestandteils mit steigender Temperatur stark zunimmt und in dem die Verunreinigungen möglichst gut löslich sind. Aus einer mit dem Hauptbestandteil heiß gesättigten Lösung wird dieser beim Erkalten auskristallisiert, die Verunreinigungen jedoch nicht oder nur in geringem Maße. Gegebenenfalls muß der Vorgang mehrfach wiederholt werden. Man kann aber auch ein Lösungsmittel verwenden, in dem die Verunreinigungen auf Grund ihrer geringen Löslichkeit gar nicht erst in Lösung gehen bzw. zuerst auskristallisieren. Das Umkristallisieren besteht für den erstgenannten Fall aus folgenden Teilschritten:

Herstellen einer gesättigten Lösung, Filtrieren, Abscheidung (Kristallisation) sowie Isolierung der gereinigten Substanz (→ Abschn. 6.3.1. und AB 0, Abschn. 12.4.1.)

Versuch 6.12 Umkristallisieren

Ein durch Mischkristallbildung mit KMnO_4 rot gefärbtes KClO_4 soll durch Umkristallisieren gereinigt werden. Etwa ein Gramm des Salzes wird in der *eben ausreichenden* Menge kochendem Wasser gelöst und gegebenenfalls von ungelösten Resten durch einen vorgewärmten Trichter rasch abfiltriert oder dekantiert. Nach dem Abkühlen – zur Beschleunigung der Kristallisation sollte mit Eiswasser gekühlt werden – filtriert man das auskristallisierte Salz ab und vergleicht seine Farbe mit der der Ausgangssubstanz. Das Verfahren wird wiederholt, bis farbloses KClO_4 vorliegt.

Versuch 6.13 Übersättigung einer Lösung

In drei sauberen Reagenzgläsern werden je 10 g Natriumacetat in 4 ml Wasser durch Aufkochen gelöst, wobei auch auf die Auflösung der Kriställchen, die im oberen Teil des Reagenzglases haften, geachtet werden muß. Anschließend läßt man die Reagenzgläser im Reagenzglasgestell erschütterungsfrei erkalten.

Im ersten Reagenzglas löst man die Kristallisation durch Einwerfen eines kleinen Natriumacetatkristalles aus (Reagenzglas während der Kristallisation in der Hand behalten!), im zweiten durch Reiben der Wand mit einem Glasstab, während im dritten, welches zur Kontrolle dient, die Kristallisation ausbleiben muß.

Versuch 6.14 Darstellung von Kaliumnitrat – reziprokes Salzpaar (Gruppenversuch)

Aus einer wäßrigen Lösung von Salzen wird beim Überschreiten der Sättigung immer das am wenigsten lösliche Salz auskristallisieren. Löst man zwei Salze, die weder ein gemeinsames Kation noch Anion haben (ein sogenanntes *reziprokes Salzpaar*), z. B. NaNO_3 und KCl , so können aus den vier Ionenarten Na^+ , K^+ , NO_3^- und Cl^- die Salze NaNO_3 , NaCl , KNO_3 und KCl gebildet werden. Welche Salzpaare auskristallisieren, hängt von den Löslichkeitsverhältnissen ab.

Salz	Löslichkeit in g/100 g H_2O bei t in $^\circ\text{C}$					
	0	20	40	60	80	100
NaCl	36	36	36	37	38	39
NaNO_3	71	88	105	125	148	176
KCl	28	34	40	46	51	56
KNO_3	13	31	64	110	169	245

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle führen zum folgenden Schluß: Bei 100°C ist NaCl die am schwersten lösliche Verbindung, bei 0°C dagegen KNO_3 . Beim Eindampfen der Lösung (oder wie im folgenden Versuch beim Lösen in einer unzureichenden Menge Wasser) bildet also in der Hitze vorwiegend NaCl den Bodenkörper, beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösung auf 0°C wird dagegen KNO_3 ausfallen. Beide Salzbildungen führen also dazu, daß das Gleichgewicht $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ weitgehend auf der rechten Seite liegt.

Aus NaNO_3 und KCl ist KNO_3 in möglichst großer Ausbeute und hoher Reinheit darzustellen.

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser 200 ml	NaNO ₃
Thermometer	KCl
Trichter mit kurzem, weitem Rohr	AgNO ₃ -Lösung
Filtriergestell, Reagenzglas	
Dreifuß, Drahtnetz, Brenner	

Durchführung:

68 g NaNO₃ und 46 g KCl werden mit 50 ml H₂O vermischt, unter Rühren mit einem Thermometer auf 100 °C erhitzt und etwa 5 Minuten bei dieser Temperatur (kein heftiges Kochen!) belassen. Die *heiße* Lösung wird *schnell* filtriert, das Filtrat in einem Eis/Kochsalz-Kältebad abgekühlt und nach einigem Stehen abfiltriert. Anschließend trocknet man den Filtrerrückstand an der Luft und wägt ihn aus. Prüfen Sie das Produkt mit AgNO₃ auf die Anwesenheit von Chlorid! Fällt der Test positiv aus, so kristallisieren Sie das Rohprodukt aus einer minimalen Wassermenge bei 100 °C um und führen wiederum Wägung und Reinheitstest durch.

Auswertung:

1. Stellen Sie für die vier Salze die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur in einem Diagramm dar!
2. Berechnen Sie die prozentuale Ausbeute
 - 2.1. an Rohprodukt, bezogen auf das eingesetzte KCl,
 - 2.2. an reinem Produkt, bezogen auf das eingesetzte KCl,
 - 2.3. an reinem Produkt, bezogen auf das Rohprodukt!
3. Welche der vier angeführten Salze lassen sich auf die übliche Art nicht oder nur schlecht umkristallisieren (Begründung)?

(Zu Abschn. 6.3.3. → AB 0, Abschn. 12.4.)

6.3.4. Sublimation

Unter Sublimation versteht man den Vorgang, daß der Dampfdruck eines festen Stoffes den äußeren Druck noch unterhalb seines Schmelzpunktes überschreitet, so daß unter Auslassung der *flüssigen* ein direkter Übergang in die *dampförmige* Phase erfolgt. In erweitertem Sinne umfaßt die Sublimation auch jene ziemlich häufigen Fälle, bei denen die Substanz zwar während ihrer Verdampfung im flüssigen Zustand vorliegt, aber beim Abkühlen aus der Gasphase unmittelbar in fester Form abgeschieden wird. Die Sublimation ermöglicht ohne weiteres die Trennung einer flüchtigen Substanz von nichtflüchtigen Stoffen. Die Trennung eines Gemisches verschieden flüchtiger Stoffe mittels Sublimation (*fraktionierte Sublimation*) ist ebenfalls möglich, für eine gute Trennwirkung müssen aber ziemlich große Dampfdruckunterschiede vorliegen.

Versuch 6.15

- a) Etwas festes Naphthalen erhitzt man vorsichtig in einem Reagenzglas, so daß es sich zwar verflüchtigt, aber noch innerhalb des Reagenzglases wieder kondensiert.
- b) In eine Abdampfschale bringt man einige Körnchen Iod, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt mit kleiner Flamme, bis tiefviolette Ioddämpfe auftreten. Mit verkleinerter Flamme wird die Sublimation fortgesetzt, bis sich alles Iod an dem Uhrglas angesetzt hat.
Die Sublimation ist unter einem Abzug auszuführen!

- c) In eine Abdampfschale wird eine kleine Menge NH_4Cl gegeben und ein passender Trichter, dessen Rohr lose mit Filterpapier verschlossen wird, in die Schale eingesetzt. Durch vorsichtiges Erwärmen wird die Substanz in den Trichterkegel sublimiert.
- Warum handelt es sich im Versuch c) nur scheinbar um eine Sublimation?
 - Bei zu starkem Erhitzen handelt es sich bei Versuch b) nicht um eine echte Sublimation in dem eingangs definierten Sinne.
Begründen Sie diese Feststellung! (Informieren Sie sich über den Schmelz- und Siedepunkt von I_2 !)

(Zu Abschn. 6.3.4. → AB 0, Abschn. 12.6.)

6.3.5. Destillation

Die Destillation ist eine häufig angewendete Methode zur Stofftrennung und Reinigung. Hierbei wird eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch verdampft und der Dampf anschließend kondensiert. Auf diese Weise lassen sich Gemische flüchtiger Stoffe mit verschiedenen Siedepunkten trennen.

In einem Flüssigkeitsgemisch besitzt jede Komponente einen ganz bestimmten Dampfdruck, den sogenannten *Partialdruck*, der bei idealem Verhalten ihrem Molenbruch in der Mischung proportional ist. Der Dampfdruck über der Mischung ist gleich der Summe der Partialdrücke der Bestandteile. Der Siedepunkt des Gemisches wird also von dessen qualitativer und quantitativer Zusammensetzung abhängen. Gleiches gilt für die Zusammensetzung des Destillats. War in der Ausgangsmischung eine gegenüber den anderen wesentlich leichter flüchtige Komponente enthalten, so wird diese entsprechend ihrem hohen Partialdruck mengenmäßig in dem abdestillierenden Dampfgemisch stark überwiegen. Liegen die Siedepunkte der einzelnen Komponenten weit genug auseinander und bilden diese keine *Azeotrope* (→ Versuch 6.18), erreicht man die Trennung schon durch *einfache Destillation*. Als Faustregel gilt, daß für eine vollständige Trennung bei einfacher Destillation die Siedepunktdifferenz nicht weniger als $80\text{ }^\circ\text{C}$ betragen sollte. Bei enger beieinander siedenden Komponenten bedient man sich der *fraktionierten Destillation (Rektifikation)* (→ Versuch 6.17). Zur Trennung hochsiedender und temperaturempfindlicher Substanzen verwendet man die *Vakuumdestillation* in einem Druckbereich von etwa 1 Pa bis $2 \cdot 10^3\text{ Pa}$.

Versuch 6.16 Einfache Destillation unter Normaldruck (→ AB 0, Abschn. 12.5.1.)

Variante 1: Destillation von Wasser

In einer Destillationsapparatur (→ AB 0, Bild 12.14) sollen aus etwa 150 ml einer verdünnten Salzlösung (z. B. NaCl -, BaCl_2 -, NiSO_4 -, CuSO_4 -Lösung) etwa 100 ml Wasser abdestilliert und auf Reinheit geprüft werden.

Variante 2: Destillation eines Zwei- bzw. Dreikomponentengemisches

Der Versuch wird von zwei Studenten gemeinsam durchgeführt (Durchführung, Auswertung vgl. Versuch 6.17). In einer Destillationsapparatur, wie sie im Bild 6.2 angegeben ist, ohne die *Vigreux-Kolonne* (4), soll eines der folgenden Gemische destilliert werden:

1. 25 ml Aceton, 35 ml Toluol;
2. 25 ml Chloroform, 25 ml Dioxan;
3. 25 ml Ether, 25 ml Chloroform, 25 ml Dioxan.

Geben Sie die Siedepunkte, Formeln und Molmassen der von Ihnen destillierten Verbindungen an; zeichnen Sie ein Volumen-Temperatur- (v - T -) Diagramm!

- Informieren Sie sich im AB 0, Abschn. 12.5.1.2., über die Durchführung einer Vakuumdestillation!
- Bis zu welcher Siedetemperatur kann man bei Destillationen mit fließendem Wasser bzw. mit stehendem Wasser kühlen?
- Wie kühlt man bei höheren Siedetemperaturen?
- Wie kann man den Siedepunkt einer Flüssigkeit erhöhen, wie erniedrigen?

Versuch 6.17 Fraktionierte Destillation eines Zweikomponentengemisches

Es ist eines der unten aufgeführten Gemische (bzw. ein vom Assistenten genanntes Gemisch) zu destillieren. Geben Sie Siedepunkte, Formeln und Molmassen der von Ihnen destillierten Verbindungen an, und zeichnen Sie ein Volumen-Temperatur- (v - T -) Diagramm!

Geräte und Chemikalien:

- | | |
|------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 Bunsenbrenner | Asbestschnur |
| 1 Dreifuß | Paraffinöl |
| 1 Eisenschale (Paraffinölbad) | Wasserschlauch |
| 2 Stative mit Klemme und Muffe | Siedesteine |
| 1 Destillationsapparatur mit Vorstoß (NS 14.5) | Ramsayfett |
| 1 Schliffstopfen (NS 14.5) | 1 Meßzylinder 100 ml (NS 14.5) |
| 1 Thermometer (NS 14.5) bis etwa 150 °C | 1 Meßzylinder 100 ml |
| 1 Rundkolben 100 ml bzw. 150 ml (NS 14.5) | 1 kleiner Trichter |
| 1 Vigreux- (Dornen-) Kolonne (NS 14.5) | |

Destillationsgemische:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Dioxan/Chloroform | 4. Benzen/ <i>n</i> -Butanol |
| 2. Aceton/Toluol | 5. Methanol/Wasser |
| 3. <i>n</i> -Heptan/Cyclohexan | 6. <i>n</i> -Hexan/Methylcyclohexan |

Von jeder Komponente werden 35 ml eingesetzt.

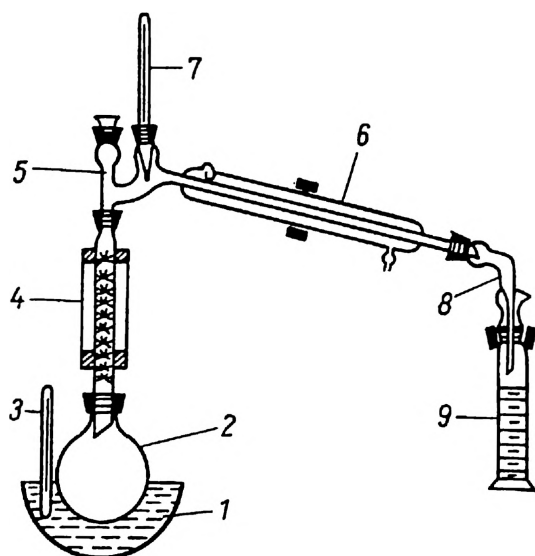


Bild 6.2. Apparatur für fraktionierte Destillation bei Normaldruck

- 1 Paraffinölbad
- 2 Destillationskolben
- 3 Thermometer zur Kontrolle der Badtemperatur
- 4 Vigreux-Kolonne
- 5 Destillationsaufsatz mit angeschmolzenem Liebig-Kühler
- 6 Liebig-Kühler
- 7 Schliffthermometer
- 8 Vakuumvorstoß
- 9 Meßzylinder mit 14.5 NS als Vorlage

Nach Bild 6.2 wird eine Destillationsapparatur standsicher und spannungsfrei aufgebaut, wobei der Destillierkolben mit einer Klammer und der Kühler mit einer Kühlerklemme am Stativ zu befestigen sind. Als Vorlage dient ein 100-ml-Meßzylinder mit Schliff. Die Schliffe der Apparatur sind gut zu fetten. Mittels eines kleinen Trichters werden je 35 ml der einzelnen Komponenten in den Kolben gegeben und Siedesteinchen zugefügt. Zur Konstanthaltung des Temperaturgefälles wird der Destillationsaufsatz bis zum Thermometer mit Asbestschnur umwickelt. Nach dem Anstellen des Kühlwassers (Gegenstromprinzip) erhitzt man das Ölbad langsam mit kleiner Flamme, notiert die Siedetemperatur bei Destillationsbeginn und liest dann jeweils in Abständen von 3 ml Volumenzunahme (in dem als Vorlage dienenden Meßzylinder gemessen) die Temperatur erneut ab.

Es ist darauf zu achten, daß die Destillationsgeschwindigkeit nicht zu groß ist (etwa 2 Tropfen in der Sekunde) und konstant gehalten wird. Die zusammengehörenden Temperatur- und Volumenwerte sind in einer Tabelle zusammenzustellen. Man erhitzt, bis noch etwa 5 ml Flüssigkeit im Kolben verblieben sind.

Auswertung:

Aus den erhaltenen Meßwerten ist auf Millimeterpapier (Format A 4) eine graphische Darstellung anzufertigen. Deuten Sie die erhaltene Siedekurve!

Versuch 6.18 Azeotrope Destillation

Eine destillative Trennung zweier Stoffe mit unterschiedlichen Siedepunkten ist möglich, wenn die Zusammensetzung der Dampfphase von der der flüssigen Phase abweicht, d. h., wenn die leichter flüchtige Komponente im Dampf gegenüber der Flüssigkeit angereichert ist.

Nun gibt es aber in der Praxis viele Stoffpaare (auch ternäre Mischungen), die bei einem bestimmten Mischungsverhältnis *gleiche* Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzungen haben. Ein derartiges *azeotropes Gemisch* läßt sich also durch Destillation nicht in seine Komponenten trennen, es verhält sich hierbei wie ein reiner Stoff und besitzt einen konstanten Siedepunkt.

Liegt der Siedepunkt des Azeotrops über den Siedepunkten der reinen Komponenten, hat man ein *Azeotrop mit Siedepunktmaximum* vor sich. Im Falle eines Siedepunktes unterhalb der Siedepunkte der reinen Komponenten spricht man von einem *Azeotrop mit Siedepunktminimum*.

Die Existenz einer azeotropen Mischung verhindert grundsätzlich eine vollständige Trennung der Komponenten durch Destillation. Man kann nur eine Zerlegung in das Azeotrop und die Komponente, welche hinsichtlich der azeotropen Zusammensetzung im Überschuß vorliegt, erreichen. Für die Trennwirkung gelten dabei etwa die gleichen Bedingungen wie für eine normale Destillation. Bei Azeotropen mit Siedepunktmaximum wird stets zunächst die überschüssige Komponente und zum Schluß das Azeotrop, bei Azeotropen mit Siedepunktminimum stets zuerst das Azeotrop und dann die überschüssige Komponente übergehen.

Die Zusammensetzung der Azeotrope ist vom Druck abhängig, d. h., azeotrope Gemische stellen keine definierten chemischen Verbindungen dar.

Bekannte Azeotrope sind 95%iges wäßriges Ethanol (Sdp. 78,15 °C = Siedepunktminimum) und »konstantsiedende Salzsäure« (Sdp. 108,6 °C = Siedepunktmaximum).

Variante 1: Azeotrope Destillation von Salzsäure

Geräte und Chemikalien:

1 vollständige Destillationsapparatur	konz. HCl
Destillierkolben 250 ml	1 N NaOH
2 Vorlagen (100 ml Meßzylinder 14,5 NS)	Indikator
1 Pipette 10 ml	Asbestschnur

- 1 Bürette 25 ml
- 2 Weithalslerlenmeyer 250 ml
- 2 Meßkolben 100 ml

Durchführung:

Man stellt zunächst 150 ml 10%ige HCl her, destilliert diese langsam und erfaßt dabei tabellarisch die T - v -Wertepaare. Wenn sich die Destillationstemperatur nicht mehr ändert, läßt man noch etwa 30 ml übergehen und fängt dann weitere 20 ml Destillat gesondert auf. Je 10 ml aus der Vorlage und von der Restlösung im Destillierkolben werden auf 100 ml aufgefüllt und 10-ml-Proben dieser Lösung mit 1 N NaOH titriert.

Auswertung:

1. Stellen Sie für die Destillation ein v - T -Diagramm auf!
2. Ermitteln Sie die Zusammensetzung des HCl-H₂O-Azeotrops in Gewichtsprozenten! Berechnen Sie dazu aus Ihren Titrationsergebnissen
 - a) die Zusammensetzung des Destillats,
 - b) die Zusammensetzung der Restlösung.

Variante 2: Destillation eines CH₃OH/CCl₄-Gemisches

Geräte und Chemikalien:

- | | |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1 vollständige Destillationsapparatur
(Destillierkolben 250 ml) | CH ₃ OH |
| 1 Meßzylinder 100 ml mit 14.5 NS | CCl ₄ |
| 1 Meßzylinder 10 ml mit 14.5 NS | |
| 1 Stopfen NS 14.5 | |

Durchführung:

Ein Gemisch aus 12,5 ml CH₃OH und 58 ml CCl₄ wird langsam destilliert (Ölbad, Destillationsaufsatz mit Asbestschnur umwickeln). Während der gesamten Destillation wird die Siedetemperatur nach jeweils 4 ml Destillatzunahme abgelesen und notiert. Die ersten 5 ml Destillat werden in einem 10-ml-Meßzylinder, der Rest in einem 100-ml-Meßzylinder aufgefangen. Insgesamt werden etwa 65 ml überdestilliert.

Zu der ersten 5-ml-Fraktion (Volumen genau ablesen) gibt man etwa 5 ml Wasser, schüttelt vorsichtig um, wartet, bis sich die Phasen getrennt haben, und notiert das Volumen des CCl₄.

Auswertung:

1. Stellen Sie für die Destillation ein v - T -Diagramm auf, entnehmen Sie ihm die Siedetemperatur des azeotropen Gemisches!
2. Geben Sie an, ob es sich um ein Azeotrop mit Siedepunktmaximum oder -minimum handelt!
3. Geben Sie die Zusammensetzung in Gewichtsprozent
 - a) der Ausgangsmischung,
 - b) des Azeotrops
 an!

$$D_{\text{CH}_3\text{OH}}: 0,79 \text{ g cm}^{-3}, \quad D_{\text{CCl}_4}: 1,59 \text{ g cm}^{-3}.$$

Variante 3: Azeotrope Destillation eines Toluol-Wasser-Gemisches

Mit diesem Versuch soll eine wichtige Anwendung der azeotropen Destillation in der Laborpraxis vorgestellt werden. Man kann sich die Azeotropbildung zunutze machen, um einen Stoff aus einem Gemisch »herauszuschleppen«, wie das z. B. bei der *azeotropen Trocknung* erfolgt.

Geräte und Chemikalien:

Wie in Variante 2

100 ml Toluol

Durchführung:

Ein Gemisch aus 100 ml Toluol und 10 ml Wasser wird langsam destilliert (Ölbad, Destillationsaufsatz mit Asbestschnur umwickelt). Während der gesamten Destillation wird die Siedetemperatur nach jeweils 4 ml Destillatzunahme abgelesen und notiert. Die ersten 10 ml Destillat werden in einem 10-ml-Meßzylinder, der Rest in einem 100-ml-Meßzylinder aufgefangen.

Insgesamt werden etwa 100 ml überdestilliert.

Auswertung:

Wie in Variante 2

($D_{\text{Toluol}} = 0,86 \text{ g cm}^{-3}$).

- Woran erkennen Sie, daß der Destillationsrückstand im Kolben wasserfrei ist?

(Zu Abschn. 6.3.5. → AB 0, Abschn. 12.5.)

6.3.6. Chromatographie

Unter *Chromatographie* versteht man eine Methode der Stofftrennung, die auf der unterschiedlichen Wanderung der Komponenten eines Substanzgemisches zwischen einer mobilen, meist gleichförmig strömenden, und einer stationären Phase beruht.

Den verschiedenen chromatographischen Verfahren liegt entweder die Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen (*Verteilungschromatographie*) oder die reversible Bindung der wandernden Substanzen durch Adsorption an der festen Phase (*Adsorptionsschromatographie*) zugrunde. Vielfach kommt es auch zu einer Überlagerung beider Effekte.

Mit Hilfe der Chromatographie lassen sich oft auch solche Stoffgemische schonend trennen, die mit anderen chemischen oder physikalischen Methoden nur außerordentlich schwierig oder überhaupt nicht trennbar sind.

Verteilungschromatographie

Bei der *Verteilungschromatographie* verwendet man eine an ein Trägermaterial gebundene Flüssigkeit, z. B. Wasser, als *stationäre Phase*. Über diese wandert das Laufmittel, die sogenannte *mobile Phase*, ein mit Wasser nur begrenzt mischbares organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, und führt die zu trennenden Substanzen mit.

Im folgenden soll das bekannteste verteilungschromatographische Verfahren, die *Papierchromatographie* (abgekürzt PC) (→ AB 0, Abschn. 12.7.3.), näher erläutert und geübt werden. Hierbei verwendet man als Trägermaterial präpariertes Filterpapier, d. h. Cellulose. Da Papier hydrophil ist, enthält es bei normaler Luftfeuchtigkeit etwa 7 % seines Gewichtes fest adsorbiertes Wasser, das selbst bei 100 °C nicht vollständig abgegeben wird. Dieses Wasser bildet bei der Papierchromatographie die stationäre Phase. Da die Wassermenge im ganzen aber gering ist, können durch Papierchromatographie nur kleine Substanzmengen (0,01 bis 0,1 mg) getrennt werden. Andernfalls reicht die Wassermenge zur Einstellung der Verteilungsgleichgewichte nicht aus, und es kommt zu einer ungenügenden Trennung.

Im allgemeinen verfährt man bei der Durchführung papierchromatographischer Trennungen wie folgt:

Auf Filterpapier für papierchromatographische Zwecke (Streifen, Rundfilter) wird auf eine markierte Stelle (*Startpunkt*) mit Hilfe einer Kapillare oder einer Mikropipette eine geringe Menge der etwa 1%igen Probelösung aufgetragen. Den entstehenden Fleck läßt man eintrocknen und

bringt das Papier zur Entwicklung des Chromatogramms in ein geschlossenes Gefäß. Würde man das Chromatogramm in offenen Gefäßen entwickeln, so käme es zu einer laufenden Veränderung der mobilen Phase, die meist aus einem Lösungsmittelgemisch besteht. Zur Entwicklung wird das Papier in die mobile Phase (*Laufmittel*, *Fließmittel*) getaucht. Durch die Kapillarkräfte des Papiers verteilt sich die mobile Phase über das Papier. Die wichtigsten Entwicklungsmethoden für Papierchromatogramme sind:

- a) *Aufsteigende Papierchromatographie*: Man benutzt Papierstreifen oder -bogen, auf denen die Substanzlösung in einer bestimmten Entfernung vom unteren Ende aufgebracht wird. Das Chromatogramm hängt oder steht in einem Gefäß und taucht mit dem unteren Ende in die mobile Phase ein, welche auf Grund der Kapillarkräfte entgegen der Schwerkraft im Papier aufsteigt.
- b) *Absteigende Papierchromatographie*: Hier wird das zu trennende Substanzgemisch in einem gewissen Abstand vom oberen Ende des Papierstreifens oder -bogens aufgetragen und die mobile Phase am oberen Ende zugeführt, sie läuft mit der Schwerkraft durch das Papier.
- c) *Rundfilterchromatographie*: Die zu trennenden Substanzen werden auf einem kleinen Kreis um den Mittelpunkt aufgetragen, die Zuführung des Laufmittels erfolgt im Mittelpunkt des Chromatogramms.

Hat die mobile Phase eine genügend große Strecke auf dem Papier zurückgelegt, so wird die Entwicklung des Chromatogramms beendet. Es wird dann aus dem Gefäß herausgenommen und getrocknet. Vorher ist aber unbedingt einzuzeichnen, wie weit die mobile Phase auf dem Papier gelangt ist (Einzeichnen der Laufmittelfront). Bei stark farbigen Substanzen (z. B. Farbstoffen) ist das Ergebnis der Trennung sofort zu sehen, manche Stoffe lassen sich auch durch ihre Fluoreszenz im UV-Licht erkennen. In allen übrigen Fällen müssen die getrennten Substanzen durch Besprühen mit einem geeigneten Reagens sichtbar gemacht werden. Zur Identifizierung der getrennten Substanzen dient der R_F -Wert (»ratio of fronts«, Retentionsfaktor). Dieser ist wie folgt definiert:

$$R_F = \frac{\text{Entfernung des Substanzflecks vom Startpunkt}}{\text{Entfernung der Laufmittelfront vom Startpunkt}}$$

Der R_F -Wert einer Substanz ist unter konstanten Versuchsbedingungen (gleiches Papier, konstante Laufmittelzusammensetzung, konstante Temperatur) ein relativ konstanter Wert (aber keine physikalische Konstante!).

Die folgenden Versuche (6.19 bis 6.21) stellen Beispiele für mögliche Trennoperationen mit Hilfe der Papierchromatographie dar.

Versuch 6.19 **Papierchromatographische Trennung von Textilfarbstoffen durch Rundfilterchromatographie**

Geräte und Chemikalien:

1 Petrischale (Ø 11 cm)	Fließpapier
1 flache Schale (Ø 5 cm)	Quantitative Rundfilter
1 Meßzylinder 100 ml	z. B. No. 390, Ø 12,5 cm
1 Flüssigkeitsflasche 250 ml	(VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag)
1 Schmelzpunktröhrchen	n-Butanol
1 Schere	Eisessig
1 Bleistift (kein Kopierstift oder Kugelschreiber)	2%ige wäßrige bzw. alkoholische Lösung
1 Lineal	von 2 bis 4 Metallkomplex-azofarbstoffen

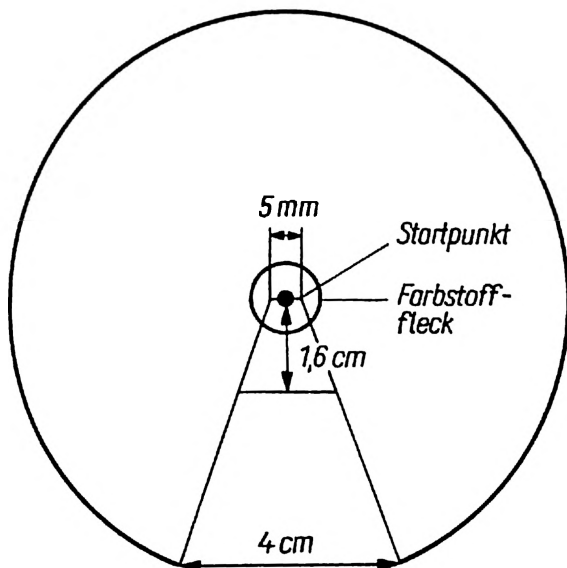


Bild 6.3. Rundfilterchromatographie

Durchführung:

Zunächst wird das Rundfilter zur Chromatographie vorbereitet. Dabei sind alle Operationen auf einem *sauberen* Bogen Fließpapier durchzuführen. Der untere Teil der Petrischale wird auf das Rundfilter gelegt und mit Bleistift umrandet, den überstehenden Rand schneidet man ab. Dann wird mit Bleistift der Mittelpunkt des Rundfilters markiert (Startpunkt) und mittels des Schmelzpunktröhrchens so viel Farbstofflösung am Startpunkt aufgebracht, daß ein Fleck mit einem Durchmesser von 1,0 bis 1,5 cm entsteht. Das Rundfilter bleibt dann etwa 10 Minuten zum Trocknen an der Luft liegen. In der Zwischenzeit bereitet man das Laufmittel. Dieses hat folgende Zusammensetzung: 50 ml n-Butanol werden mit 25 ml Eisessig und 25 ml Wasser gut gemischt. Das Laufmittel füllt man in die kleine Schale und stellt diese in die Mitte der Petrischale. Wenn der aufgetragene Fleck der Farbstofflösung eingetrocknet ist, schneidet man entsprechend Bild 6.3 das Rundfilter ein und biegt den eingeschnittenen Teil senkrecht nach unten ab. Anschließend wird das Rundfilter zur Entwicklung auf den Rand des unteren Teils der Petrischale gelegt. Der eingeschnittene Teil taucht dabei in das Fließmittel und dient als Zuführung der mobilen Phase. Darauf verschließt man sofort die Petrischale mit dem Deckel. Während der Entwicklung des Chromatogramms soll die Trennung in Abständen von 15 Minuten beobachtet und beschrieben werden. Hat sich das Laufmittel dem Rand des Rundfilters bis auf etwa 1 bis 2 cm genähert (Dauer etwa 2 Stunden), so ist die Entwicklung zu beenden. Das Rundfilter wird aus der Petrischale genommen und nach Einzeichnen der Laufmittelfront an der Luft getrocknet. Anschließend bestimmt man die R_F -Werte der einzelnen Komponenten durch Ausmessen der Abstände Startpunkt-Laufmittelfront und Startpunkt-Mittelpunkt der Farbzone.

Versuch 6.20 Untersuchung von Füllhalter-, Faserschreiber- und Kugelschreibertinte durch aufsteigende Papierchromatographie

Geräte und Chemikalien:

1 Glaszylinder zur PC	Bogen Fließpapier
1 Meßzylinder 100 ml	Chromatographiepapier, z. B. FN 11 (10 × 23 cm)
1 Scheidetrichter 250 ml	n-Butanol
1 Schmelzpunktröhrchen	Methylenchlorid
1 Schere, Büroklammern	Eisessig
1 Bleistift, 1 Lineal	Füllhalter, Faserschreiber und Kugelschreiber
1 Faltenfilter	mit verschiedenen Tinten

Durchführung:

Zunächst wird das Chromatogramm vorbereitet. Auf den Bogen Chromatographiepapier zeichnet man im Abstand von 2 cm vom unteren Rand mit Bleistift eine Linie. Auf dieser Linie befinden sich die Startpunkte in einem Abstand von etwa 2 cm zueinander. Der erste und der letzte Startpunkt sollen dabei etwa 5 cm vom Rand des Papiers entfernt sein. Man kann so etwa 7 bis 8 Startpunkte auf dem Papier unterbringen. Die Tinte kann nun direkt aus dem Füllhalter oder Faserschreiber durch Aufsetzen der Spitze auf die Startpunkte aufgetragen werden. Die Tintenflecke sollen einen Durchmesser von etwa 0,5 cm haben. Von der Kugelschreibertinte muß man sich eine Lösung in Methylenchlorid bereiten. Dazu wird mittels eines Drahtes eine geringe Menge der Schreibpaste aus der Kugelschreibermine entnommen und in wenig Methylenchlorid gelöst. Von dieser Lösung bringt man ebenfalls eine geringe Menge mit Hilfe eines Schmelzpunktröhrchens auf den Startpunkt auf. Danach wird das Chromatogramm an der Luft getrocknet (etwa 10 Minuten). In der Zwischenzeit bereitet man das Laufmittel: 80 ml n-Butanol, 20 ml Eisessig und 100 ml Wasser werden in einem Scheidetrichter 2 Minuten geschüttelt. Nach Trennung der Phasen läßt man die untere Schicht ab und filtriert die obere Schicht durch ein trockenes Faltenfilter. Diese Lösung wird etwa 0,5 cm hoch in eine auf dem Boden des Entwicklungsgefäßes stehende Petrischale gefüllt. Wenn die Tintenflecke eingetrocknet sind, biegt man das Chromatogramm zu einer Rolle zusammen und befestigt die Enden mittels Büroklammern. Diese Rolle wird zur Entwicklung in die Petrischale mit Fließmittel gestellt, und das Gefäß wird sofort verschlossen. Die Entwicklung dauert 2 bis 4 Stunden. Während dieser Zeit ist die Trennung in Abständen von 30 Minuten zu beobachten und zu beschreiben. Wenn sich das Fließmittel dem oberen Rand des Chromatogramms genähert hat, ist die Entwicklung zu beenden. Das Chromatogramm wird dann aus dem Gefäß genommen und nach Einzeichnen der Laufmittelfront an der Luft getrocknet. Anschließend werden in der bereits beschriebenen Weise die R_F -Werte bestimmt.

Versuch 6.21 Trennung der Übergangsmetallionen Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Zn durch aufsteigende Papierchromatographie

Geräte und Chemikalien:

1 Glaszylinder zur PC	Bogen Fließpapier
1 Meßzylinder 100 ml	4 cm breite Streifen, z. B. Filtrak »Chromatographiepapier« FN 14
1 Schmelzpunktröhrchen bzw.	Eisessig
1 Mikropipette	Pyridin
4 Zerstäuber	konz. HCl, konz. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1 Schere, 1 Bleistift	Ethanol
1 Lineal	Rubeanwasserstoff, Alizarin Diphenylcarbaid 1%ige wäßrige Lösung der Chloride

Durchführung:

Es werden zunächst 3 bis 5 μl einer wäßrigen Probelösung 25 mm vom Ende des Streifens auf einem markierten Startpunkt aufgetragen. Während des Trocknens bereitet man das Fließmittel, indem 80 ml Eisessig, 6 ml Pyridin und 20 ml konz. HCl zusammengegeben und gut gemischt werden. Anschließend hängt man den Streifen zum Entwickeln auf (etwa 12 bis 16 Stunden) und arbeitet die Chromatogramme am nächsten Praktikumstag wie folgt auf:

Trocknen: 30 Minuten an der Luft vortrocknen und dann 10 Minuten im Trockenschrank bei 70 bis 80 °C aufbewahren.

Detektion: Mit einer 0,5%igen Lösung von Rubeanwasserstoff in Ethanol besprühen und nach kurzem Trocknen mit konz. Ammoniaklösung nachsprühen. Eisen erscheint als grauer Fleck (wenig empfindlich), Cobalt wird braun, Nickel blau. Nach abermaligem Trocknen wird mit einer 1%igen Lösung von Diphenylcarbazid in Ethanol und dann erneut mit konz. Ammoniaklösung besprüht. Eisen erscheint violett, Mangan und Zink rotviolett. Nach erneutem kurzem Trocknen wird der untere Teil des Chromatogramms mit einer gesättigten Lösung von Alizarin in Ethanol und dann nochmals mit konz. Ammoniaklösung besprüht. Chromium reagiert mit Alizarin unter Ausbildung einer rotvioletten Färbung. Diese Reaktion ist jedoch wenig empfindlich. Größere Mengen Chromium lassen sich ebenfalls am Auftreten einer graugrünen Farbe nach Besprühen mit konz. Ammoniaklösung erkennen. Die Färbungen mit Diphenylcarbazid verblassen sehr rasch. Es ist deshalb empfehlenswert, diese Flecken nach einiger Zeit auf dem noch nassen Chromatogramm mit Bleistift vorsichtig zu umranden.

Berechnen Sie die R_F -Werte der getrennten Ionen, und ermitteln Sie mit Hilfe untenstehender Tabelle, welche Ionen in der Probelösung enthalten waren!

Ion	R_F -Wert	Farbe
Cr^{3+}	0,22 bis 0,26	rotviolett (graugrün)
Ni^{2+}	0,35 bis 0,39	blau
Mn^{2+}	0,56 bis 0,58	rotviolett
Co^{2+}	0,69 bis 0,71	braun
Zn^{2+}	0,79 bis 0,82	rotviolett
Fe^{3+}	0,92 bis 0,95	violett

Adsorptionschromatographie

Bei der *Adsorptionschromatographie* wird die unterschiedlich starke Adsorption verschiedener Substanzen an einem Adsorbens ausgenutzt.

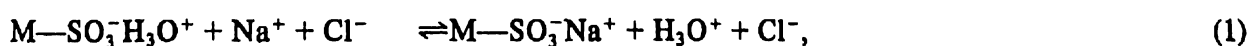
Informieren Sie sich über die *Säulenchromatographie* (\rightarrow AB 0, Abschn. 12.7.1.) und die *Dünnschichtchromatographie* (\rightarrow AB 0, Abschn. 12.7.2.), da hier auf beide nicht näher eingegangen wird!

Einen Sonderfall der Adsorptionschromatographie stellt der *Ionenaustausch* dar.

Ionenaustauscher sind Feststoffe, bei denen an einem makromolekularen Gerüst (Matrix) polare Gruppen, bestehend aus Fest- und Gegenionen, fixiert sind.

Während die Festionen an der Matrix fest verankert sind, können die Gegenionen z. B. in wässriger Lösung reversibel ausgetauscht werden.

Die u. a. für analytische Zwecke verwendeten synthetischen Ionenaustauscher sind Kunstharze, die je nach ihrem Aufbau als *Kationen-* (1) oder *Anionenaustauscher* (2) fungieren:



(M = Kunstharzmatrix)



Ionenaustauscher eignen sich u. a. sehr gut, um Härtebildner im Wasser (Ca^{2+} -, Mg^{2+} -Ionen) oder in der qualitativen Analyse störende Ionen aus der Analysenlösung zu entfernen.

Versuch 6.22 Entfernung von Ca^{2+} -Ionen mit Hilfe eines Kationenaustauschers

Vorbereitung der Ionenaustauschersäule:

In ein Ionenaustauscherrohr (Bild 6.4) stopft man eine etwa 1 cm hohe Schicht Glaswolle und füllt das Rohr bis zum Überlauf mit destilliertem Wasser. Anschließend wird der vorher in einem Becherglas 24 Stunden gequollene Kationenaustauscher (z. B. Wofatit KPS) langsam so eingefüllt, daß die Harzschrift etwa 1 cm unterhalb der Ausflußöffnung der Kapillare endet und zwischen den Harzkörnern keine Luftblasen vorhanden sind. Schließlich läßt man 50 ml 2 N Salzsäure über den Ionenaustauscher fließen und wäscht mit destilliertem Wasser so lange, bis die abtropfende Flüssigkeit gegen Universalindikatorpapier schwach sauer bzw. neutral reagiert.

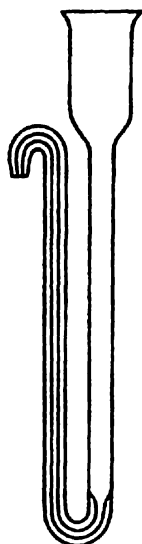


Bild 6.4. Ionenaustauscherrohr

Der Kationenaustauscher ist damit einsatzbereit, und es empfiehlt sich, diesen bei Nichtbenutzung mit einem Gummistopfen zu verschließen.

- Warum soll das Ionenaustauscherharz im Rohr etwa 1 cm unterhalb der Ausflußöffnung enden?
- Warum empfiehlt es sich, den einsatzbereiten Austauscher bei Nichtgebrauch zu verschließen?

Durchführung:

Die Ca^{2+} -Ionen einer 1 %igen CaSO_4 - bzw. CaHCO_3 -Lösung sollen mit Hilfe des vorbehandelten Kationenaustauschers entfernt werden. Hierzu läßt man 10 bis 20 ml der Probelösung langsam durch die Säule fließen und prüft mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (\rightarrow Versuch 7.32) auf Ca^{2+} -Ionen. Anschließend wird die Austauschersäule mit 10 bis 20 ml 2 N HCl behandelt, wobei Calcium eluiert und gleichzeitig der Ionenaustauscher regeneriert wird.

Im ammoniakalisch gestellten Eluat kann man mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ Ca^{2+} -Ionen nachweisen. Der Kationenaustauscher wird wie vorher beschrieben mit destilliertem Wasser gewaschen und ist wieder einsatzbereit.

- Beschreiben Sie die während des Ionenaustausches abgelaufenen Vorgänge!

(Zu Abschn. 6.3.6. \rightarrow AB 0, Abschn. 12.7.)

6.4. Charakterisierung reiner Stoffe

Unter einem reinen Stoff versteht man ein System, das physikalisch und chemisch einheitlich reagiert. Als Reinheitskriterien dienen vorwiegend physikalische Größen. Die wichtigsten sind der Schmelzpunkt (Schmp.), der Siedepunkt (Sdp.) und der Brechungsindex (n).¹⁾ Sie lassen sich im Laboratorium einfach bestimmen. (Zu 6.4. → AB 0, Abschn. 13.)

6.4.1. Schmelzpunkt

Feste kristalline Stoffe gehen beim Erwärmen bei einer bestimmten Temperatur in den flüssigen Zustand über. Diese Temperatur, bei der die feste Substanz mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht steht, wird *Schmelzpunkt* genannt. Beim Abkühlen geht die Schmelze bei einer Temperatur, die Erstarrungstemperatur genannt wird und denselben Wert wie der Schmelzpunkt besitzt, in den festen Zustand über. Reine Substanzen haben einen scharfen Schmelzpunkt, jedoch beobachtet man bei den üblichen einfachen Bestimmungsmethoden allgemein Schmelzintervalle bis zu einem Grad. Verunreinigungen erniedrigen in der Regel den Schmelzpunkt. Diese Depression kann bisweilen sehr beträchtlich sein.

Versuch 6.23 Bestimmung von Schmelzpunkten

Informieren Sie sich im AB 0 über das Arbeiten mit dem Schmelzpunktsapparat nach *Thiele*! Der Apparat kann mit konz. H_2SO_4 , Paraffin- oder Silikonöl gefüllt sein.

Tragen Sie beim Arbeiten einer mit H_2SO_4 gefüllten Apparatur unbedingt eine Schutzbrille!

Verschiedene Vorteile bietet die Schmelzpunktbestimmung mit einem Heiztischmikroskop nach *Kofler* oder *Boëtius*, z. B. geringerer Substanzverbrauch, exakte Beobachtung aller Veränderungen der Substanz (Wasserabspaltung, Sublimation, Zersetzungsprozesse usw.).

Variante 1: Schmelzpunktbestimmung nach Thiele

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt einer oder mehrerer Substanzen in einseitig zugeschmolzenen Kapillarröhren mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach *Thiele*! Vergleichen Sie die von Ihnen ermittelten Werte mit den entsprechenden Literaturdaten!

Variante 2: Schmelzpunktbestimmung mit einem Mikroheiztisch nach Boëtius (→ AB 0, Abschn. 13.1.)

Geräte und Chemikalien:

1 kompletter Mikroheiztisch »Boëtius«

(Zubehör: Thermometersatz 0 bis 270° und 70 bis 260 °C, Objektträger, Deckgläser, 1 Satz Übungssubstanzen)

1 Mikroskop zum Heiztisch

1 Mikrospatel

1 Becherglas mit Alkohol zum Reinigen der Objektträger und Deckgläser

Durchführung:

Etwa 0,01 bis 0,1 mg einer Substanz werden mit dem Mikrospatel auf einen Objektträger gebracht, mit einem Deckgläschen bedeckt und die Kristalle durch leichten Druck mit dem Zeigefinger verrieben, so daß ein dichtes Aufliegen des Deckgläschens auf dem Objektträger gewährlei-

1) In jüngster Zeit werden in der chemischen Fachliteratur die Begriffe Siedetemperatur und Schmelztemperatur verwendet, aber auch die Bezeichnungen Siedepunkt und Schmelzpunkt sind nach wie vor üblich.

stet ist. Bestimmen Sie davon den Schmelzpunkt auf dem genannten Mikroheiztisch! (→ AB 0, Abschn. 13.1.)

- Wie verändert sich der Schmelzpunkt einer Substanz durch Verunreinigungen?
- Wozu dient die Mischschmelzpunktmethode?

6.4.2. Siedepunkt

Der Dampfdruck jeder Flüssigkeit wächst mit steigender Temperatur. Die Temperatur, bei der er gerade den Außendruck erreicht, nennt man den Siedepunkt der Flüssigkeit (Abkürzung Sdp.). Den Siedepunkt einer Substanz bei einem Außendruck von $1,01325 \cdot 10^5$ Pa nennt man ihren normalen Siedepunkt. (Zu 6.4.2. → AB 0, Abschn. 13.2.)

- Beschreiben Sie qualitativ die Druckabhängigkeit des Siedepunktes!

Versuch 6.24 Bestimmung des Siedepunktes nach einer Mikromethode

Für die Mikrosiedepunktbestimmung haben sich u. a. folgende zwei Verfahren bewährt:

Während sich die Methode nach *Emich* besonders für Verbindungen mit Siedepunkten bis etwa 150 °C eignet, liefert für höher siedende Flüssigkeiten (Sdp. > 120 °C) das Verfahren von *Siwoloboff* gute Resultate.

Beide Methoden sind im AB 0, Abschn. 13.2., ausführlich beschrieben.

Bestimmen Sie den Siedepunkt einer Substanz mit Hilfe einer dieser beiden Mikromethoden, und vergleichen Sie Ihr Resultat mit dem entsprechenden Literaturwert!

Es empfiehlt sich, in beiden Fällen eine vorherige Eichung mit Wasser vorzunehmen.

6.4.3. Brechungsindex

Der Brechungsindex ist definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit in Luft zu der im betreffenden Medium. Seine Bestimmung erfolgt für Flüssigkeiten am zweckmäßigsten mit dem *Abbe*-Refraktometer. Der Brechungsindex ist jedoch keine Stoffkonstante, da er von der Temperatur und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes abhängt.

Versuch 6.25 Bestimmung von Brechungsindizes

Die Brechungsindizes von organischen Flüssigkeiten sind bei 20 °C und 25 °C zu bestimmen. Die Proben erhalten Sie von Ihrem Assistenten.

Beim Vergleich mit den Literaturwerten ist stets darauf zu achten, daß gleiche Meßbedingungen vorliegen!

- Was bedeutet das Symbol n_D^{20} ?

6.5. Massen- und Volumenmessung

6.5.1. Massenmessung

Die Wägung dient der Massebestimmung eines Körpers. Im chemischen Laboratorium stehen dafür im Prinzip zwei Arten von Waagen zur Verfügung (→ AB 0, Abschn. 6.):

Präzisionswaagen (Genauigkeit $\pm 0,1$ g) dienen zur Wägung größerer Substanzmengen (bis etwa

500 g) mit einer Genauigkeit, die für präparative Arbeiten völlig ausreichend ist. *Analysenwaagen* (Genauigkeit $\pm 0,0001$ g) werden vorwiegend für analytische Arbeiten verwendet und auch als *Feinwaagen* bezeichnet. Sie sind meist in separaten Wägeräumen aufgestellt.

Die Handhabung und Pflege der Analysenwaage werden vom Assistenten demonstriert und erläutert, bei ihrer Benutzung sind größte Sauberkeit und Sorgfalt erforderlich.

Informieren Sie sich über wichtige Bauprinzipien von Analysenwaagen und über die theoretischen Grundlagen in der oben angegebenen Literatur. Die folgenden beiden Versuche dienen vor allem dazu, den Umgang mit der Analysenwaage zu üben.

Versuch 6.26 Glühen bis zur Massekonstanz

Zwei kleine, vorher gereinigte und getrocknete Porzellantiegel werden auf dem Bunsenbrenner oder Muffelofen 15 Minuten lang geglüht. Zum Abkühlen stellt man die Tiegel anschließend unter Benutzung einer sauberen Tiegelzange in einen Exsikkator und bringt sie nach etwa 30 Minuten wiederum mit Hilfe der Tiegelzange nacheinander auf der Analysenwaage zur Wägung. Glühen und Abkühlen wiederholt man bis zur Massekonstanz, d. h. bis die Meßergebnisse reproduzierbar sind (\rightarrow AB 0, Abschn. 6.5.2.).

Versuch 6.27 Entwässern von Salzhydraten

Die meisten Salzhydrate geben beim Erwärmen ihr Kristallwasser ganz oder teilweise ab und gehen in die wasserfreien Salze bzw. in Hydrate mit geringerem Wassergehalt über. Entsprechende Beispiele für einen solchen thermischen Abbau des gebundenen Wassers sind in der folgenden Übersicht zusammen mit den Abbaubedingungen aufgeführt, der Wasseranteil x soll im Versuch bestimmt werden.

Ausgangsverbindung (Salzhydrat)	Abbauprodukt	Abbaubedingungen
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4	2 h, 110 °C, Trockenschrank
$\text{CoCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	CoCl_2	2 h, 150 °C, Trockenschrank
$\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5 h, 110 °C, Trockenschrank
$\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	CuSO_4	2,5 h, 550 °C, Muffelofen
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	2,5 h, 550 °C, Muffelofen

Die Darstellung wasserfreier Salze durch thermischen Abbau des Wassers, d. h. Erhitzen, ist keine generell anwendbare Methode, weil sich der Wasserabspaltung Hydrolysevorgänge überlagern können.

Durchführung und Auswertung:

Wägen Sie in zwei konstant geglühte Tiegel mit Deckel (\rightarrow Versuch 6.25) je etwa 1 g des Salzhydrates ein und entwässern Sie entsprechend obigen Abbaubedingungen bis zur Massekonstanz.

- Geben Sie *sämtliche* Wägeregebnisse übersichtlich geordnet im Protokoll wieder!
- Berechnen Sie den Wassergehalt der Ausgangsverbindung!
- Geben Sie die Substanzformel der Ausgangsverbindung an!

● Übungsaufgabe:

1 g eines Gemisches von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verliert bei der Entwässerung zu MgSO_4 0,412 g Wasser. Wie groß sind das Molverhältnis und die Zusammensetzung in Mol- und Gewichtsprozenten das Gemisches?

6.5.2. Volumenmessung

Zur Volumenbestimmung von Flüssigkeiten werden im wesentlichen folgende Geräte benutzt (→ AB 0, Abschn. 7.):

Meßzylinder oder *Mensuren* sind graduierte Standzylinder, sie dienen nur zur annähernd genauen Abmessung von Flüssigkeitsmengen. *Meßkolben* (Maßkolben) enthalten genau das angegebene Volumen, wenn sie mit Flüssigkeit bis zu der am Hals eingeritzten Marke aufgefüllt sind.

- Was versteht man unter Justiertemperatur?

Bei den *Pipetten* unterscheidet man Vollpipetten und Meßpipetten. Sie sind auf Auslauf geeicht und werden durch Ansaugen gefüllt. Im allgemeinen erfolgt dies mit dem Mund, keinesfalls aber bei ätzenden oder giftigen Flüssigkeiten. Hierfür benutzt man eine Wasserstrahlpumpe oder einen Gummiball-Sauger.

Vollpipetten sind am mittleren Teil erweiterte Glasrohre, die an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen sind. Füllt man die Pipette genau bis zur Marke auf dem Ansaugrohr, so entspricht die auslaufende Flüssigkeitsmenge dem angegebenen Volumen.

Meßpipetten sind über die ganze Länge graduierte Rohre mit Ansaugrohr und Auslaufspitze, die das Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen ermöglichen.

- Warum dürfen Pipetten beim Entleeren nicht ausgeblasen werden?

Büretten sind graduierte Rohre mit einem Hahn und Auslaufspitze am unteren Ende. Zur Vermeidung von Parallaxefehlern beim Ablesen des Flüssigkeitsmeniskus sind entweder die Markierungen kreisförmig über den ganzen Umfang angebracht, oder die Büretten besitzen einen sogenannten *Schellbach-Streifen*.

- Warum muß die innere Oberfläche von Pipetten und Büretten sauber, insbesondere fettfrei sein?
- Wie erfolgt das Reinigen und Trocknen von Volumenmeßgefäßen?

Wägen von Flüssigkeitsvolumina

Die Wägung definierter Flüssigkeitsvolumina findet zur genauen Bestimmung des Volumens eichfähiger Meßgeräte, wie Pipetten, Büretten, Meßkolben, oder auch zur pyknometrischen Dichtebestimmung Anwendung (→ AB 0, Abschn. 7.4.1.).

Versuch 6.28 Eichen von Volumenmeßgeräten

Das Volumen einer Pipette, Bürette oder eines Meßkolbens soll durch Auswägen mit Wasser genau bestimmt und mit den erhaltenen Meßwerten eine Fehlerbetrachtung durchgeführt werden.

Es eichen jeweils 2 Studenten zusammen eines der oben aufgeführten Meßgeräte, indem durch 10 Wägungen die Masse des enthaltenen Wasservolumens bestimmt wird.

Zweckmäßig bestimmt man bei jeder Wägung durch Arretieren – Entarretieren der Waage 5mal den Meßwert und bildet das arithmetische Mittel. Die auf diese Weise erhaltenen 10 Werte bilden die Grundlage für die Fehlerbetrachtung. Messen Sie vor dem Wägen die Temperatur des Wassers!

Auswertung und Diskussion:

1. Stellen Sie den Betrag der erhaltenen Meßwerte (Abszisse) in Abhängigkeit von ihrer Häufigkeit grafisch dar und diskutieren Sie die Abweichung vom idealen Kurvenverlauf (→ AB 0, Abschn. 5.2.2.)!
2. Bestimmen Sie den Mittelwert und den scheinbaren Fehler der Meßwerte und geben Sie die Standardabweichung der Masse an!
3. Berechnen Sie aus dem Massemittelwert und der Dichte des Wassers (Temperaturabhängigkeit beachten) das Volumen, welches das von Ihnen geeichte Meßgerät enthielt!
4. Schätzen Sie den systematischen Fehler der Massebestimmung unter Berücksichtigung des Luftauftriebes und der Empfindlichkeit der Waage ab!
5. Geben Sie den maximalen Fehler des Mittelwertes der Masse an (→ AB 0, Abschn. 5.2.3.)!
6. Berechnen Sie den maximalen relativen Fehler des Volumens (maximaler Fehler der Dichte: $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$)!
7. Stellen Sie das Resultat Ihrer Messungen zusammen (→ AB 0, Abschn. 5.3.)!

Versuch 6.29 Dichtebestimmung von Flüssigkeiten mit Pyknometer

Bestimmen Sie analog der im AB 0, Abschn. 7.4.1., angegebenen Vorschrift pyknometrisch die Dichte einer Flüssigkeit!

6.6. Einführung in die Arbeitstechnik der qualitativen Halbmikroanalyse

Die qualitative Analyse beschäftigt sich mit der Ermittlung der einzelnen Bestandteile eines Stoffes. Meistens wird die Analysenprobe einer qualitativen anorganischen Analyse in wäßriger Lösung untersucht, da die am Aufbau der zu analysierenden Substanz beteiligten Elemente dann im allgemeinen in Form von Ionen vorliegen, die mit Hilfe geeigneter Nachweisreaktionen identifiziert werden können.

Im Gegensatz zur klassischen Makroanalyse sind bei der Halbmikroarbeitstechnik Substanzmengen von 10 bis 100 mg und Volumina von 0,5 bis 5 ml üblich. Sie bietet damit den Vorteil, daß wertvolle Reagenzien gespart werden und vor allem der Zeitaufwand gegenüber der Makrotechnik wesentlich geringer ist. Andererseits ist sie jedoch besonders anfällig gegen Verunreinigungen, so daß die Ausführung von Blindproben und äußerste Sauberkeit unerläßliche Voraussetzungen für brauchbare Resultate darstellen.

Die für die Halbmikroanalyse erforderlichen Geräte, deren Handhabung leicht zu erlernen ist, sind in folgenden Büchern¹⁾ ausführlich beschrieben. Aus diesem Grunde wird hier auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

Aus den mannigfaltigen Ionenreaktionen werden die zum Nachweis verwendeten nach bestimmten Kriterien ausgewählt, es sind dies im einzelnen:

1. Die Nachweisreaktion muß für den Beobachter *gut wahrnehmbar* sein. Als gut wahrnehmbar gelten
 - das Auftreten oder Verschwinden von Phasen, wie z. B. die Bildung von Niederschlägen, das Auflösen von Niederschlägen oder eine Gasentwicklung.

¹⁾ Autorenkollektiv: Anorganikum. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1972, Abschnitt F 1.1.4
Ackermann, G.: Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1968, Abschnitt 2.

- die Änderung der Lichtabsorptionseigenschaften, d. h. auftretende Farbänderungen der Lösung. Ein charakteristischer Geruch ist weniger sicher wahrnehmbar als die vorstehend genannten Eigenschaften.
2. Die Reaktion soll für das nachzuweisende Ion möglichst *spezifisch* sein. Eine spezifische Reaktion tritt unter bestimmten Versuchsbedingungen nur mit einer einzigen Ionenart ein, so daß aus einer positiven Nachweisreaktion mit Sicherheit auf das gesuchte Ion geschlossen werden kann. Spezifische Reaktionen sind jedoch relativ selten, häufig reagieren mehrere Ionen mit einem Nachweisreagens. Ein Reagens, welches mit einer kleinen Anzahl verschiedenartiger Ionen ein gleiches Reaktionsbild liefert, bezeichnet man als *selektiv*. *Gruppenreagenzien* ergeben dagegen mit einer größeren Anzahl von Ionen eine gleichartige Reaktion.
 3. Die Nachweisreaktion muß eine *genügende Empfindlichkeit* besitzen, d. h., sie soll auch dann noch eintreten, wenn das betreffende Ion nur in geringer Konzentration vorliegt. Als Kriterien für die Empfindlichkeit einer Reaktion gelten die *Grenzkonzentration* und die *Erfassungsgrenze*.
 - Unter der *Grenzkonzentration (GK)* versteht man diejenige Konzentration, in der ein Ion mindestens vorliegen muß, damit die Nachweisreaktion noch positiv ausfällt. Diese Minimalkonzentration wird in g mol^{-1} Lösung angegeben. Ist z. B. 1 g des gesuchten Stoffes in $5 \cdot 10^4$ ml Lösung noch nachweisbar, so ist

$$GK = \frac{1}{5 \cdot 10^4} = 10^{-4,7} \text{ g ml}^{-1}.$$

Häufig verwendet man auch den negativen dekadischen Logarithmus der Grenzkonzentration, den *pD*-Wert (hier $pD = 4,7$).

- Die *Erfassungsgrenze (EG)* ist die kleinste Menge eines Stoffes in μg ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$), die durch den betreffenden Nachweis noch sicher erfaßbar ist. Sie hängt im Gegensatz zur *GK* sehr stark vom verwendeten Volumen ab. Gelingt z. B. bei der $GK = 10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$ der Nachweis noch in einem Tropfen von 0,02 ml Volumen, so enthält dieser Tropfen $0,02 \cdot 10^{-5} = 0,2 \mu\text{g}$ des nachzuweisenden Stoffes.

Die folgenden Versuche sollen dazu beitragen, einige häufig wiederkehrende Operationen der qualitativen Halbmikroanalyse zu üben sowie die bereits erläuterten theoretischen Grundlagen zu vertiefen.

Versuch 6.30 Umgang mit Gasen in der Halbmikroarbeitstechnik

Zur Handhabung geringer Gasmengen eignen sich der Gasprüfer nach *Scholander* und die Mikrogaskammer.

- a) Im Gasprüfer nach *Scholander* wird eine Spatelspitze Na_2CO_3 mit einigen Tropfen verd. HCl umgesetzt und das entstehende Gas in eine Vorlage mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung geleitet.
 - b) Der gleiche Versuch wird in der Mikrogaskammer durchgeführt. Dazu bringt man 1 Kriställchen Na_2CO_3 auf einen Objektträger, versetzt dieses mit 1 Tropfen verd. HCl und setzt den Glasring so auf, daß der Tropfen von ihm umschlossen wird. Danach deckt man mit dem zweiten Objektträger, an dessen Unterseite ein Tropfen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung hängt, ab.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Versuch 6.31 Wasser als Lösungsmittel

Wasser ist das wichtigste polare Lösungsmittel. Man überzeuge sich anhand der folgenden Versuche, daß vor allem beim analytischen Arbeiten stets destilliertes Wasser zu verwenden ist.

- a) 3 Tropfen Leitungswasser und 3 Tropfen destilliertes Wasser werden auf je einem Uhrglas unter einem Laborstrahler bzw. über der Sparflamme eingedampft.
- b) In einem Halbmikroreagenzglas versetze man einmal etwa 3 ml Leitungswasser, das andere Mal destilliertes Wasser mit AgNO_3 -Lösung (\rightarrow Versuch 6.33) bzw. *Nesslers* Reagens.
 - Welche Verunreinigungen enthält das Leitungswasser?
 - Was verstehen Sie unter der Härte des Wassers?
 - Nennen Sie andere polare Lösungsmittel!
 - Was ist *Nesslers* Reagens?

Versuch 6.32 Verunreinigung von Reagenzien

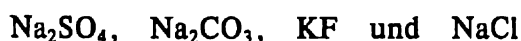
Die zur Analyse verwendbaren Reagenzien müssen einen entsprechenden Reinheitsgrad besitzen. Ursachen für die Verunreinigung solcher Substanzen können im Herstellungsprozeß oder in unsauberem Arbeiten begründet sein.

Um Verunreinigungen in verwendeten Chemikalien zu erkennen, führt man sogenannte Blindproben durch. Dazu versetzt man die Lösung der zur Vorbereitung der Analysesubstanz verwendeten Substanzen mit den jeweils zur Anwendung kommenden Nachweisreagenzien.

- a) Je eine Spatelspitze p. a. Soda und Handels soda werden in Wasser gelöst und nach Ansäuern mit verd. HNO_3 tropfenweise mit AgNO_3 -Lösung versetzt (\rightarrow Versuch 6.33).
- b) In einen Kochbecher gibt man etwa 10 ml halbkonz. Ammoniak und stellt diesen für einige Minuten neben einen solchen, der nur destilliertes Wasser enthält. Nach 15 Minuten versetzt man das destillierte Wasser mit 5 Tropfen einer Lösung von *Nesslers* Reagens. Deuten Sie den beobachteten Befund!
 - Warum ist Handels soda chloridhaltig?
 - Welche Reinheitsgrade gibt es?
 - Wie entnimmt man Festsubstanzen aus Vorratsgefäßen?

Versuch 6.33 Die Abhängigkeit der Spezifität der Nachweisreaktion von den Reaktionsbedingungen

- a) In Reagenzgläsern werden jeweils einige Tropfen BaCl_2 -Lösung in *neutraler, essigsaurer* und *salzsaurer* Lösung mit verdünnten Lösungen von



versetzt.

- Ordnen Sie die Ergebnisse in tabellarischer Form und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

- b) Analog Versuch 6.33 a) werden jetzt eine *ammoniakalische, neutrale* und *salpetersaure* AgNO_3 -Lösung mit verdünnten Lösungen von



umgesetzt.

Die Konzentration der verwendeten Lösungen sollte 0,2 m betragen; die saure, neutrale bzw. basische Reaktion überprüft man nach Zugabe der entsprechenden Säuren oder Basen mit Universalindikatorpapier.

- Stellen Sie auch diese Ergebnisse in einer Tabelle zusammen, und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!
- Vergleichen Sie die Selektivität und Spezifität von BaCl_2 und AgNO_3 gegenüber den angegebenen Anionen unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen!

Versuch 6.34 Bestimmung der Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration

- a) Fe^{3+} -Ionen können mit Oxin und Rhodanidionen nachgewiesen werden. Man überzeuge sich davon, indem man
1. zu einer 5%igen alkoholischen Lösung von Oxin,
 2. zu einer 1%igen KSCN-Lösung
- eine schwach salzsaure Lösung von Fe^{3+} -Ionen gibt.
- b) Für diese Eisen(III)-Nachweisreaktionen sollen die Grenzkonzentration und die Erfassungsgrenze ermittelt werden. Dazu stelle man sich aus einer 30%igen FeCl_3 -Lösung eine Reihe verdünnter Lösungen, wie 3%, 0,3% ... $3 \cdot 10^{-4}$ % her.
1. Je etwa 1 ml jeder Lösung wird mit einigen Tropfen Oxin- bzw. KSCN-Lösung versetzt.
 2. Je 1 Tropfen jeder Lösung wird mit je 1 Tropfen der Oxin- und KSCN-Lösung auf der Tüpfelplatte versetzt.
 3. Mit einer Metallöse (\varnothing etwa 1,5 mm) wird je 1 Tropfen (etwa 1 μl) der Lösung auf ein Stück Filterpapier aufgetragen, das vorher mit den Reagenzien Oxin und KSCN getränkt war und getrocknet wurde.
- Es sollen für beide Reagenzien und die verschiedenen Ausführungsformen die Grenzkonzentrationen angegeben werden!
 - Welche Erfassungsgrenzen ergeben sich daraus für die einzelnen Fälle?
 - Bei welcher Konzentration der FeCl_3 -Lösung ist die Farbe des Reaktionsproduktes mit KSCN am besten zu erkennen?

Versuch 6.35 Nachweisreaktionen einfacher Anionen

Die einfachen Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Carbonat lassen sich in einer Analysenlösung nebeneinander wie folgt identifizieren:

Chlorid: Cl^- -Ionen werden nach Ansäuern mit 2 M HNO_3 durch AgNO_3 als weißer, käsiger Niederschlag von AgCl gefällt. AgCl ist in Ammoniak löslich, aber schwerlöslich in HNO_3 .

Sulfat: Die Analysenlösung wird mit 2 M HCl angesäuert und mit BaCl_2 versetzt. Es entsteht ein weißer, feinkristalliner Niederschlag von BaSO_4 .

Nitrat: Nach Ansäuern der Analysenlösung mit 1 M H_2SO_4 sättigt man diese mit FeSO_4 und unterschichtet die abdekantierte Lösung mit konz. H_2SO_4 , indem man die Säure vorsichtig an der Wand des Reagenzglases herabfließen läßt. An der Berührungsstelle entsteht ein amethystfarbener bis brauner Ring von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$.

Carbonat: Die Analysensubstanz wird im Gasprüfapparat mit verd. HCl versetzt und das gebildete CO_2 wie in Versuch 6.30 beschrieben identifiziert.

- Analysieren Sie ein Substanzgemisch, welches die genannten Anionen enthalten kann!

7. Hauptgruppenelemente

7.1. Wasserstoff

(→ LB 2, Abschn. 13.)

Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff (bzw. Luft) mit mehr als 6 % und weniger als 67 % Wasserstoff neigen zur Explosion, wenn die Entzündungstemperatur erreicht wird (Knallgasgemische).

Bei allen Versuchen mit Wasserstoff prüfe man deshalb stets das entweichende Gas auf Sauerstoffgehalt in folgender Weise (*Knallgasprobe*):

Über die Ausströmungsöffnung wird ein Halbmikroreagenzglas gestülpt (man verwende keine größeren Gefäße; gegebenenfalls ist das Gefäß sorgfältig mit einem Tuch zu umwickeln!) und mit dem entweichenden Gas gefüllt. Dann wird das Reagenzglas mit der Öffnung nach unten entfernt, mit dem Daumen verschlossen und vor einer brennenden Flamme geöffnet.

Solange das Gas mit peitschenknallähnlichem bzw. pfeifendem Geräusch verbrennt, enthält es noch Sauerstoff. Erst wenn es sich unter gelindem Verpuffen entzündet, ist es rein genug, um ohne Gefahr an der Apparatur entzündet zu werden.

Hinweis: Zur Handhabung der Stahlflaschen und Bedienung der Ventile informiere man sich bei Versuch 6.11.

Versuch 7.1

Ein Reagenzglas wird mittels einer Wasserstoffdruckflasche pneumatisch mit Wasserstoff gefüllt, unter Wasser mit dem Daumen verschlossen und dann mit der Öffnung nach oben an einen Brenner gehalten.

Versuch 7.2

Analog Versuch 7.1 wird ein Reagenzglas mit einem Volumenteil Wasserstoff und einem Volumenteil Sauerstoff, den man ebenfalls einer Druckgasflasche entnimmt, gefüllt und an die Brennerflamme gehalten.

- Überlegen Sie sich, bei welchem Mischungsverhältnis die heftigste Reaktion zu erwarten ist!
- In welchem Volumenverhältnis müßten Wasserstoff und Luft gemischt werden, damit Wasserstoff und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 vorhanden sind?
- Wie erklären Sie sich die bei Zimmertemperatur beobachtete Reaktionshemmung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff?

Auf Grund seines Bestrebens, in die Oxydationsstufe +1 überzugehen, ist elementarer Wasserstoff ein Reduktionsmittel; die Reduktionswirkung zeigt sich am ausgeprägtesten bei Wasserstoff *in statu nascendi*.

Versuch 7.3

- Zu 10 Tropfen verd. HCl wird bis zur deutlichen Gelbbraunfärbung KI₃-Lösung getropft und danach eine Zinkgranalie zugegeben.
- In eine Mischung aus verd. HCl und KI₃-Lösung wird aus einer Stahlflasche durch ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr Wasserstoff eingeleitet.

Hinweis: Fassen Sie bei der Formulierung der Reaktionsgleichungen (Redoxgleichungen) KI₃ als Additionsverbindung von KI und I₂ auf!

- Wie sind die unterschiedlichen Beobachtungsergebnisse zu erklären?

Versuch 7.4 (Gruppenversuch)

aus einer Wasserstoffstahlflasche wird über eine bis zu $\frac{1}{3}$ mit konz. H₂SO₄ gefüllte Waschflasche (Funktion?) und eine zweite leere Waschflasche (Sicherheitsflasche), die so geschaltet ist, daß keine Säure zur Stahlflasche gelangen kann, Wasserstoffgas über CuO geleitet, das sich in einem Porzellanschiffchen innerhalb eines schwerschmelzbaren Glasrohres befindet. Nachdem durch die Knallgasprobe die Luftfreiheit der Apparatur festgestellt ist, wird das Glasrohr an der Stelle, an der sich das Porzellanschiffchen befindet, kräftig erhitzt. Der nicht umgesetzte Wasserstoff wird abgebrannt.

Hinweis: Die Apparatur ist unter dem Abzug aufzubauen!

- Fertigen Sie eine Skizze der Apparatur an und zeigen Sie diese vor Versuchsbeginn dem betreuenden Assistenten!
- Berechnen Sie, wieviel Liter Wasserstoff (unter Normalbedingungen) erforderlich sind, um 10 g Kupfer(II)-oxid zu reduzieren!

Durch starke Reduktionsmittel sind H⁺-Ionen reduzierbar. So reduzieren z. B. unedle Metalle H⁺-Ionen zu elementarem Wasserstoff. Dieses Reaktionsverhalten dient zur labormäßigen Wasserstoffgewinnung im *Kippschen* Apparat.

- Erläutern Sie Aufbau und Wirkungsweise des *Kippschen* Apparates!
- Nennen Sie andere Oxide, die auf diese Weise zu Metallen reduzierbar sind, und solche, die sich anders verhalten!

Versuch 7.5

In je einem Reagenzglas wird eine Zink-, Eisen- und Kupfergranalie mit 10 Tropfen verd. HCl versetzt. Über das Reaktionsgefäß wird kurze Zeit ein zweites trockenes Reagenzglas zum Auffangen der entweichenden Gase gehalten, mit dem Daumen verschlossen und dann an die Brennerflamme gebracht.

7.2. Alkalimetalle (1. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 14.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Die Elemente der 1. Hauptgruppe haben ausgeprägt metallischen Charakter. Mit Wasser tritt bereits bei Zimmertemperatur heftige Reaktion ein, so daß bei dem nachfolgenden Versuch nur mit einer geringen Menge Alkalimetall gearbeitet werden darf und eine Berührung mit den Händen vermieden werden muß.

Versuch 7.6

- Je ein Stück Lithium, Natrium und Kalium (Kantenlänge maximal 3 mm) werden in einer kleinen Porzellanschale auf einige Milliliter Wasser geworfen. Der pH-Wert der entstandenen Lösungen ist zu ermitteln (Unitestpapier).
- Die beim Entkrusten von Alkalimetallen auftretenden Metallreste werden gefahrlos durch Übergießen mit Methanol vernichtet. Überzeugen Sie sich davon, indem Sie den Versuch a) mit Natrium wiederholen, jedoch einige ml Methanol verwenden.

Hinweis: Die Metalle sind mit einer Pinzette aus der Vorratsflasche zu entnehmen und auf einem Stück Filterpapier zunächst von anhaftenden Flüssigkeitsresten zu befreien, dann mit einem Messer zu entkrusten und in die gewünschte Form zu zerschneiden.

Tragen Sie unbedingt eine Schutzbrille!

- Geben Sie eine theoretische Erklärung der Abstufung des Reaktionsverhaltens!
- Welche Kristallstrukturen besitzen die Alkalimetalle?
- Wie werden die Alkalimetalle technisch hergestellt?
- Warum gelingt ihre Darstellung nicht aus wäßrigen Lösungen?

Alkalimetalle bilden mit Sauerstoff Oxide ionischen Bindungscharakters. Die Metalle überziehen sich bereits bei Zimmertemperatur an der Luft mit einer Oxid- bzw. Hydroxidschicht. Bei der Verbrennung an Luft oder im Sauerstoffstrom entstehen vorwiegend sauerstoffreichere Oxide der Zusammensetzungen M_2O_2 (Peroxide) und MO_2 (Hyperoxide). Lediglich das Lithium bildet auch unter diesen Bedingungen hauptsächlich Li_2O . Hyperoxidionen werden am stärksten von den elektropositiveren Alkalimetalationen stabilisiert (K bis Cs). Alle diese Oxide sind in Wasser leicht löslich.

Versuch 7.7

Lösen Sie einige Körnchen Na_2O_2 in 1 ml H_2O , und prüfen Sie den pH-Wert der Lösung!

Was beobachten Sie, wenn die Lösung im Wasserbad erwärmt wird?

Wie würden sich Li_2O bzw. KO_2 unter gleichen Bedingungen verhalten?

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Durch Eindampfen der Lösungen erhält man die leicht löslichen Hydroxide, die auf Grund der Stellung der Alkalimetalle im PSE starke Basen darstellen (Begründung?).

Versuch 7.8

Ein kleines Stückchen NaOH (Ätznatron) wird in etwa 1 ml H_2O gelöst. Prüfen Sie durch Anfassen des Glases die Temperatur während des Lösungsvorganges!

Einige Tropfen dieser Lösung werden mit einem Tropfen Methylrot versetzt und mit verd. HCl (Zugabe mittels Glasstäbchen) neutralisiert.

Dampfen Sie einen Tropfen der neutralisierten Lösung auf dem Objektträger vorsichtig ein, und betrachten Sie die Kristalle mit dem Mikroskop!

- Wozu verwendet man Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid im Laboratorium?
- Welche Kristallstrukturen erwarten Sie für die Alkalihydroxide? Gehen Sie davon aus, daß die Ionenradien von OH^- - und F^- -Ionen vergleichbare Größe haben. Welcher Aspekt muß außer der Ionengröße berücksichtigt werden?

Bis auf wenige Ausnahmen sind Alkalimetallsalze in Wasser gut löslich und liegen in Form hydratisierter Ionen vor (Begründung?). Im analytischen Trennungsgang befinden sich die Alkalimetalationen deshalb in der sogenannten »löslichen Gruppe« (→ Tab.9.12). Der analytische Nach-

weis der Alkalimetallionen erfolgt spektralanalytisch und durch charakteristische Fällungsreaktionen.

Versuch 7.9

Auf einem Objektträger wird ein Tropfen NaCl-Lösung mit einem Tropfen Uranylacetat- bzw. Magnesiumuranylacetat-Lösung versetzt.

Betrachten Sie nach Erwärmen und langsamer Abkühlung die Kristallbildung unter dem Mikroskop!

Die Fällung beruht auf der Bildung eines schwerlöslichen Doppelsalzes, das im Falle der Reaktion mit Magnesiumuranylacetat die Zusammensetzung $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Formulieren Sie die Ionengleichung!

- Nennen Sie typische Merkmale eines Doppelsalzes und weitere bekannte Beispiele!
- Überlegen Sie sich, welche Rolle das Wasser in der Kristallstruktur solcher Salze spielt!

Versuch 7.10

Ein Tropfen KCl-Lösung und ein Tropfen HClO_4 -Lösung werden auf dem Objektträger vereinigt und die entstehenden Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet. Durch Erwärmen mit der Sparflamme geht der Niederschlag in Lösung und kristallisiert bei langsamer Abkühlung in großen Kristallen aus (vgl. auch Versuch 6.12).

- Beschreiben Sie die äußere Kristallgestalt (Habitus) der KClO_4 -Kristalle!

Versuch 7.11

Einige Tropfen KCl-Lösung werden im Reagenzglas mit einer $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ -Ionen enthaltenden Lösung versetzt. Letztere stellt man sich her, indem man eine Spatelspitze $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in etwa 5 ml Wasser löst, 2 Spatelspitzen NaNO_2 und einige Tropfen verd. Essigsäure zufügt. Diese Lösung läßt man unter gelegentlichem Schütteln möglichst mehrere Stunden an der Luft stehen, um eine Oxydation von Co^{2+} - zu Co^{3+} -Ionen zu erreichen. Die Reagenzlösung ist von eventuell gebildetem Rückstand zu dekantieren. Bei der Fällung der K^+ -Ionen bildet sich das schwerlösliche Komplexsalz $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

- Erläutern Sie den Unterschied, der zwischen einem Doppelsalz und einem Komplexsalz besteht!
- Formulieren Sie für das obige Reagens das Komplexbildungs- und Komplexdissoziationsgleichgewicht!

Rb^+ - und Cs^+ -Ionen zeigen ähnliche analytische Reaktionen wie K^+ -Ionen.

Versuch 7.12

Zu einer LiCl-Lösung werden einige Tropfen Na_2CO_3 -Lösung bzw. Na_2HPO_4 -Lösung und verd. NaOH gegeben.

Vergleichen Sie das Resultat mit den Reaktionen der anderen Alkalimetallionen!

- Informieren Sie sich in Lehrbüchern der analytischen Chemie über weitere schwerlösliche Alkaliverbindungen, und stellen Sie diese in einer Tabelle zusammen!

Die Flammenfärbung bzw. der spektralanalytische Nachweis eignen sich sowohl als Vorprobenreaktion (Was versteht man darunter?) als auch zur Identifizierung der Alkalimetalle innerhalb des analytischen Trennungsganges.

Versuch 7.13

a) Mittels eines Magnesiastäbchens oder einer Platinöse, die mit etwas HCl angefeuchtet sind, werden jeweils einige Körnchen LiCl, NaCl und KCl in den Saum der entleuchteten Brennerflamme gehalten.

Beobachten Sie die Flammenfärbungen!

Hinweis: Beim wiederholten Gebrauch der Stäbchen bzw. Ösen ist so lange mit HCl zu behandeln und zu glühen, bis die Flamme wieder »rein« ist.

b) An das Magnesiastäbchen wird eine Mischung von NaCl und KCl gebracht. Die Flammenfärbung wird erst mit bloßem Auge, dann durch ein Kobaltglas betrachtet.

● Erklären Sie Ihre Beobachtung!

c) Wiederholen Sie Versuch a) und beobachten Sie die Flammenfärbung durch ein Handspektroskop. Fertigen Sie als Ergebnis Ihrer Beobachtungen eine Skizze der beobachteten Linien an (Lage relativ zur Natriumlinie, Farbe der Linien)!

Hinweis: Der Brenner darf nie so nahe am Spalt stehen, daß das Spektroskop heiß und dadurch beschädigt wird!

- Wie kommen die beobachteten Spektren zustande?
- Wie verhalten sich RbCl und CsCl in der Bunsenbrennerflamme?

Wasserstoffverbindungen

Beim Erhitzen von Alkalimetallen in einer Wasserstoffatmosphäre bilden sich die Alkalimetallhydride.

Versuch 7.14 (Gruppenversuch)

Zur Herstellung von Lithiumhydrid wird aus einer Wasserstoffstahlflasche über eine bis zu $\frac{1}{3}$ mit

konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche Wasserstoffgas über etwas Lithium geleitet, das sich in einem Eisenschiffchen innerhalb eines schwerschmelzbaren Glasrohres befindet (Abzug).

Nach negativer Knallgasprobe wird vorsichtig mit dem Brenner erhitzt (die Temperatur soll 400 bis 500 °C möglichst nicht überschreiten). Es ist eine Skizze der Versuchsapparatur anzufertigen und die aufgebaute Apparatur dem Aufsichtsführenden vor Beginn der Versuchs vorzuzeigen.

Die Alkalimetallhydride besitzen salzartigen Charakter.

- Informieren Sie sich über ihre Kristallstruktur und Schmelzpunkte!

Versuch 7.15

Eine Spatelspitze eines Alkalihydrids wird in etwa 1 ml Wasser, das zuvor mit Universalindikator oder Phenolphthalein versetzt wurde, gegeben. Das entstehende Gas ist zu identifizieren!

- Inwiefern kann durch die Schmelzflußelektrolyse von Lithiumhydrid das Vorhandensein negativer Wasserstoffionen in der Verbindung nachgewiesen werden?

Halogenverbindungen

Die Alkalimetalle bilden im allgemeinen in Wasser leichtlösliche Halogenide. Wie bei einer Reihe anderer Salze (vgl. Versuch 7.12) weicht das Lithium etwas von dieser Regel ab. Es bildet ein relativ schwerlösliches Fluorid. Anhand der Chloride lassen sich auch leichte Unterschiede hinsichtlich der Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln nachweisen.

Versuch 7.16

Je eine Spatelspitze LiCl, NaCl und KCl werden im Reagenzglas mit jeweils gleichen Mengen (etwa 1 ml) Ethanol oder n-Pentanol versetzt. Prüfen Sie die Löslichkeit!

- Wie läßt sich das abweichende Verhalten der Lithiumverbindungen erklären?

Die Alkalihalogenide bilden typische Ionenkristalle (→ LB 2, Abschn. 5.), da die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner groß ist. Die Schmelzpunkte liegen relativ hoch. Im gasförmigen Zustand liegen Moleküle mit sehr stark polarer kovalenter Bindung vor, die im Gleichgewicht mit den Atomen stehen.

Die Kristalle der Alkalimetallhalogenide weisen eine hohe Symmetrie auf, wovon man sich im folgenden Versuch überzeugen kann.

Versuch 7.17

Bringen Sie eine KCl-Lösung auf dem Objektträger langsam zur Kristallisation, und beobachten Sie die Kristallform! Entnehmen Sie den ausstehenden Substanzflaschen einen gut ausgebildeten NaCl- oder KCl-Kristall! Zerdrücken Sie diesen auf dem Objektträger mit dem Spatel, und betrachten Sie die Bruchstücke! Was können Sie über deren Habitus aussagen?

- Beschreiben Sie die Gitter der Alkalimetallhalogenide?
- Welche Koordinationszahlen liegen vor, und welcher Zusammenhang besteht zwischen Koordinationszahl und Radienverhältnis? (→ Abschn. 5.3.)
- Was versteht man unter Gitterenergie, und wovon hängt deren Größe ab?
Stellen Sie die experimentellen Werte der Gitterenergien der Alkalimetallchloride zusammen!

Versuch 7.18

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das Li⁺-, Na⁺- und K⁺-Ionen enthalten kann! Führen Sie den Nachweis spektralanalytisch und anhand von Fällungsreaktionen, die Sie kennengelernt haben! Prüfen Sie mit den Ihnen bekannten Nachweisreaktionen auch auf die Anionen Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ und NO₃⁻!

7.3. Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 15.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Die Elemente der 2. Hauptgruppe sind ebenfalls typische Metalle. Sie reagieren in stark exothermer Reaktion mit Sauerstoff zu Oxiden ionischen Charakters mit hohen Werten für die Gitterenergien.

Versuch 7.19

Ein Magnesiumspan wird mit einer Tiegelzange in die Brennerflamme gehalten. Der Verbrennungsrückstand wird auf einem Uhrglas mit wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet und in die Aufschlammung ein Stück Unitestpapier getaucht.

Versuch 7.20

Wiederholen Sie Versuch 7.19 mit einem kleinen Stück Calcium, und überlegen Sie sich, wie sich die anderen Erdalkalimetalle verhalten würden!

- Welche Kristallstrukturen besitzen die Erdalkalimetalloxide?
- Warum sind Peroxide und Hyperoxide von Erdalkalimetallen weniger stabil als die von Alkalimetallen? Wie ändert sich ihre Beständigkeit innerhalb der Gruppe?
- Was verstehen Sie unter »Brennen« und »Löschen« des Kalkes?

Auf Grund ihres ausgeprägt elektropositiven Charakters sind die Erdalkalimetalle starke Reduktionsmittel.

- Wie gewinnt man Magnesium, Calcium, Strontium und Barium technisch?
Vergleichen Sie diese Verfahren mit denen für die Darstellung der Alkalimetalle!

Die Erdalkalimetalle entziehen auch relativ beständigen sauerstoffhaltigen Molekülverbindungen wie CO_2 , NO_2 u. a. Sauerstoff.

Versuch 7.21 (Gruppenversuch)

Ein Standzylinder (etwa 500 ml) wird pneumatisch mit Kohlendioxidgas, welches man einer Druckgasflasche entnimmt, gefüllt. In die Kohlendioxidatmosphäre wird ein brennender Magnesiumspan gehalten.

- Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus Ihrer Beobachtung für die Bekämpfung von Magnesiumbränden?

Gegenüber Wasser ergibt sich besonders bei Magnesium eine relativ große Widerstandsfähigkeit auf Grund der Ausbildung einer stabilen Oxidschicht.

Versuch 7.22

Ein Stück Magnesiumband, dessen oberflächliche Oxidschicht zuvor mit Sandpapier beseitigt wurde, wird in Wasser gegeben und dieses erhitzt. Nach dem Erkalten werden einige Tropfen konz. HCl zugegeben.

Wiederholen Sie den Versuch mit Magnesiumband, dessen Oxidschicht nicht beseitigt wurde, bzw. führen Sie die Versuche parallel durch!

- Wie erklären Sie sich die wesentlich größere Reaktionsfähigkeit von Calcium, Strontium und Barium, die man aus diesem Grunde zweckmäßigerweise unter Petroleum aufbewahrt?

Versuch 7.23

Ein Stück Calcium (Oxidschicht beseitigen!) wird in Wasser gegeben.

- Welche Reaktion erwarten Sie von Strontium, Barium und Radium mit Wasser?

Der basische Charakter und die Löslichkeit der Hydroxide nehmen von Beryllium bis Barium zu. Erklären Sie diese Erscheinung!

Versuch 7.24

Versetzen Sie die wäßrigen Lösungen von BeCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 oder andere Erdalkalisalzlösungen tropfenweise mit verd. NaOH , nachdem Sie vorher den pH-Wert der Ausgangslösungen geprüft haben!

Prüfen Sie, wie sich ein Überschuß an OH^- -Ionen auf die zunächst gebildeten Fällungen auswirkt.

- Bei welchem Element konnten Sie im Versuch 7.24 amphotere Eigenschaften beobachten?
- Durch welche Reaktionsgleichung ist dieser Sachverhalt zu beschreiben?

Versuch 7.25

Geben Sie zu einer MgCl_2 -Lösung einige Tropfen verd. NH_3 ! Wiederholen Sie den Versuch, nachdem Sie vor der NH_3 -Zugabe eine Spatelspitze NH_4Cl zugesetzt haben!

- Erklären Sie die Begriffe »Pufferwirkung« und »Pufferlösung«, und erläutern Sie diese am Beispiel $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ des Versuchs 7.25!

Versuch 7.26

Dampfen Sie in je einem Reagenzglas eine MgCl_2 - und eine BaCl_2 -Lösung zur Trockne ein! Prüfen Sie die entweichenden Dämpfe mit Unitestpapier!

Versuchen Sie, die Rückstände wieder in Wasser zu lösen!

Hinweis: Formulieren Sie als Endprodukt im Falle des Eindampfens der MgCl_2 -Lösung Mg_2OCl_2 .

Die Hydroxide nehmen wie die der Alkalimetalle CO_2 aus der Luft auf und bilden Carbonate.

- Welche Bedeutung hat dieser Vorgang in der Technik? Was ist Mörtel?

Die Carbonate lassen sich durch Erhitzen wieder in die entsprechenden Oxide und CO_2 spalten.

Versuch 7.27 (Gruppenversuch)

Je 1 g MgCO_3 , CaCO_3 und BaCO_3 werden in Porzellantiegeln je 30 Minuten bei 700°C im elektrischen Ofen erhitzt, die erkalteten Proben in Wasser aufgeschlämmt und mit Unitestpapier geprüft.

- In welcher Reihenfolge nimmt die thermische Stabilität der Carbonate zu? Begründen Sie diese Gesetzmäßigkeit!

Versuch 7.28 (Gruppenversuch)

Aus CaO stellt man zunächst eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung her. Danach wird aus einer CO_2 -Stahlflasche durch ein kapillar ausgezogenes Glasröhrchen CO_2 in etwa 200 ml der Ausgangslösung eingeleitet, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag wieder gelöst hat.

- Welche Reaktionen spielen sich ab, und welcher Zusammenhang besteht zur Härte des Wassers?
- Was ist *temporäre* und *permanente* Härte des Wassers?
- Informieren Sie sich über Methoden der Wasserenthärtung!

Die Erdalkalimetalle bilden zahlreiche Salze, in denen zweifach positiv geladene Kationen vorliegen. Lediglich von Beryllium existieren solche Be^{2+} -Ionen selbst in Verbindungen mit Anionen starker Säuren (Sulfat, Chlorid u. a.) nicht. Hier dominiert der kovalente Bindungstyp (\rightarrow LB 2, Abschn. 15.1.). Ionischen Charakter haben jedoch die hydratisierten $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kationen. Hydratwasser enthalten auch zahlreiche Salze der anderen Erdalkalimetalle, vornehmlich die mit geringerem Ionenradius. Begründen Sie diese Tatsache!

- Schreiben Sie die Substanzformeln von mindestens 5 wasserhaltigen Erdalkalimetallsalzen auf!

Nehmen Sie hierzu entsprechende Lehrbücher der anorganischen Chemie zu Hilfe!

- In Form welcher wichtigen Verbindungen kommen die Erdalkalimetalle in der Natur vor? Geben Sie die Substanzformeln und Trivialnamen an!

Für den analytischen Nachweis ist die Tatsache bedeutsam, daß die Erdalkalimetalle viele schwerlösliche Salze bilden. Neben dem Beryllium, das in seinen Eigenschaften mehr dem Aluminium ähnelt (Schrägbeziehung im PSE!), weicht auch das Magnesium stark von diesem Verhalten ab. Was ist die Ursache dafür? Die Mehrzahl der Magnesiumsalze ist wie die der Alkalimetalle leicht löslich. Im analytischen Trennungsgang findet sich Magnesium deshalb mit den Alkalimetallen in der löslichen Gruppe.

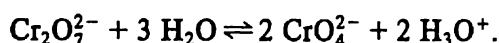
Versuch 7.29

Zu je 1 ml MgCl_2 -, CaCl_2 -, SrCl_2 - und BaCl_2 -Lösung werden einige Tropfen verd. NH_3 bis zur ammoniakalischen Reaktion und mindestens eine Spatelspitze festes $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gegeben.

Beim Erwärmen im Wasserbad fallen die Carbonatniederschläge aus (analytische Gruppenreaktion).

Diese Niederschläge werden zentrifugiert und in verd. Essigsäure gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumacetat fügt man mehrere Tropfen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung zu. Fällt kein Niederschlag aus, mache man mit verd. NH_3 schwach ammoniakalisch. Vergleichen Sie mit dem Trennungsgang der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba in Tabelle 9.12!

Hinweis: Die zur Ausfällung nötigen Chromationen werden aus den zugegebenen Dichromationen durch folgende Reaktion gebildet:



- Warum führt man die Fällung der Erdalkalimetallcarbonate in der Wärme durch?
- Veranschaulichen Sie sich die Pufferwirkung des Natriumacetats bei der Fällung des BaCrO_4 !
(Vergleichen Sie auch mit Versuch 7.25!)

Versuch 7.30

Zu je 1 ml BaCl_2 - und SrCl_2 -Lösung gebe man einige Tropfen gesättigte CaSO_4 -Lösung, zu einer BaCl_2 -Lösung gesättigte SrSO_4 -Lösung! Die Ausgangslösungen werden mit verd. HCl angesäuert.

Versuch 7.31

Auf dem Objektträger wird ein Tropfen CaCl_2 -Lösung mit einem Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt und die Fällung unter dem Mikroskop betrachtet. Es empfiehlt sich, den Niederschlag umzukristallisieren.

- Wie lautet die Substanzformel des Niederschlags? Wie ist sein Trivialname?

Versuch 7.32

Versetzen Sie eine gesättigte CaSO_4 -Lösung mit einigen Tropfen einer $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung. Wie verhalten sich Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen enthaltende Lösungen gegenüber Oxalationen?

- Ordnen Sie die wichtigsten schwerlöslichen Salze von Ca, Sr und Ba, d.h. die Carbonate, Sulfate, Chromate und Oxalate, hinsichtlich ihrer Löslichkeit, und geben Sie die Löslichkeitsprodukte an! Verwenden Sie Lehr- und Tabellenbücher!

Sehr schwer lösliche Verbindungen kann man zweckmäßig durch einen Schmelzaufschluß in Lösung bringen.

Diese Reaktion spielt bei der qualitativen und quantitativen Analyse eine große Rolle.

Versuch 7.33

Man mischt etwas BaSO_4 mit der etwa fünffachen Menge eines äquimolaren Na_2CO_3 - K_2CO_3 -Gemisches und schmilzt auf der Magnesiumrinne. Die Schmelze wird in einem Kochbecher mit etwas Sodalösung ausgekocht und der Rückstand abzentrifugiert. Im Filtrat lassen sich SO_4^{2-} -Ionen (wie?) und im mehrfach (!) ausgewaschenen Rückstand nach Lösen in verd. HCl Ba^{2+} -Ionen nachweisen.

- In welcher Form liegen die Reaktionspartner in der Schmelze vor?
- Welche Vorgänge spielen sich beim Abkühlen der klaren Schmelze ab? Worin besteht die »aufschließende« Wirkung?
- Aus welchem Grunde verwendet man zum Aufschluß ein Gemisch von Na_2CO_3 und K_2CO_3 und nicht eine einzelne Komponente?

Versuch 7.34

Auf dem Objektträger wird zu einem Tropfen einer MgCl_2 -Lösung, die mit NH_4Cl und verd. NH_3 versetzt wurde (\rightarrow Versuch 7.25), ein Tropfen einer $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ -Lösung gegeben und die Fällung unter dem Mikroskop identifiziert.

Prägen Sie sich die Form der gebildeten $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle gut ein!

Wie die Alkalimetalle lassen sich auch die Erdalkalimetalle (außer Be und Mg) nach Anregung in der Bunsenbrennerflamme spektralanalytisch nachweisen.

Versuch 7.35

Mit Hilfe eines Magnesiastäbchens bringe man einige Körnchen CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 in die Bunsenbrennerflamme und betrachte die Lichtemission durch ein Handspektroskop. Notieren Sie die Flammenfärbungen und die stärksten Linien bzw. Banden, und vergleichen Sie mit Literaturwerten!

- Worin besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den Flammenspektren von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen?
- Wie kann eine spektrale Anregung auch von Be- und Mg-Verbindungen erreicht werden?

Wasserstoffverbindungen

Calcium, Strontium und Barium bilden beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre analog den Alkalimetallen salzartige Hydride. Beim Beryllium- und Magnesiumhydrid ist der salzartige Charakter nicht mehr so stark ausgeprägt; sie werden deshalb zweckmäßiger durch thermische Zersetzung ihrer Dialkylverbindungen, wie z. B. $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hergestellt.

Versuch 7.36

Geben Sie etwas Calciumhydrid in mit Universalindikator angefärbtes Wasser, und identifizieren Sie das entstehende Gas!

- Ist der ionische Bindungsanteil im Bariumhydrid oder im Calciumhydrid größer? Gehen Sie dabei von den Elektronegativitätsdifferenzen aus!

Halogenverbindungen

Auf Grund des elektropositiven Charakters der Erdalkalimetalle sind in ihren Verbindungen mit Halogenen im wesentlichen salzartige Strukturen zu erwarten. Typische Koordinationsgitter treten bei den Fluoriden auf.

Prägen Sie sich das Fluoritgitter besonders gut ein!

- Welche AB_2 -Gitter sind für die Fluoride des Be, Mg, Ca, Sr und Ba zu erwarten, wenn folgende Ionenradien zugrunde gelegt werden:

F^- (133 pm), Be^{2+} (34 pm), Mg^{2+} (78 pm),
 Ca^{2+} (106 pm), Sr^{2+} (127 pm), Ba^{2+} (143 pm).

- Welche Unterschiede im Gitterbau ergeben sich, wenn man die Fluoridionen durch zunehmend größere Halogenidionen (Cl^- bis I^-) ersetzt?

Versuch 7.37 (Analyse)

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Kationen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} sowie die Anionen Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} und NO_3^- enthalten kann!

7.4. Borgruppe (3. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 16.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Das erste Element der 3. Hauptgruppe, Bor, besitzt ausgeprägten Nichtmetallcharakter. Es neigt zur Bildung kovalenter Verbindungen, deren strukturelle Vielfalt an die des Siliciums erinnert. Als einziges Element der 3. Gruppe bildet es nicht einmal hydratisierte Kationen der Ladung +3.

Die Homologen des Bors sind dagegen wieder typische Metalle, deren Verbindungen teils ionischen, teils kovalenten Charakter besitzen; in wässriger Lösung liegen sie als hydratisierte, dreifach positiv geladene Ionen vor.

Alle Elemente dieser Gruppe lassen sich mit Säuren in Lösung bringen. An der Luft sind sie bei Zimmertemperatur beständig. Beim Erhitzen verbrennen sie zu ihren Oxiden.

Versuch 7.38

Untersuchen Sie das Verhalten von amorphem Bor gegenüber

- a) konz. HCl,
- b) konz. HNO_3 und
- c) NaOH!

Versuch 7.39

Untersuchen Sie das Verhalten von Aluminium (Al-Grieß) gegenüber

- a) H_2O ,
- b) NH_4Cl -Lösung,
- c) verd. H_2SO_4 ,
- d) konz. H_2SO_4 ,

- e) konz. HNO_3
- f) verd. NaOH

in der Kälte und bei Ausbleiben einer Reaktion in der Wärme. (Vorsicht! Unbedingt Schutzbrille tragen!)

Stellen Sie Ihre Beobachtungen in einer Tabelle zusammen!

Versuch 7.40

Amorphes Bor wird im Porzellanschiffchen mit der entleuchteten Brennerflamme erhitzt. Auf das erhitzte Bor wird aus einer Stahlflasche ein Sauerstoffstrom geleitet.

Versuch 7.41

Etwas Aluminiumpulver wird in die entleuchtete Brennerflamme geblasen.

Für die Oxide des Typs M_2O_3 ist im wesentlichen ein ionischer Aufbau mit merklichem kovalentem Bindungsanteil typisch. Letzterer nimmt vom Bor zum Thallium ab (Ursache?). Überwiegend kovalenten Bindungscharakter besitzt lediglich das Oxid des Bors, das wie auch Lithium und Beryllium in ihren Gruppen in seinen Eigenschaften und denen seiner Verbindungen deutlich von den höheren Homologen abweicht.

- Warum existieren in Borverbindungen keine B^{3+} -Kationen?

Auf Grund der Schrägbeziehung im PSE zeigen sich in den Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen von Bor und Silicium deutliche Parallelen.

- Stellen Sie die wichtigsten Eigenschaften (Schmp., Sdp., Gitterstruktur, Löslichkeit in Wasser und Alkohol u. a.) von B_2O_3 und Al_2O_3 gegenüber!

Die hohe Sauerstoffaffinität des Aluminiums macht man sich in der *Alumothermie* zunutze.

- Wo spielen alumothermische Verfahren eine Rolle?

Typisch für die Oxide ist ihr Auftreten in verschiedenen Modifikationen, die sich in ihrem strukturellen Aufbau unterscheiden. Besondere Bedeutung besitzen diese beim Aluminium.

- Was versteht man unter dem Begriff *Modifikation*?
- Welche verschiedenen Modifikationen des Al_2O_3 kennen Sie?

Die Hydroxidverbindungen existieren ebenfalls in verschiedenen Formen, die sich außerdem im Wassergehalt unterscheiden können.

- Welche Hydroxide bzw. Oxidhydroxide des Aluminiums kennen Sie, und welche Bedeutung besitzen diese? Denken Sie dabei an die Vorkommen des Aluminiums in der Natur und an die Gewinnung des Metalls!

Der basische Charakter der Trihydroxide nimmt in der Gruppe vom Bor zum Thallium zu, wobei erwartungsgemäß der Unterschied zwischen Bor und Aluminium am größten ist. Aluminium- und Galliumhydroxid unterscheiden sich in dieser Hinsicht nur wenig voneinander. Beide sind amphoter. Indium und Thallium bilden typische Basen.

- Vergleichen Sie die Änderung der Basizität der Hydroxide der 3. Hauptgruppe mit jener der 1. bzw. 2. Hauptgruppe, und erklären Sie den Unterschied!

Versuch 7.42

Versetzen Sie eine nicht zu verdünnte Boraxlösung, die Sie durch Auflösen einiger Spatelspitzen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, in wenig Wasser hergestellt haben, mit konz. HCl ! Kristallisieren Sie einen Teil der Fällung auf dem Objektträger um, und betrachten Sie diese mit dem Mikroskop! Beschreiben Sie den Habitus der Borsäurekristalle!

- Informieren Sie sich über die Kristallstruktur der Borsäure! Was erhält man bei der stufenweisen Entwässerung der H_3BO_3 ?

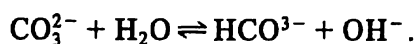
Versuch 7.43

Geben Sie zu einer Al^{3+} -Ionen enthaltenden Lösung tropfenweise verd. NH_3 -Lösung. Wie würden sich Ga^{3+} , In^{3+} - und Tl^{3+} -Ionen verhalten?

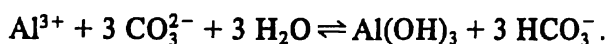
Versuch 7.44

Zu einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung werden Lösungen von Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Natriumacetat gegeben.

Hinweis: Diese Fällungsmittel wirken infolge Protolyse (Erklären Sie diesen Begriff!) als schwache Basen, wie im Falle des Na_2CO_3 anhand folgender Gleichung gezeigt wird:



Als Reaktionsgleichung für die Fällung (»Hydrolysefällung«) ergibt sich demnach schematisch:

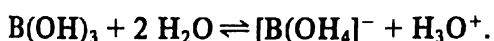


Wenden Sie das sinngemäß auch auf die anderen beiden Fällungsmittel an.

Die Zunahme der Stabilität der Oxydationsstufe +1 mit steigender Ordnungszahl innerhalb der 3. Hauptgruppe kommt deutlich beim Thallium zum Ausdruck, welches beständige Tl(I) -Verbindungen bildet.

- Begründen Sie, warum TlOH eine viel stärkere Base als $\text{Tl}(\text{OH})_3$ ist!

$\text{B}(\text{OH})_3$ ist eine typische *Lewis*-Säure. Veranschaulichen Sie sich das anhand der Valenzstrichformel. Da Bor valenzmäßig nicht abgesättigt ist, wird die Reaktion der Borsäure in Wasser (Protolysereaktion!) verständlich:



Durch Kondensationsreaktionen (→ Hinweis zu Versuch 7.29) entstehen auch kompliziertere Borsäuren, die in Form ihrer Salze (Borate) bekannt sind. Als Beispiel hatten Sie bereits das Anion der Tetraborsäure ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) im Borax kennengelernt.

- Welchen Prinzipien unterliegt der strukturelle Aufbau der Borate?
- Wie läßt sich die trigonale oder tetraedrische Koordination des Bors in den Bor-Sauerstoff-Verbindungen bindungstheoretisch erklären?

Mit einer Reihe von Kationen sind aus wäßrigen Lösungen schwerlösliche Borate fällbar.

Versuch 7.45

Zu einer Boraxlösung (pH-Wert?) gebe man einige Tropfen AgNO_3 - bzw. BaCl_2 -Lösung. Wie verhalten sich die Niederschläge bei Zugabe von verd. HNO_3 ?

In saurer Lösung läßt sich die Borsäure leicht mit Alkoholen verestern.

Versuch 7.46

Eine Spatelspitze Borax wird mit etwa 1 ml CH_3OH und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 erwärmt. Die entweichenden Dämpfe zünde man mit dem Brenner an (Vorsicht, Abzug!).

Beim Schmelzen von Borax mit Metallsalzen entsteht ein glasartiges Produkt von Metaboraten, die charakteristische Färbungen aufweisen. In der qualitativen Analyse benutzt man, wie der folgende Versuch zeigt, die *Boraxperle* als Vorprobenreaktion.

Versuch 7.47

Am Magnesiastäbchen wird so viel Borax geschmolzen, daß eine Perle entsteht. An diese bringt man wenig gepulvertes CuSO_4 , CoSO_4 bzw. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und schmilzt erneut (→ Abschn. 9., Tab. 9.2).

Aluminat-Ionen enthalten das Aluminium vier- und sechsfach koordiniert und sind nur in alkalischer Lösung bzw. im wasserfreien Zustand beständig. In den Aluminiumsalzen sind die Aluminiumkationen in der Regel hydratisiert (vgl. Mg). Ähnliche Verhältnisse liegen bei Ga, In und Tl vor. Bemerkenswert ist die Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen (→ Versuch 7.9).

Versuch 7.48

Eine Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ wird auf dem Objektträger mit einer kalt gesättigten Lösung von K_2SO_4 versetzt und die Kristallbildung mit dem Mikroskop beobachtet.

- Informieren Sie sich über Struktur und Eigenschaften der Alaune!

Spezifische, leicht identifizierbare Fällungen lassen sich von Al^{3+} -Ionen aus wäßriger Lösung nur mit einigen organischen Spezialreagenzien, wie Alizarin S, Oxin u. a., erhalten (Ursache? → Versuch 7.44). Für den analytischen Nachweis zieht man deshalb zweckmäßig die *Thénards-Blau-Reaktion* heran.

Versuch 7.49

Aus einer Al^{3+} -Lösung wird mit verd. NH_3 Aluminium als Hydroxid ausgefällt und der filtrierte Niederschlag auf einer Magnesiarinne mit einem Tropfen stark (!) verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt. Dann wird, gegebenenfalls nach Zusetzen eines Tropfens konz. H_2SO_4 , in der Bunsenbrennerflamme geglüht.

Beschreiben Sie Farbe und Beschaffenheit des Rückstandes. Warum muß die Co^{2+} -Konzentration gering gehalten werden?

Hinweis: Das gebildete Mischoxid der Zusammensetzung CoAl_2O_4 kristallisiert im Spinellgittertyp, der auch bei vielen anderen Oxiden auftritt.

- Informieren Sie sich über den Aufbau des Co-Al-Spinells!

Versuch 7.50

Eine Aluminiumsalzlösung wird tropfenweise im Überschuß mit NaOH versetzt und die erhaltene Lösung nach Zugabe von etwas festem Ammoniumchlorid aufgeköcht (→ Versuch 7.44).

- Welche Vorstellungen haben Sie von der Struktur der Ionen des Aluminiums in basischer Lösung und basischer Schmelze?

Wasserstoffverbindungen

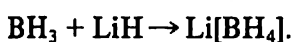
Die Elemente der 3. Hauptgruppe bilden keine salzartigen Wasserstoffverbindungen. Sie existieren in Form dimerer bzw. polymerer Moleküle, für die E—H—E-Bindungen charakteristisch sind.

- Welche Valenzstrichformel kann man für das Diboran formulieren?
- Was wissen Sie über Dreizentrenbindungsorbitale?
- Welche Koordinationszahl besitzt das Bor in den polymeren Boranen?
- Informieren Sie sich über die Struktur höherer Borane anhand eines Lehrbuches!

Die Wasserstoffverbindungen des Bors und des Galliums sind leichtflüchtig. Aluminium- und Indiumhydrid sind hochpolymere feste Stoffe, in denen z. B. Aluminium die Koordinationszahl 6 betätigt.

- Informieren Sie sich über die Struktur des polymeren Aluminiumwasserstoffs!

Stabiler und wichtiger als die reinen Wasserstoffverbindungen sind die komplexen Hydride der 3. Gruppe mit dem Anion $[\text{EH}_4]^-$, das tetraedrisch gebaut ist. Sie entstehen formal durch Stabilisierung der Lewis-Säure EH_3 mit Lewis-Basen, z. B.



- Wozu werden die komplexen Hydride der Elemente der 3. Gruppe vorwiegend verwendet?

Halogenverbindungen

Die Halogenverbindungen des Bors bilden im festen Zustand typische Molekülgitter. Bis auf das Iodid sind sie bei Zimmertemperatur flüssig bzw. gasförmig.

Versuch 7.51

Im Mörser wird eine Spatelspitze B_2O_3 mit der gleichen Menge CaF_2 sowie der doppelten Menge KHSO_4 pulverisiert. Die mit H_2O angefeuchtete Mischung wird mittels Magnesiastäbchen in den Saum einer Bunsenbrennerflamme gebracht:



In Gegenwart von überschüssigen F^- -Ionen reagiert BF_3 zu $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen. Vergleichen Sie diese Reaktion mit dem Verhalten der Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ in wässriger Lösung!

Aluminium und seine höheren Homologen bilden Halogenide mit vorwiegend Schichtengittern (z. B. AlCl_3 , InCl_3) bzw. Molekülgittern (Al_2Br_6 , Al_2I_6 u. a.). Im Dampfzustand liegen meist die dimeren Moleküle vor.

- Begründen Sie das Auftreten von Al_2Cl_6 - bzw. Ga_2Cl_6 -Molekülen!
- Welche Gitter bilden die Fluoride? Warum verhalten sie sich anders als die Chloride?

Aus wäßriger Lösung kristallisieren die wasserhaltigen Salze aus. Beim Erhitzen verstärkt sich die Protolyse, so daß durch Eindampfen im allgemeinen nicht die wasserfreien Salze erhältlich sind (→ Versuch 7.26).

Versuch 7.52

Eine Spatelspitze wasserfreies AlCl_3 wird in ein kleines Becherglas mit H_2O gegeben (heftige Reaktion!). Prüfen Sie den pH-Wert der Lösung!

Zum analytischen Nachweis von Gallium, Indium und Thallium eignet sich die Spektralanalyse.

Neben Bor bilden auch die anderen Elemente der 3. Hauptgruppe in wäßriger Lösung stabile Fluorokomplexe, wie z. B. $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (vgl. mit $[\text{BF}_4]^{-}$!).

Die beständigen Halogenide der Oxydationsstufe +1 unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, wie Löslichkeit u. a., deutlich von den Trihalogeniden, wie es sich am deutlichsten bei den Fl(I) -Verbindungen zeigt.

Versuch 7.53 (Analyse)

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Kationen K^+ , Mg^{2+} und Al^{3+} sowie die Anionen BO_3^{3-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und CO_3^{2-} enthalten kann!

7.5. Kohlenstoffgruppe (4. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 17.)

Die Abnahme des Metallcharakters innerhalb einer Periode und dessen Zunahme innerhalb einer Gruppe bedingen, daß von den Elementen der 4. Hauptgruppe nur Blei und Zinn typische Metalle sind, während Kohlenstoff und Silicium überwiegend nichtmetallischen Charakter besitzen.

- In welchen Strukturen kristallisieren die Elemente der 4. Hauptgruppe?
- Wie ändern sich Schmelz- und Siedepunkte innerhalb der Gruppe?
- Stellen Sie die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Graphit und Diamant gegenüber, und leiten Sie diese von den strukturellen Unterschieden ab!
- Welche Unterschiede bestehen zwischen natürlichem Graphit und Ruß?

Verbrennt Kohlenstoff im Sauerstoffüberschuß, so entsteht Kohlendioxid, das mit Baryt- oder Kalkwasser nachgewiesen werden kann.

Versuch 7.54 (Gruppenversuch)

Ein Porzellanschiffchen wird zu etwa $\frac{1}{4}$ mit Kohlenstoff (Graphit) gefüllt und in ein schwer-schmelzbares Glasrohr geschoben. Über eine zu $\frac{1}{5}$ mit Baryt- oder Kalkwasser gefüllte Waschflasche wird eine Verbindung zu einer Wasserstrahlpumpe hergestellt und vor das Glasrohr eine zu $\frac{1}{4}$ mit Kalilauge gefüllte Waschflasche geschaltet. Danach wird der Kohlenstoff erhitzt und die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt.

Fertigen Sie eine Skizze der Apparatur an!

- Welche Funktion erfüllt die Kalilauge?

Auch vielen Oxiden entzieht bei höheren Temperaturen der Kohlenstoff den Sauerstoff unter Bildung der Oxide CO und CO₂. Auf diese Weise ist es möglich, zahlreiche Metalloxide zu den Metallen zu reduzieren.

- Bei welchen Hüttenprozessen spielt diese Reaktion eine wesentliche Rolle?

Versuch 7.55

Kupfer(II)-oxid und Holzkohlepulver werden im Volumenverhältnis 1:2 gemischt und in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas oder einem kleinen Porzellantiegel einige Minuten bis zur Rotglut erhitzt.

In das erkaltete Reaktionsgemisch läßt man langsam Wasser einfließen und schwemmt auf diese Weise vorsichtig das überschüssige Kohlepulver ab.

Untersuchen Sie den verbleibenden Rückstand.

Die entsprechend Versuch 7.55 ablaufende Reaktion kann auch zum Nachweis organischer Substanzen bzw. zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs dienen, da auch diese durch CuO oxydiert werden.

Versuch 7.56

Etwas Rohr- oder Traubenzucker wird mit der zehnfachen Menge gut ausgeglühtem, pulverförmigem Kupfer(II)-oxid vermischt, in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas geglüht und die Verbrennungsgase über ein Gasableitungsrohr in Ba(OH)₂-Lösung eingeleitet.

Gegenüber den üblichen Lösungsreagenzien verhalten sich die Elemente der 4. Hauptgruppe sehr unterschiedlich.

Versuch 7.57

Untersuchen Sie das Verhalten von Kohlenstoff (Graphit), Silicium, Zinn und Blei gegenüber

- a) konz. HCl,
- b) konz. HNO₃ und
- c) verd. NaOH

in der Kälte und in der Wärme!

Stellen Sie die Ergebnisse tabellarisch zusammen!

Achten Sie besonders auf entweichende Gase!

- In welchen Oxydationsstufen liegen die Elemente in den erhaltenen Lösungen vor?
- Warum sind die Ionen der Ladung +2 in wäßriger Lösung existent, die der Ladung +4 aber nicht?

Auf Grund der Stellung im Periodensystem sind vom Kohlenstoff Oxide mit kovalentem Bindungscharakter zu erwarten. CO₂ und CO sind bei Zimmertemperatur gasförmig, im festen Zustand bilden sie Molekülgitter.

- Schreiben Sie für beide Oxide die Valenzstrichformel auf, und skizzieren Sie das MO-Energieniveauschema!

Versuch 7.58

Im Gasprüfer nach *Scholander* entwickle man aus CaCO_3 mit verd. HCl Kohlendioxid und leite dieses in eine Vorlage, die

- a) H_2O bzw.
- b) ges. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung

enthält.

Prüfen Sie die wäßrige Lösung mit pH-Papier!

- Informieren Sie sich über die Löslichkeit von Carbonaten.
Was sind basische Carbonate?
- Schreiben Sie die Valenzstrukturen für das CO_3^{2-} -Ion auf!
Welche geometrische Anordnung ergibt sich für die Sauerstoffionen, und mit welchen Bindungsorbitalen lassen sich die Bindungen beschreiben?

Versuch 7.59

Zwei Spatelspitzen Natriumformiat (?) werden in einem mit Stopfen und ausgezogener Glasspitze verschlossenen Halbmikroreagenzglas mit konz. H_2SO_4 versetzt und erwärmt. Das entweichende Gas versuche man mit der Bunsenbrennerflamme zu entzünden oder in eine PdCl_2 -Lösung zu leiten, aus der sich infolge Reduktion schwarzes Palladium abscheidet.

- Was verstehen Sie unter Carbonylkomplexen? Auf Grund welcher Eigenschaften kann CO in Komplexverbindungen als Ligand auftreten?
- Was ist Wassergas, und was verstehen Sie unter Generatorgas?

Versuch 7.60

Im Glühröhrchen wird eine Spatelspitze Natriumoxalat erhitzt und das entweichende Gas auf Brennbarkeit bzw. mit PdCl_2 -Lösung geprüft.

- Schreiben Sie die Valenzstrichformel für das Formiat- und das Oxalatanion auf!

Versuch 7.61

Werfen Sie in eine $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung, die mit verd. H_2SO_4 schwach angesäuert wurde, einen kleinen KMnO_4 -Kristall.

Achten Sie auf Farbumschlag und Gasentwicklung.

Hinweis: Die Reduktion der MnO_4^- -Ionen führt zu Mn^{2+} -Ionen.

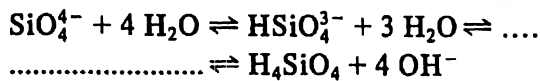
- Die Oxide der Elemente Si, Ge, Sn und Pb weichen in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Kohlenstoffs ab. Welche Erklärung gibt dafür die Bindungstheorie?

Der basische Charakter der Hydroxide nimmt vom Silicium zum Blei deutlich zu, ebenfalls die Stabilität der Oxydationsstufe +2.

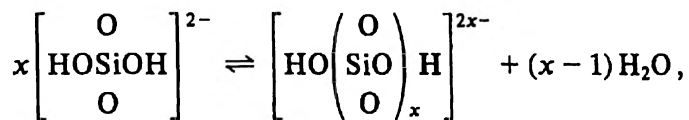
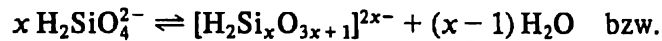
Versuch 7.62

Eine Na-Wasserglaslösung (ermitteln Sie den pH-Wert mit Indikatorpapier!) wird in je einem Reagenzglas mit verd. HCl bzw. einer NH_4Cl -Lösung versetzt. Welche Vorstellungen haben Sie von der Struktur der Anionen in einer Wasserglaslösung? Was beobachten Sie, wenn Sie die Fällung erwärmen?

Hinweis: Es finden Protolyse- und Kondensationsreaktionen statt, die unter den gegebenen Bedingungen zu vielfältigen Produkten führen:



Die wasserstoffhaltigen Anionen sind zur Kondensation befähigt, die zu einer Verknüpfung von SiO_4 -Tetraedern über gemeinsame O-Atome führt, wie schematisch am Beispiel der $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Anionen gezeigt werden soll:



mit $x = 2, 3, \dots \infty$.

- Überlegen Sie sich, worin die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten besteht und warum unter den angegebenen Versuchsbedingungen keine definierten Produkte entstehen.
- Informieren Sie sich in diesem Zusammenhang über die Prinzipien des Aufbaus der kristallinen Silicate!
- Welche Zustandsformen (Modifikationen) des SiO_2 gibt es, und wodurch unterscheiden sie sich?
- Welche strukturellen Unterschiede erwarten Sie zwischen CO und SiO? Wie ist die Beständigkeit beider Verbindungen einzuschätzen?
- Welche grundlegenden Unterschiede bestehen hinsichtlich der Struktur und der Eigenschaften zwischen CO_2 und SiO_2 bzw. zwischen CO_3^{2-} - und SiO_3^{2-} -Anionen?

Versuch 7.63

Wandeln Sie den Versuch 7.62 so ab, daß Sie die Silicatlösung stark verdünnen und in einen Überschuß verd. HCl eingießen. Welchen Unterschied bemerken Sie? Betrachten Sie die Lösung im durchfallenden Licht!

Um SiO_2 oder schwerlösliche Silicate in Lösung zu bringen, ist ein alkalischer Aufschluß nötig.

Versuch 7.64

Etwas Quarzpulver wird mit der etwa sechsfachen Menge eines äquimolaren Gemisches von Na_2CO_3 und K_2CO_3 vermengt und auf der Magnesiumrinne so lange geschmolzen, bis die Gasentwicklung (?) beendet und eine klare Schmelze entstanden ist.

Die Magnesiumrinne wird nach kurzer Abkühlung in einen Kochbecher gestellt, mit Wasser ausgekocht und die Lösung mit HCl angesäuert. Versetzen Sie den abzentrifugierten Niederschlag unter leichtem Erwärmen mit konz. NaOH.

Versuch 7.65

Einige Kriställchen Natriumsilicat oder der Rückstand einiger Tropfen eingedampfter Wasserglaslösung werden mit einem Tropfen stark verdünnter $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung benetzt und auf der Magnesiumrinne geglüht. Vergleichen Sie mit Versuch 7.49! Wie sind die Reaktionsprodukte zu unterscheiden?

- Welche Eigenschaften besitzen SnO_2 und PbO_2 ? Wie kann man sie in Lösung bringen?

Versuch 7.66 (Freiberger Aufschluß)

Eine Spatelspitze SnO_2 wird mit der sechsfachen Menge eines innigen Gemisches aus Schwefel und Na_2CO_3 im Masseverhältnis 1:1 vermischt und in einem kleinen Porzellantiegel, der durch einen Deckel verschlossen ist, zunächst mit kleiner Flamme erwärmt. Nach etwa 15 Minuten erhitzt man mit voller Brennerstärke und läßt langsam abkühlen. Der Tiegelinhalt wird in H_2O gelöst, mit verd. HCl vorsichtig unter dem Abzug angesäuert und der ausfallende Niederschlag (?) in möglichst wenig HCl gelöst. Zur Entfernung des H_2S erwärmt man etwas und verwendet die Lösung für den folgenden Versuch 7.67. Anstelle dieser Lösung kann auch eine andere Sn(IV) -Salzlösung verwendet werden!

Versuch 7.67

Je ein Teil der Lösung von Versuch 7.66 wird versetzt mit

- verd. NaOH , die tropfenweise zugegeben wird,
- einigen Tropfen konz. HNO_3 und Erhitzen zum Sieden,
- einer Zinkgranalie,
- einem Eisennagel, der in die Lösung gehalten wird.

Versuch 7.68 (Leuchtprobe)

Tauchen Sie in die Lösung des Versuches 7.67c) ein mit kaltem Wasser gefülltes großes Reagenzglas, und halten Sie dieses danach in die entleuchtete Bunsenflamme.

Beobachten Sie die Lichterscheinung an der äußeren Oberfläche des Reagenzglases!

Versuch 7.69

Je eine Spatelspitze PbO_2 wird in einem Reagenzglas mit

- 3 Tropfen konz. HNO_3 und
- 3 Tropfen konz. HCl

versetzt.

- Welche Oxide des Elementes Blei gibt es noch?

Versuch 7.70

Geben Sie zu Lösungen von SnCl_2 und $\text{Pb(NO}_3)_2$

- tropfenweise verd. NaOH , und beobachten Sie, wie sich die Fällungen bei Überschuß von OH^- -Ionen verhalten,
- Br_2 -Wasser und
- HgCl_2 -Lösung!

Hinweis: Brom ist ein relativ starkes, HgCl_2 dagegen ein relativ schwaches Oxydationsmittel.

Folgender Versuch soll zeigen, daß im Pb_3O_4 Blei in den Oxydationsstufen +2 und +4 vorliegt und die Oxydationsstufe +2 besonders stabil ist.

Versuch 7.71

Je eine Spatelspitze Pb_3O_4 (Mennige) wird

- mit halbkonz. HNO_3 und
- mit konz. HCl erwärmt.

Achten Sie auf Löslichkeit, Farbänderungen und Gasentwicklung! Etwas PbO_2 wird mit verd. HNO_3 (1 Teil konz. HNO_3 + 1 Teil H_2O) erwärmt. Dann gebe man wenig Bleipulver zu.

- Welche Vorgänge laufen im Bleiakкумуляtor ab?
- Überlegen Sie sich, welche Eigenschaften (Struktur, Basizität) vom GeO_2 und seinem Reaktionsprodukt mit Wasser zu erwarten sind!

Analytisch bedeutungsvoll ist die Bildung von Sulfiden des Zinns und Bleis aus saurer Lösung (SnS_2 , SnS , PbS).

Versuch 7.72

Leiten Sie in schwach HCl -saure Lösungen von SnCl_2 bzw. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ H_2S ein! Behandeln Sie die Niederschläge nach Zentrifugieren und Auswaschen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung (gelbes Ammoniumsulfid)! Vergleichen Sie Ihre Beobachtungen mit den Angaben in Tabelle 9.9 – Trennungsvorgang innerhalb der H_2S -Gruppe.

- Warum verwendet man für Versuch 7.72 eine Polysulfidlösung?

Versuch 7.73

Versetzen Sie Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit

- a) K_2CrO_4 -Lösung, c) Na_2CO_3 -Lösung, e) KI -Lösung!
b) verd. H_2SO_4 , d) verd. HCl und

Beobachten Sie das Verhalten der Fällungen in der Hitze, und betrachten Sie die beim langsamen Abkühlen gebildeten PbCl_2 - und PbI_2 -Kristalle mit dem Mikroskop!

- Worauf führen Sie das ähnliche Verhalten von Pb^{2+} -, Ba^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen gegenüber einigen Fällungsreagenzien zurück?
- Worauf lassen sich die größeren Abweichungen in der Löslichkeit der Chloride bzw. Iodide von Blei- und Erdalkalitionen zurückführen?

Wasserstoffverbindungen

Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe, speziell des Kohlenstoffs, hier systematisch abzuhandeln würde Zielstellung und Umfang dieses Arbeitsbuches übersteigen, da bekanntlich diese beiden Elemente die Grundbausteine aller organischen Verbindungen darstellen. Da neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch die Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Halogene und Schwefel am Aufbau organischer Stoffe beteiligt sind, ergeben sich viele Variationsmöglichkeiten, so daß die Zahl der heute bekannten organischen Verbindungen die der anorganischen um ein vielfaches übersteigt.

- Erläutern Sie Struktur und Bindungsverhältnisse in den Verbindungen Methan, Ethan, Ethylen (Ethen), Acetylen (Ethin) und Benzen.

In den beiden nachfolgenden Versuchen werden lediglich zwei Darstellungsmethoden einfacher Kohlenwasserstoffe beschrieben. Beispiele analytisch bedeutsamer Reaktionen organischer Verbindungen wie

- Vorproben,
- Nachweis der Elemente und
- Nachweis funktioneller Gruppen

sind im Abschnitt 10. zusammenfassend dargestellt.

Versuch 7.74 (Gruppenversuch)

In eine Gasentwicklungsapparatur (100-ml-Erlenmeyerkolben, Tropftrichter, Gasableitung, Druckausgleich – Skizze anfertigen und vorzeigen!) werden einige Spatelspitzen Aluminiumcarbid gegeben, auf das man Wasser tropfen läßt.

- Ein Teil des entweichenden Gases wird pneumatisch in einem Reagenzglas aufgefangen und entzündet. Nach dem Verbrennen wird wenig Kalkwasser in das Reagenzglas gegeben und geschüttelt.
 - Ein anderer Teil des Gases wird entzündet (Vorsicht! Apparatur muß luftfrei sein!) und dann eine glasierte, mit Wasser gefüllte Porzellanschale in die Flamme gehalten.
- Von welcher Säure und welcher Base leitet sich das »Salz« Aluminiumcarbid ab?
 - Welcher Reaktionstyp liegt bei der Umsetzung vor?

Versuch 7.75

In die Gasentwicklungsapparatur von Versuch 7.74 gibt man etwas Calciumcarbid und läßt Wasser zutropfen.

- Versuch 7.74a),
 - Versuch 7.74b),
 - Der Gasstrom wird in eine Lösung von wenig Brom in Eisessig geleitet.
 - Der Gasstrom wird in wenig ammoniakalische AgNO_3 -Lösung geleitet (Vorsicht! Reaktionsprodukt ist im trockenen Zustand explosiv!).
- Warum ist der in der Literatur gewöhnlich zu findende Name Calciumcarbid hier unzweckmäßig gewählt?

Die dem Methan analogen Verbindungen des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis existieren ebenfalls, sind aber wesentlich instabiler und reaktionsfähiger.

- Begründen Sie, in welcher Reihenfolge die Stabilität abnimmt!

Versuch 7.76

In einem trockenen Reagenzglas wird ein Gemisch aus etwa 1 g Magnesiumpulver und 0,5 g gefällter trockener Kieselsäure (bzw. Siliciumdioxid) kräftig erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das Glas zerschlagen und das Reaktionsprodukt in ein unter dem Abzug stehendes Schälchen mit konz. HCl geworfen. Beobachten Sie das Verhalten der aufsteigenden Gasblasen!

Von Silicium und Germanium sind darüber hinaus auch einige den aliphatischen Kettenkohlenwasserstoffen analoge Verbindungen bekannt, jedoch nur bis zu einer sehr begrenzten Zahl von Silicium- bzw. Germaniumatomen in der Kette (beim Silicium bis Si_6H_{14} , beim Germanium bis Ge_9H_{20}).

Halogenverbindungen

- Schreiben Sie die wichtigsten Halogenverbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe auf!

Versuch 7.77

Geben Sie je einen Tropfen CCl_4 und SiCl_4 in ein Reagenzglas mit Wasser (Vorsicht beim Umgang mit SiCl_4 !) Worauf ist das unterschiedliche Verhalten zurückzuführen?

- Welche Eigenschaften besitzen SnCl_4 und PbCl_4 ?
- Wie ändert sich die Beständigkeit der Tetrachloride innerhalb der 4. Hauptgruppe? Geben Sie eine Begründung!

SiO_2 (und damit auch Glasgefäße) wird von HF und seinen wäßrigen Lösungen unter Bildung von SiF_4 angegriffen. Im folgenden Versuch wird HF aus CaF_2 und konz. H_2SO_4 hergestellt und mit SiO_2 zur Reaktion gebracht.

Versuch 7.78 (Bleitiiegelprobe)

Eine Spatelspitze SiO_2 -Pulver wird in einem Bleitiiegel mit etwa einem Viertel der Menge an CaF_2 vermischt und konz. H_2SO_4 zugegeben. Der Tiegel wird mit einem durchbohrten Bleideckel verschlossen, dessen Öffnung mit einem Stück angefeuchtetem schwarzem Filterpapier bedeckt ist. Nach schwachem Erwärmen (Wasserbad!) und evtl. Nachfeuchten des Papiers bildet sich an seiner Unterseite ein weißer Fleck, der mit dem Mikroskop betrachtet wird und im Aussehen der Anhäufung vieler »Schneebälle« gleicht.

- Warum wird Versuch 7.78 mit einem SiO_2 -Überschuß gegenüber CaF_2 durchgeführt? Beachten Sie, daß SiF_4 in Gegenwart von F^- -Ionen im Überschuß $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ionen bilden kann. Formulieren Sie die ablaufenden Reaktionen, wenn CaF_2 im Überschuß vorliegt!
- Vergleichen Sie Bindungscharakter, Struktur und physikalische Eigenschaften von PbF_2 und PbF_4 !

Versuch 7.79 (Analyse)

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Ionen Na^+ , K^+ , $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$, SiO_3^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- enthalten kann.

7.6. Stickstoffgruppe (5. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 18.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Stickstoff als erstes Element der Gruppe ist im Unterschied zu seinen höheren Homologen unter Normalbedingungen gasförmig und liegt als zweiatomiges Molekül vor.

- Worauf beruht die relativ hohe Bindungsenergie des Stickstoffmoleküls von 946 kJ mol^{-1} ?
- Welches chemische Verhalten ist das Resultat dieser hohen Bindungsenergie?

Phosphor, Arsen und Antimon existieren in verschiedenen Modifikationen.

- Stellen Sie die allotropen Modifikationen der Elemente der 5. Hauptgruppe tabellarisch zusammen!
- Informieren Sie sich über die Strukturen des weißen und des roten Phosphors!
- Was ist als Ursache der großen Reaktionsfähigkeit des weißen Phosphors anzusehen?

Entsprechend der Zunahme des Metallcharakters in einer Gruppe zeigt Bismut ausgeprägt metallische Eigenschaften.

Versuch 7.80

Einige Milliliter einer konz. NH_4Cl -Lösung werden mit der gleichen Menge einer konz. KNO_2 -Lösung in einem Reagenzglas miteinander vermischt und erwärmt, bis eine Gasentwicklung eintritt. In den Gasraum des Reagenzglases wird ein brennender Span gehalten.

- Welcher Sonderfall einer Redoxreaktion liegt hier vor?

Die hohe Elektronegativität des Stickstoffs befähigt ihn, mit Alkali- und Erdalkalimetallen Verbindungen salzartigen Charakters zu bilden.

- Welche Eigenschaften sind zu erwarten, wenn Stickstoff mit weniger elektropositiven Elementen der 3. Hauptgruppe (z. B. Bor) reagiert?

Hinweis: Die resultierende Verbindung ist isoelektronisch mit Kohlenstoff.

Versuch 7.81 (Gruppenversuch)

Ein kleiner Eisentiegel (Höhe etwa 4 cm, lichte Weite etwa 5 cm) wird zu $\frac{2}{3}$ mit Magnesiumpulver gefüllt und mit einer Asbestscheibe verschlossen, in die zuvor ein kleines Loch gebohrt wurde.

Der Tiegel mit Inhalt wird so in das Loch einer größeren Asbestscheibe gesetzt, daß der Tiegel zum größeren Teil unten herausragt. Danach wird er mit einer seitlich auf ihn gerichteten Gebläseflamme erhitzt (Schutzbrille!) und von Zeit zu Zeit gedreht. In Ermangelung eines Gebläses kann auch ein gut funktionierender Teclu-Brenner benutzt werden. Nach beendeter Reaktion (etwa 15 Minuten) läßt man den Tiegel erkalten, legt den Kern des Reaktionsgemisches frei (der Außenmantel wird verworfen) und bewahrt diesen für Versuch 7.109 auf (ggf. in einem trockenen Substanzglas, das gut verschlossen wird). Man kann den Versuch auch so durchführen, daß man einen Magnesiumpreßling – hergestellt aus Pulver oder feinen Spänen – auf eine feuerfeste Unterlage legt und mit dem Bunsenbrenner zündet. Der Preßling glüht dann selbständig durch.

- Von welcher Säure und von welcher Base läßt sich der im vorangehenden Versuch entstandene Stoff ableiten?

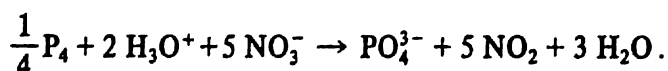
Versuch 7.82

Untersuchen Sie die Löslichkeit von rotem Phosphor in Schwefelkohlenstoff (wenig Phosphor und maximal 1 ml CS_2 verwenden – Abzug).

- Wie verhält sich weißer Phosphor gegenüber CS_2 ? Worauf ist der Unterschied zurückzuführen?

Versuch 7.83

Auf eine Spatelspitze roten Phosphor, der sich in einem Reagenzglas befindet, wird etwa 1 ml konz. HNO_3 gegeben. Gegebenenfalls ist gelinde zu erwärmen (Schutzbrille!). Führen Sie den Versuch unter dem Abzug durch, da nitrose Gase entstehen:



Weisen Sie die gebildeten Phosphationen nach der Vorschrift des Versuches 7.94 nach!

Versuch 7.84

Untersuchen Sie das Verhalten von Arsen, Antimon und Bismut gegenüber konz. HCl und konz. HNO₃ in der Kälte und in der Wärme.

Hinweis: Die Elemente liegen in der salzsauren Lösung (falls Lösung eingetreten ist) in der Oxidationsstufe +3 vor, konz. HNO₃ oxydiert bis zur Stufe +5 (außer Bi).

- Welchen Platz nehmen Arsen, Antimon und Bismut in der elektrochemischen Spannungsreihe ein?

Die für die Elemente der 5. Hauptgruppe zu erwartenden Oxide besitzen die Bruttoformeln E₂O₃ und E₂O₅. Der bevorzugte Bindungstyp ist die Kovalenz.

- Welche Reaktionsprodukte leiten sich von diesen Oxiden mit H₂O ab, und wie ändern sich Azidität und Beständigkeit dieser Verbindungen?

Abweichend von den genannten Oxiden bildet das 1. Element der Gruppe, der Stickstoff, noch eine Reihe weiterer Sauerstoffverbindungen. Welche sind dies?

- Schreiben Sie die Valenzstrichformeln für die Stickstoffoxide auf!
- Im festen Zustand liegt N₂O₅ in salzartiger Form vor. Wie ist es zu formulieren (ionische Grenzformel)?

Versuch 7.85

In einem Glühröhrchen werden etwa 0,2 bis 0,4 g NH₄NO₃ langsam erhitzt, in das entweichende Gas wird ein glimmender Holzspan gehalten. Vorsicht! Bei plötzlichem Erhitzen kann NH₄NO₃ explosionsartig verpuffen!

Versuch 7.86

Im Gasentwickler nach *Scholander* werden einige Kupferspäne mit halbkonz. HNO₃ (etwa 34%ig) übergossen. Was beobachten Sie, wenn das entwickelte Gas mit Luft in Berührung kommt? Leiten Sie einen Teil des Gases in eine FeSO₄-Lösung ein! Wie ändert sich die Farbe der Lösung, wenn sie gekocht wird?

Hinweis: Das entstandene NO bildet mit Fe²⁺-Ionen einen Nitrosylkomplex der Zusammensetzung [Fe(H₂O)₅NO]²⁺. Diese Ionen sind für die Farbänderung verantwortlich.

- Versuchen Sie die Farbigkeit des NO₂ zu erklären, und vergleichen Sie mit dem farblosen N₂O₄! Welche strukturellen Zusammenhänge bestehen zwischen beiden?
- Formulieren Sie die Reaktion des NO₂ mit Wasser und Natronlauge! Wie wird HNO₃ in der Technik hergestellt?

Versuch 7.87

Einige Tropfen einer NaNO₂-Lösung werden mit 3 Tropfen KI- sowie 1 Tropfen Stärkelösung versetzt und mit Essigsäure angesäuert.

Versuch 7.88

Zu einer NaNO₂-Lösung werden einige Kriställchen Amidosulfonsäure H₂NSO₃H gegeben, bis die Gasentwicklung aufgehört hat.

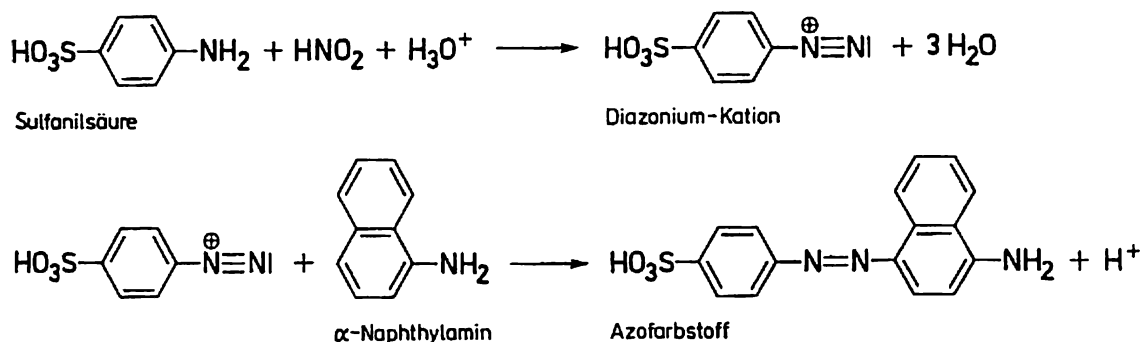
Hinweis: Diese Reaktion dient in der qualitativen Analyse zur Zerstörung von NO₂⁻-Ionen. Das

gleiche Ziel erreicht man auch mit einer 10%igen Harnstofflösung, $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, die mit verd. HCl angesäuert ist.

Versuch 7.89 Nitritnachweis nach Lunge

Ein Körnchen NaNO_2 wird in 1 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen verd. Essigsäure angesäuert. Zu dieser Lösung werden 2 Tropfen essigsaurer Sulfanilsäurelösung (0,5 g Sulfanilsäure in 150 ml 10%iger Essigsäure) und nach Erwärmen 2 Tropfen 0,3%iger α -Naphthylaminlösung zugegeben. Vorsicht beim Umgang mit α -Naphthylamin!

Hinweis: Diese Reaktion ist eine typische Umsetzung der organischen Chemie, die sogenannte »Azokupplung«, die nach folgendem Schema abläuft:



Versuch 7.90

Erhitzen Sie in einem Glühröhrchen je eine Spatelspitze $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 . Mit einem glühenden Holzspan prüfe man die entweichenden Gase. Der aus KNO_3 erhaltene Rückstand wird nach Versuch 7.87 oder 7.89 auf Nitrit geprüft.

Versuch 7.91

Etwa 2 Spatelspitzen KNO_3 werden in einem Reagenzglas mit konz. H_2SO_4 erwärmt (Vorsicht!). Prüfen Sie die Dämpfe mit Unitestpapier. Beobachten Sie die Farbe der entweichenden Dämpfe.

Versuch 7.92 Nitratnachweis nach Lunge

Ein Körnchen KNO_3 wird in 1 ml 5 M Essigsäure gelöst; zu der Lösung wird eine Spatelspitze Zinkpulver gegeben. Die klare Lösung (evtl. filtrieren!) wird nach Versuch 7.89 weiterbehandelt.

Zum Nachweis der NO_3^- -Ionen dient auch die Ringreaktion (\rightarrow Versuch 6:35). Beachten Sie, daß ein zuverlässiger Nitratnachweis nur bei Abwesenheit von Nitrit möglich ist (\rightarrow Versuch 7.88)!

- Begründen Sie die unterschiedliche Oxydationskraft der Säuren HNO_2 bzw. HNO_3 im Vergleich zu den Ionen NO_2^- bzw. NO_3^- !
- Informieren Sie sich über die Oxide und Hydroxidverbindungen der anderen Elemente der 5. Hauptgruppe gründlich im LB 2, und führen Sie erst dann die folgenden Versuche durch!

Versuch 7.93

Auf den Deckel eines Porzellantiegels wird wenig roter Phosphor gegeben und nach dem Entzünden (Abzug!) ein Glastrichter so über den Deckel gestülpt, daß noch eine Luftzufuhr von unten her möglich ist.

Sobald die Verbrennung beendet ist, entfernt man den Trichter und spült die an der Trichterwandung haftende Substanz mit Wasser in ein untergestelltes Becherglas. Die entstandene Lösung

wird mit Unitestpapier auf ihren pH-Wert geprüft und für den nachfolgenden Versuch aufgehoben.

Versuch 7.94

Eine Spatelspitze Phosphor(V)-oxid wird in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegeben (Vorsicht!).

1 ml der Lösung wird anschließend ammoniakalisch gemacht, NH_4Cl sowie MgCl_2 -Lösung werden zugesetzt. Vergleichen Sie mit Versuch 7.34! Untersuchen Sie in gleicher Weise die im Versuch 7.93 erhaltene Lösung!

Eine weitere wichtige Nachweisreaktion für PO_4^{3-} -Ionen ist die Umsetzung mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung, die zur Fällung von $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{aq}$ führt. Informieren Sie sich über diese Reaktion!

- Wozu verwendet man Phosphor(V)-oxid im Laboratorium?

Versuch 7.95

Vergleichen Sie die pH-Werte von Lösungen, die NaH_2PO_4 bzw. Na_2HPO_4 enthalten, mit Unitestpapier!

- Was versteht man unter primären, sekundären und tertiären Phosphaten?

Versuch 7.96

Na_2HPO_4 -Lösung wird mit einer CaCl_2 -Lösung versetzt. Wie ist die Zusammensetzung des Niederschlages? Was ist Apatit?

Versuch 7.97

Auf der Magnesiumrinne glüht man etwas Na_2HPO_4 . Vergleichen Sie dessen Verhalten mit dem des $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$!

Stellen Sie durch Schmelzen von $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ am Magnesiastäbchen Phosphorsalzperlen her, in die Sie kleine Mengen Schwermetallsalze einschmelzen (Cu-, Co-, Ni-, Cr-Salze usw.)! Beobachten Sie die Färbungen der Perle nach Schmelzen in der Oxydations- und Reduktionszone (→ Abschn. 9.)!

- Vergleichen Sie die Ergebnisse mit denen der entsprechenden Boraxperlen (→ Versuch 7.47)!
- SiO_2 gibt in der Phosphorsalzperle ein »Kieselskelett«, in der Boraxperle ist es löslich. Worauf beruht dieser Unterschied?

Während bei Phosphor die Oxydationsstufe +5 am stabilsten ist, erweisen sich bei Arsen, Antimon und Bismut die Verbindungen der Oxydationsstufe +3 als zunehmend beständiger, wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht.

Versuch 7.98

Zu Lösungen von Na_2HPO_3 gebe man unter Erwärmen einige Tropfen HgCl_2 -Lösung bzw. SO_2 -Wasser!

- Formulieren Sie die Valenzstrichformel des Phosphitions!

Versuch 7.99

Etwas As_4O_6 wird unter schwachem Erwärmen in einer Lösung von NaHCO_3 gelöst. Nach dem Erkalten wird tropfenweise Iodwasser zugesetzt. Wie würde sich Bi_2O_3 verhalten?

- Warum ist für das As(III)-oxid die Formulierung als As_4O_6 sinnvoll, für die entsprechende Bismutverbindung als Bi_4O_6 jedoch nicht?

Versuch 7.100

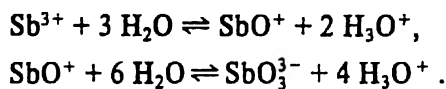
Eine Spatelspitze As_4O_6 wird im Glühröhrchen erhitzt und das Sublimat unter dem Mikroskop betrachtet. Wie verhält es sich mit der Flüchtigkeit der anderen Oxide Sb_4O_6 und Bi_2O_3 ?

Versuch 7.101

3 Tropfen einer MnSO_4 -Lösung werden mit 0,5 ml konz. HNO_3 , 1 ml H_2O und einer Spatelspitze NaBiO_3 versetzt. Dann schüttle man die Mischung einige Zeit. Nach Verdünnen mit H_2O zentrifugiere man vom Ungelösten ab und beobachte die Farbe!

Hinweis: HNO_3 ist allein nicht in der Lage, Mn^{2+} - zu MnO_4^- -Ionen zu oxydieren!

Hydratisierte Kationen existieren in wäßriger Lösung in nachweisbarer Form nur von Bismut in stark saurer Lösung. In verdünnteren Lösungen tritt Hydrolyse ein: z. B. lassen sich für Antimon diese Gleichgewichte folgendermaßen beschreiben:



Versuch 7.102

Je eine Spatelspitze As_4O_6 , Sb_4O_6 und Bi_2O_3 wird in halbkonz. HCl gelöst. Jeweils die Hälfte der Lösungen behandelt man wie folgt:

- Zutropfen von H_2O ,
- Einleiten von H_2S , wobei die Sb- und Bi-Lösungen eventuell etwas verdünnt werden müssen. Die Sulfidniederschläge werden abzentrifugiert und für den Versuch 7.103 aufbewahrt.

Versuch 7.103

Die Sulfidfällungen von Versuch 7.102 werden mit Lösungen von NaOH bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ behandelt. Was geschieht beim wiederholten Ansäuern mit HCl ?

Die Sulfide des Stickstoffs und Phosphors sind reaktionsfähige Stoffe und aus wäßriger Lösung nicht erhältlich.

- Stickstoffsulfide ergeben bei der Reaktion mit H_2O (Hydrolyse) NH_3 und Schwefel in positiven Oxydationsstufen (»Schwefelsäuren«), Phosphorsulfide dagegen H_2S und »Phosphorsäuren«.
- Worauf ist dieser Unterschied zurückzuführen?

Versuch 7.104

Einige Körnchen As_4O_6 und Sb_4O_6 werden mit einigen Tropfen konz. HNO_3 versetzt, erwärmt, die Lösungen zur Trockne eingedampft und die Rückstände mit wenig H_2O aufgenommen. Wie ist die Löslichkeit? Einige Tropfen der arsenhaltigen Lösung werden mit NH_3 -, NH_4Cl - und MgCl_2 -Lösung versetzt. Betrachten Sie die Fällung mit dem Mikroskop, und vergleichen Sie die Kristallform mit der des $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$! Den unlöslichen Antimonrückstand entwässert man vorsichtig und glüht anschließend mit dem Bunsenbrenner, wobei Sb_2O_4 entsteht.

- Welche strukturellen Unterschiede erwarten Sie zwischen N_2O_4 und Sb_2O_4 ?

Wasserstoffverbindungen

Die Elemente der 5. Hauptgruppe bilden Wasserstoffverbindungen der Formel EH_3 . Ihre Stabilität sinkt mit steigender Ordnungszahl, so daß nur NH_3 größere Bedeutung besitzt.

- Wie wird Ammoniak großtechnisch hergestellt?

Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas bilden beim Vermischen ein in feinsten Verteilung entstehendes festes Reaktionsprodukt. Auf dieser Erscheinung beruht ein einfacher Nachweis von Ammoniak bzw. auch von Chlorwasserstoff.

Versuch 7.105

Etwas Magnesiumnitrid (bzw. das Reaktionsprodukt von Versuch 7.81) wird auf ein Uhrglas gegeben und mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet. Darüber hält man

- a) ein Stück feuchtes Unitestpapier,
- b) einen Glasstab, an dessen unterem Ende sich ein Tropfen konz. HCl befindetet.

Zusätzlich ist eine Geruchsprobe durchzuführen.

- Warum reagiert NH_3 in wäßriger Lösung basisch?
- Welche Struktur hat das NH_4^+ -Ion?

Im Labor wird Ammoniak gewonnen, indem Ammoniumsalze mit stärkeren Basen zur Reaktion gebracht werden.

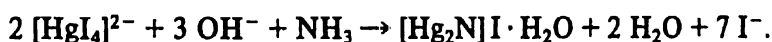
Versuch 7.106

Wiederholung von Versuch 7.105 mit NH_4Cl und NaOH als Reaktionspartner.

Versuch 7.107

Eine Spatelspitze NH_4Cl wird im Gasprüfgerät/nach *Scholander* mit der gleichen Menge CaO gemischt, mit 1 ml Wasser übergossen und das entstehende Gas in einem mit 1 ml Wasser gefüllten Reagenzglas aufgefangen. Ein Teil der Lösung wird mit Unitestpapier geprüft. Ein Tropfen der Lösung wird mit 1 ml Wasser verdünnt und dann mit *Nesslers* Reagens versetzt (\rightarrow Versuch 6.29).

Hinweis: Nesslers Reagens ist eine alkalische Lösung von $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Die Reaktion mit NH_3 läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Ersetzt man im NH_3 formal ein Wasserstoffatom durch die NH_2 -Gruppe, so gelangt man zum Hydrazin.

- Welche Oxydationszahl haben die Stickstoffatome im Hydrazin?
- Schreiben Sie die Valenzstrichformel des Hydrazins auf!

Analog den Ammoniumsalzen leiten sich vom Hydrazin die Hydraziniumsalze ab.

- Welche Formel hat das Hydraziniumsulfat?

Hydrazin und seine Derivate sind Reduktionsmittel. Warum?

Versuch 7.108

Zu einer Iodlösung, die mit etwas Natriumhydrogencarbonat leicht alkalisch gemacht wurde, wird Hydraziniumsulfat gegeben.

Eine weitere Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist die Stickstoffwasserstoffsäure mit einem pK -Wert von etwa 5. Ihre Schwermetallsalze zersetzen sich bei Erhitzen, Schlag oder Stoß explosionsartig.

- Welche Substanzformel besitzt Bleiazid?
- Wo finden Schwermetallazide Verwendung?
- Erklären Sie, warum Natriumazid eine relativ stabile Verbindung ist!

Phosphide werden analog den Nitriden durch Wasser unter Freisetzung von PH_3 hydrolysiert. PH_3 zeigt ähnliches Verhalten wie NH_3 . Seine größere Unbeständigkeit kommt darin zum Ausdruck, daß es sich bereits bei wesentlich niedrigerer Temperatur (150°C) als NH_3 entzündet.

Versuch 7.109

Eine Spatelspitze $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wird mit der gleichen Menge Magnesiumpulver vermischt, im Reagenzglas zum Glühen erhitzt, das erkaltete Reaktionsprodukt mit dem Reagenzglas im Mörser zerkleinert, auf ein Uhrglas gegeben und mit Wasser angefeuchtet. Darüber hält man feuchtes Unitestpapier und führt außerdem eine Geruchsprobe durch (\rightarrow Versuch 7.81).

Hinweis: Phosphin ist ein stark giftiges Gas! Arbeiten Sie unter dem Abzug!

- Wie verändert sich die Acidität der Wasserstoffverbindungen innerhalb der 5. Gruppe?

Die zunehmende Unbeständigkeit der Wasserstoffverbindungen mit steigender Ordnungszahl des Elementes wird zum analytischen Nachweis von Arsen- und Antimonverbindungen genutzt.

Versuch 7.110 *Marshsche Probe*

In ein Reagenzglas gibt man etwas granuliertes Zink, eine Spatelspitze Arsen(III)-oxid, 5 ml verd. H_2SO_4 und einige Tropfen CuSO_4 -Lösung.

Das Glas wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, in dessen Öffnung sich ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr befindet, verschlossen, der Reagenzglasinhalt vorsichtig erwärmt und das entstehende Gas nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet.

In die Flamme hält man eine kalte Porzellanschale und bewegt diese langsam weiter. Der entstandene Beschlag wird mit alkalischer H_2O_2 -Lösung betupft.

Hinweis: Der Versuch ist unbedingt unter dem Abzug durchzuführen! Die CuSO_4 -Lösung hat die Aufgabe, einer häufig eintretenden Hemmung bei der Entwicklung des Wasserstoffs (Überspannung) entgegenzutreten.

Versuch 7.111

Wiederholen Sie Versuch 7.110 mit Antimon(III)-oxid anstelle von Arsen(III)-oxid.

Gegenüber alkalischer H_2O_2 -Lösung werden Sie jetzt keine Reaktion bemerken (wichtige Unterscheidung As—Sb!).

Bismutwasserstoff entsteht in sehr geringer Ausbeute bei der Zersetzung einer pulverförmigen Bismut-Magnesium-Legierung durch Salzsäure. Er ist wenig beständig und zerfällt schon bei Zimmertemperatur.

Halogenverbindungen

Es existieren Verbindungen der allgemeinen Formel EX_3 und EX_5 , die größtenteils durch direkte Halogenierung der Elemente hergestellt werden können. Der Bindungscharakter ist vorwiegend kovalent.

- Welche Strukturen besitzen diese Moleküle? Wenden Sie das VSEPR-Modell an!
- Warum existiert NF_5 nicht?

Außer dem in einem Ionengitter kristallisierenden BiF_3 bilden die Halogenide Molekül- bzw. Schichtgitter.

Vor allem Antimon- und Bismuthalogenide können weitere Halogenidionen anlagern. Dabei entstehen Anionen der Zusammensetzung $[EX_5]^{2-}$, $[E_2X_7]^-$ u. a.

Vergleichen Sie mit dem Verhalten des SiF_4 (Versuch 7.78).

Versuch 7.112

Leiten Sie in einem Halbmikroreagenzglas über einige Antimonspäne einen trockenen Cl_2 -Strom, den Sie einer Cl_2 -Stahlflasche entnehmen. Das Einleiten geschieht durch eine ausgezogene Glasspitze, als Trockenmittel dient konz. H_2SO_4 (Sicherheitswaschflasche nicht vergessen!).

Nach der Chlorierung wird vorsichtig Wasser zugesetzt.

- Wie lassen sich der relativ hohe Schmelzpunkt und hohe Siedepunkt sowie das elektrische Leitvermögen des PCl_5 in bestimmten Lösungsmitteln erklären?

Versuch 7.113 (Analyse)

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Kationen Na^+ , K^+ , Bi^{3+} sowie die Anionen NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} (bzw. AsO_4^{3-}), SbO_3^{3-} (bzw. SbO_4^{3-}), Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} und NO_3^- enthalten kann (→ Abschn. 9.).

7.7. Chalkogene (6. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 19.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Wie Stickstoff ist auch das erste Element der 6. Gruppe gasförmig und bildet unter Normalbedingungen zweiatomige Moleküle.

- Wie erklärt sich die gegenüber dem Stickstoff größere Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs?

Außer dem stabilen O_2 -Molekül existieren noch die weniger stabilen Moleküle O_3 und O_4 . Als Sauerstoffionen sind bekannt: O^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} , O_2^+ .

- Diskutieren Sie die Stabilität dieser Ionen mittels der MO-Beschreibung, benennen Sie die Ionen, und geben Sie jeweils eine Verbindung an, in der diese Ionen enthalten sind!

Die Darstellung des Sauerstoffs geschieht durch Erhitzen seiner Verbindungen.

Versuch 7.114

In trockenen, schwerschmelzbaren Reagenzgläsern werden nacheinander erhitzt

- eine Spatelspitze Quecksilber(II)-oxid,
- eine Spatelspitze Bariumperoxid,
- eine Spatelspitze Kaliumpermanganat und
- eine Mischung aus Kaliumchlorat und wenig Mangandioxid.

In den Gasraum der Reagenzgläser wird jeweils ein glühender Holzspan gehalten.

Die Homologen des Sauerstoffs sind unter Normalbedingungen Feststoffe, wobei auch hier der metallische Charakter mit steigender Ordnungszahl zunimmt.

- Welches sind die Gitterbausteine der nichtmetallischen Modifikationen dieser Elemente?
- Welche Eigenschaften beweisen die Zunahme des metallischen Charakters innerhalb der 6. Hauptgruppe?

Vom Schwefel existieren nur nichtmetallische Modifikationen, die ineinander überführbar sind. Beim Erhitzen des Schwefels finden vielfältige Strukturänderungen statt, die sich in den physikalischen Eigenschaften äußern.

Versuch 7.115

Ein trockenes Reagenzglas wird zu etwa $\frac{1}{3}$ mit gepulvertem Schwefel gefüllt und allmählich erhitzt. Zu beobachten sind Farbe und Viskosität des Schwefels in Abhängigkeit von der Zeitdauer des Erhitzens.

Nachdem die Schmelze zu sieden begonnen hat, wird sie in eine mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale gegossen und mit einem Glasstab die Konsistenz des Erstarrungsproduktes geprüft.

- Welche Strukturänderungen liegen den Vorgängen zugrunde?
- Informieren Sie sich über die wichtigsten Modifikationen des Schwefels und Selens!

Versuch 7.116

Untersuchen Sie die Löslichkeit des Schwefels in

- Wasser,
- Schwefelkohlenstoff (Abzug)!

Nur jeweils einige Schwefelkörnchen und maximal 1 ml Flüssigkeit verwenden!

Gießen Sie anschließend wenige Tropfen der CS₂-Lösung auf einen Objektträger, lassen Sie das Lösungsmittel verdampfen, und beobachten Sie den auskristallisierten Schwefel unter dem Mikroskop!

Analog dem Sauerstoff reagiert Schwefel direkt mit Metallen unter Bildung von Sulfiden.

Versuch 7.117

Etwas Schwefelpulver und ein Tropfen Quecksilber werden im Mörser miteinander verrieben.

Gleiche Teile Eisenfeilspäne und Schwefelpulver werden gemischt und die Mischung auf feuerfester Unterlage mit dem Brenner entzündet (Abzug! Schutzbrille!).

- Wie können Selenide und Telluride hergestellt werden?
- Diskutieren Sie den Bindungscharakter in den Chalkogeniden in Abhängigkeit von der Elektronegativität der beteiligten Metalle!
- Stellen Sie die wichtigsten Oxide des Schwefels, Selens, Tellurs und Poloniums sowie die sich aus ihnen ableitenden Hydroxidverbindungen in einer Tabelle zusammen!
- Wie ändert sich der Bindungscharakter der Oxide? Dokumentieren Sie das am Beispiel der Dioxide! Geben Sie Schmelzpunkte an, und charakterisieren Sie die festen Zustände!

Durch Verbrennen der Elemente der 6. Hauptgruppe an Luft erhält man die Dioxide.

Versuch 7.118

Zünden Sie ein Stück Schwefel auf der Magnesiumrinne an, und halten Sie in die Verbrennungsgase ein Stück angefeuchtetes Unitestpapier sowie einen mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ getränkten Papierstreifen!

Hinweis: Zum Nachweis der Reduktionswirkung des SO_2 kann man auch Iodlösung verwenden.

Versuch 7.119

SO_2 -Wasser wird tropfenweise mit

- I_2 -Wasser und
- essigsaurer KMnO_4 -Lösung

versetzt. Prüfen Sie die Lösungen mit Ba^{2+} -Ionen!

- Welche Spezies liegen im SO_2 -Wasser vor?

Versuch 7.120

Zu einer salzsauren Lösung von Na_2SeO_3 wird SO_2 -Wasser gegeben.

Schweflige Säure kann auch als Oxydationsmittel wirken, wie die folgenden Versuche zeigen.

Versuch 7.121

Leiten Sie in eine Lösung von SO_2 in Wasser H_2S ein!

Versuch 7.122

Eine stark salzsaure Lösung von SnCl_2 wird mit SO_2 -Wasser versetzt und erwärmt.

- In welcher Reihenfolge erhöht sich die Reduktionswirkung der Dioxide von Schwefel, Selen und Tellur in saurer Lösung?

Versuch 7.123

Erhitzen Sie in einem Glühröhrchen etwas Na_2SO_3 bis zum Schmelzen! Dann wird mit verd. HCl versetzt (Geruch?) und zur klaren Lösung BaCl_2 -Lösung gegeben.

- Erläutern Sie die Begriffe *Disproportionierung* und *Synproportionierung*!
- Erläutern Sie den Begriff *Tautomerie* am Beispiel des HSO_3^- -Ions! In welchem Verhältnis steht sie zur Isomerie?

Zur Abtrennung von einer Reihe anderer Anionen benutzt man die Fällung mit Ba^{2+} -Ionen.

Versuch 7.124

Einige Tropfen Na_2SO_3 -Lösung werden mit BaCl_2 -Lösung versetzt. Wie verhält sich der Niederschlag gegenüber verd. HCl ? Die hierbei entstandene Lösung wird mit einem Tropfen konz. HNO_3 erwärmt. Wie werden SO_3^{2-} und SO_4^{2-} -Ionen analytisch getrennt?

Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind in der Oxydationsstufe +6 am beständigsten.

- Wie verhält sich das bei Selen und Tellur?
- Unter welchen Bedingungen ist aus SO_2 das Oxid SO_3 erhältlich? Nach welchen Verfahren gewinnt man H_2SO_4 ?
- Welche Struktureinheiten liegen bei SO_2 und SO_3 im festen Zustand vor?

Versuch 7.125

Wenig Schwefelblume wird mit einigen Tropfen konz. HNO_3 erwärmt. Wenn die überschüssige HNO_3 verdampft ist, wird mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und die Lösung mit BaCl_2 -Lösung versetzt. Wie verhält sich die Fällung beim Kochen mit konz. H_2SO_4 ?

Beachten Sie das Gleichgewicht: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$.

Versuch 7.126

In einem kleinen Nickeltiegel wird etwas KHSO_4 bei kleiner Flamme geschmolzen. Zur Schmelze gibt man etwas Al_2O_3 und erhitzt stärker (saurer Aufschluß!).

- Was ist Di- und Trischwefelsäure? Was versteht man unter Oleum?
- Schreiben Sie die Valenzstrichformel für SO_3 , H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ auf!

Versuch 7.127

Zu einigen Kupferspänen wird einmal verd., zum anderen konz. H_2SO_4 gegeben und erwärmt. Prüfen Sie die entweichenden Gase mit einem mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung getränkten Papierstreifen!

- Stellen Sie die Valenzstrichformeln der Schwefel- und der Tellursäure gegenüber, und begründen Sie die Unterschiede!

Wie erklären Sie sich die relative Unbeständigkeit der Selensäure?

Versuch 7.128

a) Eine Spatelspitze NaNO_3 wird im Reagenzglas mit konz. H_2SO_4 erhitzt (Abzug! Schutzbrille!).

b) Auf ein Stück Holz (abgebranntes Streichholz) gebe man einen Tropfen konz. H_2SO_4 .

- Welche Eigenschaften der Schwefelsäure sind für den Ablauf der Reaktionen verantwortlich?

Die Neigung des Schwefels, —S—S-Ketten auszubilden, hat die Existenz weiterer Schwefel-Sauerstoffsäuren unterschiedlicher Oxydationsstufen zur Folge.

Versuch 7.129

Etwas Na_2SO_3 -Lösung wird mit einer Spatelspitze Schwefel erhitzt und nach einigen Minuten der überschüssige Schwefel abzentrifugiert.

Die Lösung wird mit verd. HCl angesäuert (Geruch?).

Versuch 7.130

Stellen Sie eine Fällung von AgCl her, und versetzen Sie den Niederschlag mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

- Welche Bedeutung hat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als *Fixiersalz* beim photographischen Prozeß?

Versuch 7.131

I_2 -Wasser wird mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt.

Hinweis: Die Oxydation führt zum Tetrathionat-Ion $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

- Schreiben Sie die Valenzstrichformel für die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und das $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Ion!
- Was sind Polythionsäuren?
- Formulieren Sie die Substanz- und Valenzstrichformeln für die dithionige Säure und die Dithionsäure!

Zwei Oxosäuren des Schwefels enthalten eine Peroxogruppe.

Versuch 7.132

Geben Sie zu einer $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung BaCl_2 -Lösung, säuern Sie die klare Lösung mit verd. HCl an, und erwärmen Sie bis zum Sieden!

Versuch 7.133

Versetzen Sie eine angesäuerte $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung mit KI -Lösung!

- Wie sind die Valenzstrichformeln für $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und H_2SO_5 zu schreiben?

Wasserstoffverbindungen

Die Elemente der 6. Gruppe bilden Wasserstoffverbindungen der Formel EH_2 mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter. Die weitaus wichtigste Substanz dieser Verbindungsklasse ist das Wasser.

- In der homologen Reihe H_2Te , H_2Se , H_2S zeigen die Schmelz- und Siedepunkte den nach den Molekularmassen zu erwartenden Gang (welchen und warum?).
- Warum bildet H_2O eine Ausnahme?

Das Vorhandensein bzw. die Bildung geringer Wassermengen kann durch die reversible Wasseraufnahme von CuSO_4 bzw. CoCl_2 und die damit verbundenen Farbänderungen festgestellt werden.

Versuch 7.134

Zu weißem wasserfreiem CuSO_4 und getrocknetem blauem CoCl_2 , die sich jeweils auf trockenen Uhrgläsern befinden, wird ein Tropfen Wasser gegeben. Anschließend werden die Reaktionsprodukte vorsichtig erwärmt.

- In welcher Form kann Wasser in Feststoffen enthalten sein?

Eine andere Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs ist das Wasserstoffperoxid.

- Zeichnen Sie die Strukturformel des Wasserstoffperoxids, und geben Sie die Oxydationszahl des Sauerstoffs in dieser Verbindung an!

Wasserstoffperoxid läßt sich durch Hydrolyse von Natrium- oder Bariumperoxid gewinnen.

- Formulieren Sie die Hydrolyse-reaktion!

Durch Zusatz von etwas Schwefelsäure wird die Ausbeute erhöht. Warum?

Wasserstoffperoxid kann auf Grund seiner »mittleren« Oxydationszahl oxydierend und reduzierend wirken.

Versuch 7.135

In ein Zentrifugenglas werden eine Spatelspitze BaO_2 und 2 ml verd. H_2SO_4 gegeben und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit einigen Tropfen Titanylsulfatlösung versetzt.

Die beobachtete Farb-reaktion wird durch Peroxotitanylionen TiO_2^{2+} hervorgerufen.

Versuch 7.136

Wenig Chrom(III)-Salzlösung wird mit verd. NaOH versetzt, bis sich der primär gebildete Niederschlag wieder gelöst hat. Nach Zugabe von einigen Tropfen 3%iger H_2O_2 -Lösung wird erwärmt, bis die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat.

Versuch 7.137

Etwa 1 ml Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) wird mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 angesäuert. Zu dieser Lösung wird tropfenweise eine verd. KMnO_4 -Lösung gegeben. Achten Sie auf Farbänderung und Gasentwicklung!

Schwefelwasserstoff wird im Laboratorium durch Einwirkung von Salzsäure auf technisches Eisensulfid oder durch Erhitzen von Paraffin-Schwefel-Stäbchen hergestellt. Zu seinem analytischen Nachweis dient die Schwarzfärbung von Bleiacetatpapier.

H_2S repräsentiert eine schwache zweiprotonige Säure, wirkt als Reduktionsmittel und bildet mit einer Reihe von Metallionen Sulfide, die bei unterschiedlichem pH-Wert in Lösung gehen bzw. ausfallen.

Versuch 7.138

Ein Körnchen FeS wird auf ein Uhrglas gegeben und unter dem Abzug mit etwas verd. HCl übergossen. Darüber hält man

- a) feuchtes Unitestpapier und
- b) feuchtes Bleiacetatpapier.

Versuch 7.139

- a) Etwa 1 ml H_2S -Wasser wird mit einigen Tropfen konz. HNO_3 erhitzt.
- b) Zu etwas H_2S -Wasser wird tropfenweise Iodlösung gegeben.

Versuch 7.140

- a) Zu verd. Lösung von
 1. Calciumchlorid,
 2. Kupfersulfat,
 3. Zinksulfat und
 4. Eisen(II)-sulfat,die jeweils mit einigen Tropfen HCl angesäuert sind, wird H_2S -Wasser gegeben.
- b) Wiederholung von a), wobei anstelle der Salzsäure Essigsäure und einige Tropfen Natriumacetatlösung zugesetzt werden.

- c) Wiederholung von a), wobei anstelle der Salzsäure einige Tropfen Ammoniaklösung und NH_4Cl zugesetzt werden.

Der Nachweis von Schwefel aller Oxydationsstufen in unbekanntem Substanzen beruht auf der Bildung von schwarzem Silbersulfid.

Versuch 7.141 (Hepar-Probe)

Etwas Soda wird am Magnesiastäbchen zu einer Perle zusammenschmolzen, eine Spur der auf Schwefel zu prüfenden Substanz hinzugegeben, in der Oxydationsflamme des Brenners kurzzeitig erhitzt (Beseitigung störender Stoffe) und schließlich reduzierend geschmolzen.

Die erkaltete Perle preßt man dann zusammen mit einem Tropfen Wasser auf ein Silberblech.

- Die Schwarzfärbung des Silberbleches beruht auf der Reaktion von Ag^+ mit S^{2-} -Ionen. Welches Oxydationsmittel oxydiert elementares Silber zu Silber(I)?

Versuch 7.142 (Hempel-Probe)

Lesen Sie sich vor Durchführung dieses Versuches die grundsätzlichen Bemerkungen des Abschnittes 10.2. durch!

Eine kleine Menge der Untersuchungssubstanz wird mit einem kleinen Stück Natrium in einem Glühröhrchen bis zum Aufglühen der Mischung erhitzt. Das noch heiße Glas wird in eine sehr verd. Lösung von Natriumnitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ gegeben.

Halogenverbindungen

Informieren Sie sich über die Halogenverbindungen im LB 2, Abschnitt 19.1.4.!

- Geben Sie die Struktur der Moleküle SF_2 , SF_4 und SF_6 an!
Von den Sauerstoffsäuren leiten sich Oxyhalogenide ab (Thionylchlorid? Sulfurylchlorid?).
- Informieren Sie sich über die Eigenschaften dieser Verbindungen!

Versuch 7.143

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Kationen Na^+ und K^+ sowie die Anionen S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , CO_3^{2-} und NO_3^- enthalten kann (→ Abschn. 9.)!

7.8. Halogene (7. Hauptgruppe)

(→ LB 2, Abschn. 20.)

Elemente und Sauerstoffverbindungen

Die gesetzmäßige Abstufung der Eigenschaften mit zunehmender Ordnungszahl ist bei den Elementen der 7. Hauptgruppe besonders deutlich ausgeprägt. Die Ausnahmestellung des Fluors als erstem Element der Gruppe kommt jedoch erst bei den Verbindungen stärker zum Ausdruck.

- Stellen Sie die Eigenschaften der Halogene, die sich mit steigender Ordnungszahl kontinuierlich ändern, tabellarisch zusammen!

Alle Elemente sind Nichtmetalle und bilden im Gaszustand zweiatomige Moleküle.

- Welcher Bindungsgrad ergibt sich aus dem MO-Termschema für die X_2 -Moleküle?

Auf Grund der Reaktivität der Halogenatome und der relativ geringen X-X-Bindungsenergie kommen die Halogene in der Natur nicht im freien Zustand vor. Zu ihrer Darstellung muß demzufolge von ihren natürlichen Verbindungen ausgegangen werden.

Versuch 7.144

Im Gasprüfer nach *Scholander* läßt man auf eine Mischung aus feingepulvertem Kochsalz und Mangandioxid etwas konz. H_2SO_4 tropfen.

Das entstehende Gas (evtl. etwas erwärmen!) wird in ein Reagenzglas mit wenig Wasser gedrückt. Führen Sie vorsichtig eine Geruchsprobe durch, und geben Sie dann einen Tropfen Lackmuslösung in das Reagenzglas.

- Was geschieht, wenn Chlor in Wasser eingeleitet wird?
- Wie werden die anderen Halogene hergestellt?

Die Halogene sind in Wasser und noch besser (warum?) in organischen Lösungsmitteln löslich. Die in organischen Lösungsmitteln auftretenden Färbungen können zur Identifizierung der elementaren Halogene benutzt werden. Zum Nachweis von elementarem Iod benutzt man außerdem die Färbung einer Iod-Stärke-Einschlußverbindung.

Versuch 7.145

Zu 1 ml Wasser wird ein Tropfen Br_2 -Wasser gegeben (Abzug), die erhaltene Lösung anschließend mit etwa 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform versetzt und der Reagenzglasinhalt kräftig geschüttelt. Einige Tropfen I_2 -Wasser werden gleichermaßen behandelt.

Auf Grund ihres Bestrebens, negativ einwertige Halogenidionen zu bilden, sind die Halogene Oxydationsmittel; ihre Oxydationswirkung nimmt dabei vom Iod zum Fluor zu (warum?). Diese Tatsache kann zum Nachweis von Iodiden und Bromiden genutzt werden.

Versuch 7.146

Eine Br^- - und I^- -Ionen enthaltende Lösung (stark verdünnt!) wird mit etwa 0,5 ml CCl_4 versetzt. Unter ständigem Schütteln wird dann tropfenweise (!) Cl_2 -Wasser bis zum Überschuß zugegeben. Beobachten Sie die auftretenden Farbänderungen!

Analytisch bedeutungsvoll sind die Fällungen der Halogenide Chlorid, Bromid und Iodid mit Ag^+ -Ionen. Die Löslichkeit der Silberhalogenide nimmt vom Fluorid zum Iodid ab.

Versuch 7.147

Zu verdünnten Lösungen, die Cl^- , Br^- und I^- -Ionen enthalten, wird verdünnte $AgNO_3$ -Lösung gegeben, bis die Fällungen vollständig sind. Die Niederschläge werden abzentrifugiert und mit

- $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung (kalt gesättigt),
- konz. NH_3 -Lösung und
- $Na_2S_2O_3$ -Lösung

versetzt.

Versuch 7.148

Untersuchen Sie in Analogie zur Durchführung des Versuches 7.146 das Verhalten von

- a) Chlor gegenüber KI,
- b) Brom gegenüber KI,
- c) Brom gegenüber KCl und
- d) Iod gegenüber KBr

(Cl₂- bzw. Br₂- bzw. I₂-Wasser verwenden!).

Mittels Cl₂-Wasser lassen sich I⁻- neben Br⁻-Ionen nachweisen.

Versuch 7.149

Je 2 Tropfen KBr- und KI-Lösung werden mit 1 ml H₂O und 1 ml CCl₄ versetzt, anschließend wird Cl₂-Wasser tropfenweise (!) zugesetzt. Nach jeder Zugabe wird kräftig geschüttelt. Beachten Sie die auftretenden Farbänderungen!

Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Halogenen und Sauerstoff sind relativ gering; der Bindungscharakter in den Halogen-Sauerstoff-Verbindungen wird folglich überwiegend kovalent sein. Die Zusammensetzung der Moleküle reicht von den Dihalogenoxiden (Oxydationsstufe +1) bis zu den Dihalogenheptoxiden (Oxydationsstufe +7). Das Fluor bildet die Sauerstoffverbindungen OF₂ und O₂F₂, die als Sauerstofffluoride zu formulieren sind.

- Begründen Sie, warum andere Sauerstoffverbindungen des Fluors nicht bekannt sind!
- In welcher Weise ändert sich die Bindungspolarität vom OF₂ bis zum Br₂O?

Die Oxide sind unbeständige Verbindungen. Sie zerfallen leicht in die Elemente.

Versuch 7.150

Ein Kriställchen (nicht mehr) KClO₃ wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt und vorsichtig erwärmt (Sparflamme).

Führen Sie den Versuch unter dem Abzug durch, und wenden Sie die Öffnung des Glases vom Körper ab! (Schutzbrille!)

- Stellen Sie die wichtigsten Halogenoxide in einer Tabelle zusammen!

Größere Bedeutung haben die von den Oxiden formal ableitbaren Säuren, die zwar nur in einigen Fällen zu isolieren sind, jedoch alle in Form ihrer Salze existieren.

Hypohalogenite (XO⁻) und Halogenite (XO₂⁻):

Versuch 7.151

Zu je 1 ml Cl₂-, Br₂- und I₂-Wasser wird tropfenweise verd. NaOH gegeben, bis die Färbungen verschwunden sind. Überzeugen Sie sich davon durch Zugabe einiger Tropfen CCl₄!

Säuern Sie dann mit verd. H₂SO₄ wieder an!

Versuch 7.152

Durch tropfenweises Zugeben von verd. NaOH zu mit Eiswasser gekühltem Cl₂-Wasser (bis Farbe und Geruch des Chlors gerade nicht mehr wahrnehmbar sind) stelle man sich eine Hypochloritlösung her!

Geben Sie zu einem Teil der Lösung einige Tropfen Indigolösung (Bleichlauge?), zum anderen KI-Lösung!

Versuch 7.153

Eine Spatelspitze Chlorkalk, $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$, wird in Wasser und einigen Tropfen verd. NaOH aufgeschlämmt, filtriert und ein Teil der Lösung mit NiSO_4 -Lösung, die andere Hälfte mit MnCl_2 -Lösung versetzt.

Hinweis: Ni^{2+} -Ionen werden zu NiOOH , Mn^{2+} -Ionen zu dunkelbraunem $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ oxydiert.

Wiederholen Sie den Versuch mit CaCl_2 -Lösung!

- Schreiben Sie die Valenzstrichformel für das ClO^- - und ClO_2^- -Ion auf!

Halogenate (XO_3^-) und Perhalogenate (XO_4^-):

Versuch 7.154

Etwa 1 ml halbkonz. KOH wird im siedenden Wasserbad erwärmt, in die heiße Lösung Cl_2 -Gas aus einer Druckgasflasche eingeleitet, bis kein Gas mehr absorbiert wird, und dann wieder im Wasserbad erhitzt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Vergleichen Sie die Darstellung der Halogenate mit der der Hypohalogenite!

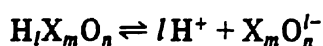
Verwenden Sie die erhaltene Lösung für den folgenden Versuch!

Versuch 7.155

Zu einem Teil der aus Versuch 7.154 erhaltenen Lösung gebe man einige Tropfen Indigolösung, zum anderen KI -Lösung! Wiederholen Sie den Versuch, nachdem die Ausgangslösung mit verd. HCl angesäuert wurde!

Vergleichen Sie die Ergebnisse mit Versuch 7.152!

Die Redoxeeigenschaften der Sauerstoffsäuren hängen stark von der H^+ -Konzentration ab, da sie das Dissoziationsgleichgewicht der Säuren



beeinflusst. In der Regel wirken die Anionen von Sauerstoffsäuren nicht oxydierend, während die freien Säuren große Oxydationskraft besitzen.

- Begründen Sie die unterschiedlichen Eigenschaften von Anion und freier Säure anhand von Valenzstrichformeln!

Versuch 7.156

Füllen Sie drei Reagenzgläser mit je 1 ml KIO_3 -, drei mit KBrO_3 - und weitere drei mit KClO_3 -Lösung! Stellen Sie die Lösungen in drei Serien in der Reihenfolge ClO_3^- – BrO_3^- – IO_3^- auf.

Zur ersten Serie wird je 1 ml eines Puffergemisches aus 15 ml 2 N Natriumacetatlösung und 2 ml verd. Essigsäure (Pufferlösung gruppenweise herstellen!) gegeben. Die zweite Serie säuert man mit 1 ml verd. Essigsäure an, und zur dritten fügt man je 1 ml verd. HCl .

Nun gibt man zu allen Lösungen 5 Tropfen KI -Lösung, die mit Stärkelösung (warum?) versetzt wurde.

- Schließen Sie aus dem Versuch 7.156 auf die Reihenfolge, in der die Säurestärke zunimmt!

Versuch 7.157

Eine Spatelspitze KClO_3 wird mit konz. HCl versetzt und unter dem Abzug vorsichtig erwärmt. Gasentwicklung?

Versuch 7.158

Ein Kristall KClO_3 wird auf einem Stück Holzkohle vor dem Lötrohr erhitzt. Vorsicht, keine größeren Mengen verwenden! Bromate und Iodate reagieren ähnlich!

Hinweis: Um ein Wegblasen des Kristalls zu verhindern, wird er in eine Vertiefung gelegt, die man sich mit einem Spatel oder einem Pfennigstück herstellt.

Zum analytischen Nachweis der Halogenate eignen sich neben den Oxydationseigenschaften auch Fällungsreaktionen.

Versuch 7.159

Nicht zu verdünnte Lösungen von KClO_3 , KBrO_3 und KIO_3 werden mit

- a) AgNO_3 -Lösung und
- b) BaCl_2 -Lösung

tropfenweise versetzt.

Wie verhalten sich die Niederschläge nach Zusatz von größeren Mengen H_2O und die Silberfällungen gegenüber verd. NH_3 -Lösungen?

Versuch 7.160

Einige Tropfen einer KClO_3 -Lösung werden mit

- a) SO_2 -Wasser im Überschuß und
- b) verd. H_2SO_4 und einer Zinkgranalie versetzt.

Nach Beschleunigung der Reaktionen im Wasserbad und nach Abdekantieren von der Zn-Granalie werden verd. HNO_3 - und AgNO_3 -Lösung zugegeben.

Versuch 7.161

Erhitzen Sie vorsichtig in einem kleinen Reagenzglas 2 Spatelspitzen KClO_3 , bis eine zähflüssige Schmelze entstanden ist! Versuchen Sie, den erkalteten Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser zu lösen, und bringen Sie einen Tropfen der heißen Lösung auf den Objektträger. Die nach Abkühlung entstandenen Kristalle betrachten Sie mit dem Mikroskop. Ein anderer Teil wird mit verd. HNO_3 angesäuert und mit AgNO_3 -Lösung versetzt.

Versuch 7.162

Das Erhitzen des KClO_3 wird wiederholt, nachdem etwas MnO_2 zugesetzt wurde. Halten Sie einen glühenden Holzspan über die Probe! Welcher Unterschied tritt auf?

Versuch 7.163

Geben Sie zu 1 ml Wasser 2 Tropfen Perchlorsäure (70%ig) und eine Zinkgranalie! Nach einigen Minuten wird die vom Zink dekantierte Lösung auf Cl^- -Ionen geprüft.

- Wie erklären Sie sich die relativ große Stabilität der Perchlorsäure in wässriger Lösung?
- Welches Verhalten zeigt wasserfreie HClO_4 ?

Versuch 7.164

Säuern Sie eine perchlorhaltige Lösung mit verd. H_2SO_4 an, und geben Sie etwas TiOSO_4 -Lösung zu! Dann reduzieren Sie, wie im Versuch 7.163 beschrieben, mit einer Zinkgranalie! Prüfen Sie die erhaltene Lösung mit AgNO_3 !

- Wie kann man sich die relative Unbeständigkeit der Perbromate erklären? Vergleichen Sie mit SeO_4^{2-} und AsO_4^{3-} !
- Wie sind die Periodsäuren zu formulieren? Vergleichen Sie mit Tellursäure und Bismutsäure bzw. den Säureanhydriden!

Interhalogenverbindungen

Informieren Sie sich im LB 2, Abschnitt 20.1.4., über diese Verbindungen sowie über ihre Molekülstruktur!

Mit der Abnahme der Elektronegativität vom Fluor zum Iod nimmt auch die Polarität der Interhalogenverbindungen zu. Diese wird am größten sein, wenn beide Partner im PSE möglichst weit voneinander entfernt stehen.

- Was können Sie hinsichtlich der Löslichkeit der Interhalogenverbindungen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln aussagen?
- Wie reagieren die Interhalogenverbindungen mit Wasser?

Wasserstoffverbindungen

Alle Halogene bilden gasförmige Wasserstoffverbindungen der Formel HX. Mit sich verringernder Molmasse dieser Verbindungen erniedrigt sich ihr Siedepunkt, wobei Fluorwasserstoff eine Ausnahme macht.

- Informieren Sie sich über das MO-Termschema des Fluorwasserstoffs!
- Warum hat Fluorwasserstoff einen relativ hohen Siedepunkt?

In wäßriger Lösung sind alle Halogenwasserstoffe Säuren.

- Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen!

Die Säurestärke nimmt dabei vom Fluorwasserstoff zum Iodwasserstoff zu.

- Erklären Sie diese Tatsache!

Im Laboratorium können die Halogenwasserstoffe durch Umsetzen von Halogeniden mit schwerflüchtigen Säuren hergestellt werden.

Versuch 7.165

Eine Spatelspitze NaCl wird im Reagenzglas mit 0,5 ml konz. H_2SO_4 übergossen. Die Mischung wird mit kleiner Flamme vorsichtig erwärmt (Abzug! Schutzbrille!).

An die Öffnung des Reagenzglases wird nacheinander

- a) feuchtes Unitestpapier und
 - b) ein an einem Glasstab hängender Tropfen konz. NH_3 -Lösung gehalten.
- Warum wird mit festem Salz und mit konz. Säure gearbeitet?
 - Wie wird HCl großtechnisch hergestellt?

Versuch 7.166

Wiederholen Sie den Versuch 7.165 derart, daß Sie das entweichende Gas in Wasser einleiten, in dem etwas Magnesiumpulver aufgeschlämmt wurde!

Versuch 7.167

Untersuchen Sie das Verhalten von CaF_2 , KBr und KI gegenüber konz. H_2SO_4 ! Achten Sie auf Analogien und Unterschiede zum Versuch 7.165!

Schütteln Sie bei der Umsetzung von CaF_2 mit H_2SO_4 nach dem Erkalten den Reagenzglasinhalt, und beobachten Sie das Herabfließen der Säure von der Reagenzglaswandung!

- Wodurch sind die beobachteten Unterschiede verursacht?
- Wie lassen sich nach dem gleichen Reaktionsprinzip reiner Brom- und Iodwasserstoff herstellen?

Die Fähigkeit des Fluorwasserstoffs, Siliciumdioxid anzugreifen, kann zum analytischen Nachweis von SiO_2 genutzt werden (→ Versuch 7.78, Bleitiegelprobe).

Pseudohalogene (→ LB 2, Abschn. 17.2.4.)

Vom Kohlenstoff leiten sich Verbindungen ab, die in ihrem Verhalten weitgehende Ähnlichkeiten mit den Halogenen aufweisen: Dicyan $(\text{CN})_2$ und Dirhodan $(\text{SCN})_2$. Deshalb sollen sie an dieser Stelle behandelt werden.

Die den Halogenwasserstoffen vergleichbaren Verbindungen sind die schwachen Säuren Cyanwasserstoff HCN und Rhodanwasserstoff HSCN , deren Säureanionen eine Reihe von Reaktionen ergeben, die mit denen der Halogenidionen vergleichbar sind.

Beachten Sie bei den folgenden Versuchen, daß Cyanide und die aus ihnen freigesetzte Blausäure außerordentlich giftig sind! Das Entwickeln von HCN darf nur unter dem Abzug vorgenommen werden. Die Geruchsprobe erfolgt unter vorsichtigem Zufächeln.

Versuch 7.168

Einige Körnchen KCN werden in einem Freiburger Mörser mit etwa 2 Spatelspitzen KHSO_4 verrieben. Prüfen Sie den Geruch!

Versuch 7.169

Zu etwa 0,5 ml KCN -Lösung gebe man tropfenweise AgNO_3 -Lösung! Schütteln Sie nach jedem Tropfen gut um! Wenn eine bleibende Fällung erreicht ist, wird der Niederschlag abzentrifugiert und sein Verhalten gegenüber

- a) verd. HNO_3 und
- b) NH_3 -Lösung

geprüft. Vergleichen Sie mit AgCl !

Eine Trennung von Cl^- - und CN^- -Ionen gelingt, wenn man die schwache Blausäure aus der wäßrigen Lösung mit CO_2 austreibt.

Versuch 7.170

In den Gasprüfer gibt man ein Gemisch aus KCN - und NaCl -Lösung und fügt einige Spatelspitzen festes NaHCO_3 zu, bis sich ein Bodenkörper bildet. In die Vorlage gibt man salpetersaure

AgNO₃-Lösung. Nun wird ein CO₂-Strom durch die Lösung geleitet. Das Übertreiben von HCN läßt sich durch Erwärmen im Wasserbad beschleunigen.

- Wie verhalten sich CN⁻-Ionen gegenüber konz. H₂SO₄ und konz. KOH (Hydrolyse)?

Alkalicyanide zeigen in der Schmelze gute Reduktionseigenschaften, wobei sie zu Cyanaten oxidiert werden. Man kann diese Reaktion zur Reduktion von schwerlöslichen Metalloxiden zu freien Metallen benutzen (Aufschluß schwerlöslicher Stoffe → Tab. 9.7).

Versuch 7.171

Etwas SnO₂ wird mit dem dreifachen Überschuß an KCN vermischt und in einem Glühröhrchen geschmolzen.

Versuch 7.172

Zu einer FeSO₄-Lösung gibt man tropfenweise KCN-Lösung, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag wieder gelöst hat. Dann fügt man einen Tropfen FeCl₃-Lösung zu und säuert mit HCl an. Berliner Blau?

- Wieso eignet sich das CN⁻-Ion als Komplexlignand? Wie ist seine Valenzstrichformel zu formulieren?
- Mit welchen Molekülen ist das CN⁻-Ion isoelektronisch?

Versuch 7.173

5 Tropfen KCN-Lösung werden mit 2 Tropfen (NH₄)₂S_x versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird in verd. HCl aufgenommen, und ein Tropfen FeCl₃-Lösung wird zugeetzt.

Versuch 7.174

Etwas KSCN-Lösung wird mit verd. HNO₃ angesäuert und AgNO₃-Lösung zugegeben. Wie verhält sich der Niederschlag gegenüber NH₃-Lösung?

Versuch 7.175 (Analyse)

Analysieren Sie ein Substanzgemisch, das die Kationen K⁺ und Na⁺sowie die Anionen CN⁻, SCN⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻ und ClO₄⁻ enthalten kann! (→ Abschn. 9.).

8. Nebengruppenelemente

Während im Abschnitt 7. das typische Reaktionsverhalten der Elemente untersucht wurde, deren Atome mit steigender Kernladungszahl die s- und p-Orbitale der letzten Schale besetzen (Hauptgruppenelemente), sollen jetzt jene Elemente betrachtet werden, die mit zunehmender Kernladungszahl ihre Elektronen in die d-Orbitale der zweitletzten bzw. in die f-Orbitale der drittletzten Schale einbauen. Diese Elemente werden als Nebengruppenelemente bezeichnet.

- Informieren Sie sich im LB 1, Abschnitt 5.1., über die Einordnung der Nebengruppenelemente in das PSE!
- Verschaffen Sie sich im LB 2, Abschnitt 22., einen ersten Überblick über die wesentlichsten Eigenschaften der Nebengruppenelemente!

Die chemischen Eigenschaften der Nebengruppenelemente einer Periode sind nicht so sehr voneinander verschieden wie die der Hauptgruppenelemente einer Periode.

- Geben Sie eine Erklärung für diesen Sachverhalt!

Aus diesem Grunde soll bei der Betrachtung des Reaktionsverhaltens der Nebengruppenelemente in zweifacher Hinsicht von der Systematik des Abschnittes 7. abgewichen werden:

1. Die Elemente werden, um Gemeinsamkeiten deutlicher zu machen, nicht in der Reihenfolge der Elementgruppen, sondern in der einer schrittweisen Besetzung der d-Orbitale abgehandelt. Die Versuche sollen dabei, bis auf wenige Ausnahmen, wie z. B. Mo, W, Ag, Cd, Hg, auf die 3d-Elemente beschränkt bleiben.
2. Die Elemente werden jeweils summarisch hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber einem bestimmten Reaktionspartner, wie beispielsweise Säuren, Basen usw., betrachtet. Dadurch soll das Erkennen analoger Reaktionsabläufe sowie die Anwendung bestimmter Reagenzien zum Nachweis und zur Trennung der Elemente erleichtert werden.

Neben vielen Gemeinsamkeiten, die die Nebengruppenelemente aufweisen, darf jedoch nicht übersehen werden, daß auch hier die Gesetzmäßigkeiten des PSE, wenn auch in abgeschwächter Form, wirksam werden. Das hat zur Folge, daß sich die Nebengruppenelemente in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auch deutlich voneinander unterscheiden.

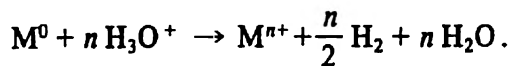
- Verdeutlichen Sie sich das Gesagte anhand der im LB 2 enthaltenen Tabellen über die Eigenschaften der Elemente der einzelnen Nebengruppen!

8.1. Verhalten der Metalle gegenüber Salzsäure und Salpetersäure (Auflösen der Metalle)

Alle Nebengruppenelemente sind Metalle. Die meisten von ihnen besitzen, entweder selbst oder als Legierungspartner, große praktische Bedeutung als Werkstoffe. Die Einsatzmöglichkeit eines Werkstoffes wird u. a. ganz wesentlich durch sein Korrosionsverhalten bestimmt. In der Praxis spielen in diesem Zusammenhang saure Lösungen eine Rolle. Die folgenden Versuche sollen deshalb Kenntnisse darüber vermitteln, wie sich die hier interessierenden Metalle gegenüber den beiden genannten Säuren verhalten.

Dabei ist folgendes zu beachten:

Unedle Metalle (negatives Standardpotential) lösen sich in HCl unter Wasserstoffentwicklung:

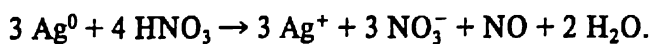


Hierbei ist festzustellen, daß bei sehr reinen Metallen oftmals eine kaum merkbare oder gar keine Reaktion zu verzeichnen ist (Überspannung des Wasserstoffes). Die Zugabe eines Tropfens $CuSO_4$ -Lösung bringt dann durch Lokalelementbildung die Reaktion in Gang.

Salpetersäure löst unedle Metalle, je nach verwendeter Konzentration, unter Wasserstoffentwicklung oder Bildung von nitrosen Gasen.

- Woran wäre die Bildung nitrosen Gase zu erkennen? Was wirkt in diesem Fall als Oxydationsmittel?

Edle Metalle (positives Standardpotential) werden von HCl nicht angegriffen, dagegen löst konzentrierte Salpetersäure die meisten von ihnen, z. B.



Konzentrierte Salpetersäure kann (bei edlen und unedlen Metallen) durch Ausbildung dünner Oxidhäutchen ebenfalls Passivierungserscheinungen hervorrufen; durch Kochen werden diese meist mechanisch zerstört, so daß dann in der Hitze eine Reaktion zu beobachten ist, die wieder aufhört, sobald das Erhitzen unterbrochen wird.

Versuch 8.1

In 10 Reagenzgläsern werden jeweils einige Granalien der Metalle Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn mit etwas konz. HCl übergossen.

Nachdem die Reaktion in der Kälte beobachtet wurde, wird in den Fällen erhitzt, wo bisher keine Reaktion zu beobachten war.

Anschließend wird zu allen Reagenzgläsern die dreifache Menge Wasser gegeben und ermittelt, in welchen Fällen die Reaktion weiterläuft.

Versuch 8.2

Analog zum Versuch 8.1 wird das Verhalten der Metalle gegenüber

- verd. HNO_3
- halbkonz. HNO_3 und
- konz. HNO_3

in der Kälte und in der Hitze untersucht.

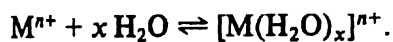
Versuch 8.3

Untersuchen Sie das Verhalten der 4d-Elemente Mo, Ag und Cd sowie der 5d-Elemente W und Hg gegenüber HCl und HNO₃!

- Stellen Sie die Ergebnisse der Versuche 8.1 bis 8.3 für die untersuchten Metalle nach den Gesichtspunkten
 - Reaktion mit HCl,
 - Farbe der salzsauren Lösung,
 - Oxydationszahl des Metalls in der sauren Lösung,
 - Reaktion mit HNO₃,
 - Farbe der salpetersauren Lösung und
 - Oxydationszahl des Metalls in der salpetersauren Lösungzusammen!
- Informieren Sie sich in der Literatur über das Verhalten des selteneren Elementes Sc gegenüber Säuren!

8.2. Verhalten der Metallionen gegenüber Wasser (Aquokomplexbildung)

Die beim Auflösen der Metalle in wässriger Lösung entstehenden Metallionen besitzen im allgemeinen die Ionenladungszahl +2 oder +3 und sind stets hydratisiert: $M^{n+}(aq)$. In vielen Fällen handelt es sich hierbei um gut definierte Aquokomplexe:



- Leiten Sie aus der Struktur des Wassermoleküls seine Fähigkeit zur Komplexbildung ab!

Beim Auskristallisieren dieser Salze aus ihren wässrigen Lösungen können solche Aquokomplexe Gitterplätze mit unveränderter Koordinationszahl besitzen; durch gleichzeitige Koordination von Anionen, Zuordnung eines Wassermoleküls zu mehreren Metallionen u. ä. ist jedoch das Verhältnis $M^{n+}:H_2O$ im festen Salz in den meisten Fällen ein anderes als in Lösung.

- Informieren Sie sich im LB 2 über den Begriff Kristallwasser!

In Abhängigkeit von der Größe des Ionenpotentials können Protonen der komplex gebundenen Wassermoleküle gelockert und anschließend abgespalten werden, so daß eine Vielzahl von Aquokomplexen *Kationsäuren* darstellen:

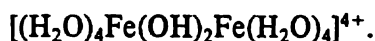


Dieser Effekt hat zur Folge, daß beim Auflösen von Salzen in Wasser ein pH-Wert <7 zu beobachten ist.

- Überlegen Sie, welcher Zusammenhang zwischen dem Ionenradius des Metallions und der Acidität des betreffenden Aquokations besteht!

Die Verhältnisse in Lösungen können sich noch dadurch komplizieren, daß sich die Hydroxo-

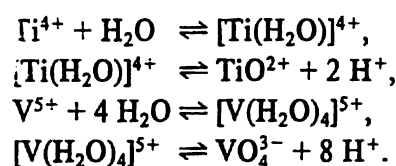
aquo-Komplexe zu Mehrkernkomplexen vereinigen, z. B.



- Überlegen Sie sich die Struktur und die Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Eisenionen in diesem Komplex!

Derartige Mehrkernkomplexe bilden sich oft recht langsam, so daß sich frisch hergestellte und ältere Lösungen in ihrem Verhalten deutlich unterscheiden.

Diejenigen Übergangselemente, die in höheren Oxydationszahlen als +3 auftreten, bilden keine Aquokomplexe mehr, sondern hier dominieren Oxokomplexe. Man kann annehmen, daß nach der Hydratation H^+ -Ionen abgespalten werden, wie es die nachstehenden Gleichungen veranschaulichen:



- Stellen Sie tabellarisch die wichtigsten einfachen Oxoanionen von Titanium(IV), Vanadium(V), Molybdän(VI) und Wolfram(VI) zusammen!

Die Bildung stabiler Aquokomplexe ist auch die Ursache dafür, daß die wäßrigen Lösungen einiger Nebengruppenelemente typische Färbungen aufweisen.

- Welche Aquokomplexe der 3d-Reihe sind farbig?
- Erklären Sie das Zustandekommen der Farbigkeit eines Aquokomplexes mit dem Ligandenfeldmodell (→ LB 1, Abschn. 11.1.)!

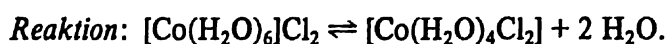
Versuch 8.4

Eine kleine Menge $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wird im Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, bis ein weißes Pulver entsteht. Dieses wird in Wasser gelöst, die erhaltene Lösung dampft man vorsichtig zur Trockne ein.

- Informieren Sie sich im LB 2 über die Struktur von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$!
- Formulieren Sie die Gleichungen für die Vorgänge, die bei der Durchführung des Versuches ablaufen!

Versuch 8.5

Etwas festes Cobalt(II)-chlorid wird in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung gekocht. Den einen Teil der Lösung dampft man vorsichtig bis zur Trockne ein, den anderen Teil versetzt man mit Ethanol.



- Geben Sie die Namen und die Farben dieser Komplexe an!

Versuch 8.6

Etwas Chromium(III)-Salz (Chlorid, Sulfat oder Alaun) wird fein gepulvert und in der Kälte in einigen Millilitern Wasser aufgelöst. Anschließend wird zum Sieden erhitzt; danach läßt man die Lösung erkalten.

Reaktion: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$.

- Geben Sie die Namen und die Farben beider Komplexe an!
- Was versteht man unter Hydratisomerie?

Versuch 8.7

5 Reagenzgläser werden mit je 1 ml Wasser und einigen Tropfen Universalindikator versetzt; dazu gibt man jeweils einige Körnchen Scandium(III)-Salz, Mangan(II)-Salz, Eisen(II)-Salz, Eisen(III)-Salz und Zinksalz.

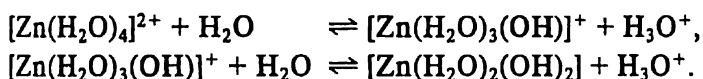
- Tragen Sie in eine Tabelle den ermittelten ungefähren pH-Wert der einzelnen Salzlösungen ein!

8.3. Verhalten der Metallionen gegenüber Natronlauge (Bildung von Hydroxiden und Hydroxokomplexen)

Die Hydroxide der Nebengruppenelemente besitzen relativ kleine Löslichkeitsprodukte. Daraus folgt, daß die Aquokationen bei Zugabe von NaOH als schwerlösliche Hydroxide ausfallen.

- Was versteht man unter dem *Löslichkeitsprodukt* und dem pK_L -Wert einer Verbindung?

Der Mechanismus der Fällung beruht darauf, daß die durch Protolyse der Aquosäuren im Gleichgewicht vorhandenen Hydroniumionen (\rightarrow S. 227) durch die Base OH^- neutralisiert werden, wodurch das Protolysegleichgewicht nach rechts verschoben wird:

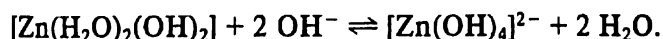


Vereinfachte Reaktion: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Durch Säurezusatz kann dementsprechend der Reaktionsverlauf umgekehrt werden.

Die Fällungsprodukte sind, wie obiges Reaktionsschema zeigt, richtiger als Aquoxide zu bezeichnen; ihre Bildung kann auch über Mehrkernkomplexe verlaufen.

Eine Reihe von Metallionen lagert bei hoher OH^- -Konzentration weitere OH^- -Ionen an; dadurch entstehen lösliche Hydroxokomplexanionen:



Vereinfachte Reaktion: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Hydroxide bzw. Aquoxide, die sich in Basen unter Hydroxokomplexbildung lösen, heißen amphotere Hydroxide.

Die Aquokationen der Metalle mit einer Oxydationszahl größer als +3 sind nur in stark saurer Lösung beständig; in neutraler Lösung liegen sie als Oxidhydroxide [z. B. $\text{TiO}(\text{OH})_2$] bzw. lösliche Oxokomplexe vor (z. B. VO_3^-).

Versuch 8.8

Auf der Magnesiarinne wird etwas TiO_2 mit der sechsfachen Menge $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ geschmolzen und der Schmelzkuchen in verd. H_2SO_4 gelöst.

Reaktion beim Schmelzen: $\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow [\text{TiO}]\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

Die erhaltene Lösung wird geteilt. Ein Teil der Lösung wird mit Wasser verdünnt und gekocht, der andere Teil mit verd. NaOH versetzt.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Versuch 8.9

Zu verdünnten Lösungen, die Sc^{3+} -, Cr^{3+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Ag^+ -, Zn^{2+} -, Cd^{2+} - bzw. Hg^{2+} -Ionen enthalten, wird tropfenweise unter Umschütteln 0,1 N NaOH bis zur beginnenden Fällung gegeben. Anschließend wird im Überschuß 2 N NaOH zugegeben.

- Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse nach den Gesichtspunkten
 - Formel des Fällungsproduktes,
 - Farbe des Fällungsproduktes,
 - Löslichkeit im NaOH-Überschuß,
 - Farbe der Lösung und
 - Formel des Hydroxokomplexeszusammen!

Versuch 8.10

Versetzen Sie die Lösungen der Hydroxokomplexe vorsichtig unter Umschütteln mit verd. HCl, bis das Hydroxid wieder ausfällt. Geben Sie anschließend zu allen Hydroxidfällungen bis zur deutlich sauren Reaktion HCl!

- Erklären und verallgemeinern Sie Ihr Versuchsergebnis!

8.4. Verhalten von Metallionen gegenüber Ammoniak (Bildung von Hydroxiden und Amminkomplexen)

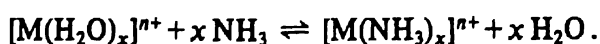
Eine wäßrige Ammoniaklösung zeigt schwach basische Reaktion.

- Welches Gleichgewicht liegt vor, und wie ist die Gleichgewichtslage (pK)?

Dementsprechend ist bei Zugabe von Ammoniaklösung zu den Salzlösungen der Nebengruppenelemente eine Hydroxidfällung zu erwarten, sofern die OH^- -Konzentration ausreicht, das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten. Zu beachten ist, daß die OH^- -Konzentration in Gegenwart von NH_4^+ -Ionen weiter verringert wird, so daß dadurch bedingt auch eine Fällung ausbleiben kann.

- Erklären Sie mittels des Massenwirkungsgesetzes, warum in Gegenwart von Ammoniumsalzen die OH^- -Konzentration einer Ammoniaklösung geringer wird. Formulieren Sie die entsprechende mathematische Beziehung!

Die geringe OH^- -Konzentration einer Ammoniaklösung reicht in keinem Fall aus, primäre Fällungsprodukte in Hydroxokomplexe zu überführen. Die trotzdem in einigen Fällen zu beobachtende Auflösung ist auf die Bildung stabiler und löslicher Amminkomplexe zurückzuführen:



- Leiten Sie aus der Struktur des Ammoniakmoleküls seine Fähigkeit zur Komplexbildung ab!

Die Färbung der Amminkomplexe ist gegenüber der der Aquokomplexe zum kurzwelligeren Teil des sichtbaren Spektralbereiches verschoben.

- Erklären Sie diese Feststellung mit der Ligandenfeldtheorie!

Versuch 8.11

Zu den Salzlösungen der Nebengruppenelemente (Auswahl analog Versuch 8.9) wird tropfenweise 2 N NH₃ bis zum Überschuß gegeben; dabei ist besonders auf anfangs ausfallende Niederschläge und deren Färbung zu achten.

- Stellen Sie Ihre Versuchsergebnisse hinsichtlich
 - Farbe der Ausgangslösung,
 - Fällungsprodukt mit NH₃ (Formel),
 - Löslichkeit im Ammoniaküberschuß,
 - Farbe der ammoniakalischen Lösung und
 - Formel des Amminkomplexes
 zusammen!

Versuch 8.12

Wiederholen Sie Versuch 8.11, indem Sie zu je 1 ml der Salzlösungen vor der Ammoniakzugabe eine halbe Spatelspitze festes NH₄Cl geben!

- Welche Hydroxide fallen mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht aus?

8.5. Ionentrennung durch Hydroxidfällung

Die Hydroxide besitzen verschiedene Löslichkeitsprodukte, deshalb benötigt man für ihre Fällung unterschiedliche OH⁻-Konzentrationen. Da während der Fällung die Metallionenkonzentration sinkt, fallen die Hydroxide jeweils innerhalb eines bestimmten pH-Bereiches vollständig aus:

Verbindung	K_L	pK_L	Fällungs-pH-Bereich
Mn(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-15}$		7,9 bis 9,4
Ni(OH) ₂	$2,7 \cdot 10^{-17}$		6,7 bis 8,2
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$		4,5 bis 5,6
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$		2,2 bis 3,2

- Vervollständigen Sie die Tabelle, und erklären Sie den Zusammenhang der Tabellenwerte!

Unterscheiden sich die Fällungsbereiche hinreichend voneinander (mindestens 2 pH-Einheiten), wie das bei zwei- und dreiwertigen Metallionen der Fall ist, gelingt eine Ionentrennung über die Hydroxidfällung.

Versuch 8.13

Eine Lösung, die Fe³⁺- und Ni²⁺-Ionen enthält, wird mit etwas festem NH₄Cl und danach in der Siedehitze mit Ammoniaklösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Anschließend wird filtriert und der Niederschlag gewaschen.

- Welche Reaktionen sind abgelaufen? Welche Verbindung befindet sich im Filtrerrückstand, welche im Filtrat?

Der Filtrerrückstand wird mit verd. HCl gelöst und mit einigen Tropfen NH₄SCN versetzt [Eisen(III)-Nachweis!]. Das Filtrat wird geteilt. In einem Teil wiederholt man in salzsaurer Lösung den Eisennachweis, zum anderen Teil gibt man einige Tropfen Diacetyldioximlösung [Nickelnachweis!] (→ Abschn. 9.).

8.6. Verhalten von Metallionen gegenüber Sulfidionen

Analog zu den Hydroxiden sind auch die Sulfide der Nebengruppenelemente schwerlöslich, wobei auch hier graduelle Unterschiede bestehen:

Sulfid	K_L
CuS	10^{-44}
CoS	10^{-22}

Entsprechend der Beziehung

$$c_{H^+} = \sqrt{K \frac{c_{H_2S}}{c_{S^{2-}}}}$$

und den unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten der Sulfide kann die Sulfidfällung durch Änderung des pH-Werts der Lösung gesteuert werden. Analog wie bei Hydroxidfällungen kann deshalb auch die Sulfidfällung zur Ionentrennung herangezogen werden.

- Leiten Sie die oben angegebene Beziehung ab!
- Welches der genannten Sulfide würde (gleiche Metallionenkonzentration vorausgesetzt) bei niedrigerem pH-Wert auszufallen beginnen?

Da mit einer höheren S²⁻-Konzentration (entsprechend obiger Beziehung) eine höhere OH⁻-Konzentration verbunden ist, kann es vorkommen, daß bei Zugabe von S²⁻-Ionen zu einer Salzlösung anstelle des Sulfids das Hydroxid ausfällt [z. B. Cr(OH)₃].

Das S²⁻-Ion kann als Reduktionsmittel außerdem Redoxreaktionen hervorrufen. So wird Eisen(III) zunächst zu Eisen(II) reduziert, bevor es als FeS ausfällt.

Einige Sulfide (z. B. NiS, CoS) wandeln sich nach der Fällung in stabilere, schwerlöslichere Formen mit kleinerem Löslichkeitsprodukt um.

- Wie könnte dieser Effekt praktisch nachgewiesen werden?

Versuch 8.14

Geben Sie zu den Salzlösungen der Nebengruppenelemente (Auswahl analog Versuch 8.9) H₂S-Wasser. Nachdem Sie das Beobachtungsergebnis notiert haben, werden zu jedem Reagenzglas einige Tropfen Ammoniaklösung gegeben.

Dekantieren Sie von den Niederschlägen, und untersuchen Sie die Löslichkeit des Niederschlags gegenüber

- verd. HCl,

- konz. HCl und
- konz. HNO₃!

Tabellieren Sie das Versuchsergebnis (Formel des Fällungsproduktes, Farbe des Fällungsproduktes, Säurelöslichkeit)!

Versuch 8.15

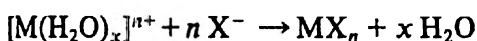
Eine Lösung, die Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen enthält, wird mit einigen Tropfen verd. HCl versetzt, danach wird H₂S eingeleitet (oder H₂S-Wasser zugegeben). Man läßt den Niederschlag absitzen und überzeugt sich durch nochmalige H₂S-Zugabe von der Vollständigkeit der Fällung.

Der Niederschlag wird abfiltriert, im Filtrat das H₂S verkocht, ammoniakalisch gemacht und abermals H₂S zugegeben.

- Durch welche Beobachtung haben Sie erkannt, daß Cu und Zn getrennt worden sind?

8.7. Reaktionen der Metallionen mit Halogenid- und Pseudohalogenidionen

Werden zu den Salzlösungen der Nebengruppenelemente Halogenid- oder Pseudohalogenidionen (X⁻) hinzugefügt, so kann es einmal zur Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen entsprechend der Reaktion



kommen.

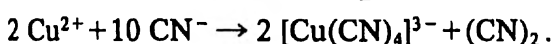
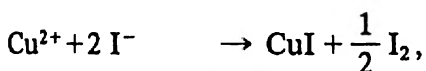
Darüber hinaus können jedoch in Abhängigkeit von der X⁻-Konzentration auch verschiedenartige Halogeno- bzw. Pseudohalogenokomplexe entstehen, z. B.



Dieser Effekt äußert sich darin, daß zuerst ausgefällte Produkte sich im Überschuß der zugegebenen Ionenart wieder auflösen.

Die Halogeno- oder Pseudohalogenokomplexe vieler Metallionen sind in organischen Lösungsmitteln besser löslich als in Wasser, d. h., der Verteilungskoeffizient (→ AB 0, Abschn. 12.3.) zwischen wäßriger und organischer Phase ist größer als 1. Das erlaubt, verbunden mit der Tatsache, daß die Verteilungskoeffizienten für verschiedene Komplexe verschieden sind, sowohl eine Anreicherung eines Komplexes in der organischen Phase und damit eine Trennung von solchen Metallionen, die in der wäßrigen Phase zurückbleiben (weil sie keine entsprechenden Komplexe bilden), als auch eine Trennung der Metallkomplexe voneinander durch vielstufige Extraktion.

Die zur Fällung oder Komplexbildung eingesetzten Ionen sind außerdem Reduktionsmittel; das kann zur Folge haben, daß Fällungs- bzw. Komplexbildungsreaktionen mit Redoxreaktionen gekoppelt ablaufen, z. B.



- Beweisen Sie, daß es sich um Redoxreaktionen handelt (Teilvorgänge der Oxydation und Reduktion formulieren)!

Hinweis: Blausäure und Cyanidlösungen sind außerordentlich starke, sofort wirkende Gifte! Dar-
aus folgt:

1. Cyanidlösungen dürfen nur unter einem gut ziehenden Abzug angesäuert werden!
2. Schwach alkalische Cyanidlösungen dürfen erst nach Reaktion mit 20%iger Eisen(II)-sulfatlösung in den Ausguß gegossen werden.
3. Cyanidlösungen dürfen nicht mit dem Mund in Pipetten gesaugt werden, und sie dürfen auch nicht mit Wunden in Berührung kommen!
4. Nach dem Arbeiten mit Cyaniden müssen die Hände sorgfältig gewaschen werden!

Versuch 8.16

Zu in 6 Reagenzgläsern befindlichen AgNO_3 -Lösungen werden langsam und tropfenweise jeweils Lösungen von KF, KCl, KBr, KI, KCN und KSCN gegeben.

- Welche Anionen bilden stabile Komplexe mit Ag^+ -Ionen?
- Erklären Sie Löslichkeit und Farbe der Silberhalogenide (\rightarrow LB 2, Polarisation)!

Versuch 8.17

Zu den schwerlöslichen Verbindungen von Versuch 8.16 (nochmals herstellen!) wird jeweils etwas

- Ammoniaklösung,
- Kaliumcyanidlösung bzw.
- Kaliumthiocyanatlösung

gegeben.

- Welche Aussagen ergeben sich über die relative Stabilität der Ammin-, Cyano- und Thiocyanatokomplexe?
- Tabellieren Sie die Ergebnisse der Versuche 8.16 und 8.17!

Versuch 8.18

Eine Quecksilber(I)-nitratlösung wird mit verd. HCl versetzt. Vom Niederschlag wird abfiltriert und dieser wird mit Ammoniaklösung übergossen.

Reaktion: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

(Kalomel: »schön schwarz«)

- Beweisen Sie, daß es sich hier um eine Redoxreaktion handelt! Welcher Sonderfall einer Redoxreaktion liegt vor?

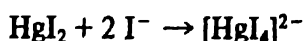
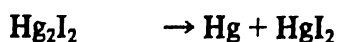
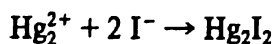
Versuch 8.19

Eine Quecksilber(I)-Salzlösung wird tropfenweise mit KI-Lösung im Überschuß versetzt.

Versuch 8.20

Wiederholen Sie Versuch 8.19 mit HgCl_2 -Lösung!

- Bringen Sie die Beobachtungsergebnisse der Versuche 8.19 und 8.20 mit dem nachfolgend skizzierten Reaktionsablauf in Übereinstimmung!

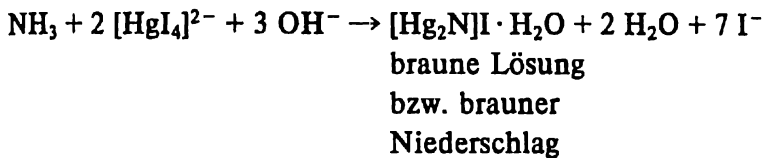


- Formulieren Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen für die Versuche 8.19 und 8.20 in der Reihenfolge ihres Ablaufs!

$K_2[HgI_4]$ dient als *Nesslers* Reagens zum Nachweis geringer Spuren von Ammoniak in wäßrigen Lösungen.

Versuch 8.21

Geben Sie zu sehr verdünnter Ammoniaklösung einige Tropfen NaOH und einige Tropfen der Lösung von Versuch 8.20!



Versuch 8.22

Zu einer $HgCl_2$ -Lösung wird tropfenweise KSCN-Lösung gegeben, bis ein deutlicher Überschuß vorliegt.

- Welche Reaktionen spielen sich ab, wenn als stabiles Endprodukt $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ -Ionen vorliegen? Benennen Sie den Komplex, und geben Sie seine Farbe an!

Kaliumcyanid bildet mit Hg^{2+} -Ionen im allgemeinen keinen Niederschlag, sondern das wenig dissoziierte, aber lösliche $Hg(CN)_2$; im Überschuß des Fällungsmittels entsteht der ebenfalls lösliche und farblose Tetracyanomercurat(II)-Komplex.

- Welche Formel hat dieser Komplex?

Cyanokomplexe werden u. a. auch von Kupfer, Cadmium und Eisen gebildet; Kupfer(II) wird dabei zu Kupfer(I) reduziert (\rightarrow S. 233).

Versuch 8.23

Eine $CuSO_4$ -Lösung wird tropfenweise mit KCN-Lösung im Überschuß versetzt (Abzug! Dicyan!), anschließend wird H_2S -Wasser zugegeben.

Versuch 8.24

Wiederholen Sie Versuch 8.23 mit einer Cd-Salzlösung!

- Welche Formeln und Namen besitzen die Komplexe, welcher hat die größere Komplexzerfallskonstante?
- Welche Bedeutung hat das Ergebnis der Versuche 8.23 und 8.24 für den Nachweis von Cd neben Cu?

Versuch 8.25

Einige Tropfen frisch bereiteter $FeSO_4$ -Lösung werden tropfenweise im Überschuß mit KCN-Lösung versetzt. Zu je einem Teil der entstandenen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung werden einige Tropfen $FeSO_4$ bzw. $FeCl_3$ gegeben.

Versuch 8.26

Einige Tropfen $FeCl_3$ -Lösung werden mit KCN im Überschuß versetzt. Zu je einem Teil der gebildeten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung werden einige Tropfen $FeSO_4$ bzw. $FeCl_3$ gegeben.

- Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus den Versuchen 8.25 und 8.26 für den Nachweis von Eisen(II) bzw. Eisen(III)?

Fe^{3+} -Ionen bilden in stark salzsaurer Lösung das stabile Komplexion $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, dieses ist in Ether besser löslich als in der salzsauren wäßrigen Lösung.

Versuch 8.27

Eine FeCl_3 -Lösung wird mit der dreifachen Menge konz. HCl versetzt und in Eiswasser gekühlt. In einem Schütteltrichter wird die Lösung dann mit der gleichen Menge Ether versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Danach läßt man die wäßrige Phase ablaufen und prüft einen Teil davon durch Zusatz von Thiocyanatlösung auf Eisen(III).

Der Extraktionseffekt wird deutlich, wenn man zum Vergleich einen Teil der Ausgangslösung mit Thiocyanat versetzt.

Stabiler als der Chlorokomplex ist der Hexafluoroferrat(III)-Komplex. Das hat zur Folge, daß in Gegenwart einer ausreichenden Menge an F^- -Ionen der sehr empfindliche Eisennachweis mit SCN^- -Ionen ausbleibt.

Versuch 8.28

Eine verd. FeCl_3 -Lösung wird mit Thiocyanatlösung bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt; anschließend wird NaF zugegeben und geschüttelt.

Auch Phosphat- und Oxalationen bilden mit Eisen(III) stabile Komplexe.

Versuch 8.29

Zu einer FeCl_3 -Lösung wird jeweils Phosphorsäure und Oxalsäure gegeben.

- Benennen Sie die entstandenen Komplexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, und geben Sie ihre Farbe an!
- Informieren Sie sich über den Begriff *Maskierung*!

Co^{2+} -Ionen bilden mit SCN^- -Ionen Tetrathiocyanatocobaltat-Ionen. Dieses komplexe Anion zerfällt in wäßriger Lösung leicht wieder, in nichtwäßrigen Lösungen ist es stabil und gut löslich.

Versuch 8.30

Etwas CoCl_2 -Lösung wird mit etwas festem KSCN versetzt. Die Lösung wird mit 1 ml eines Ether-Pentanol-Gemisches überschichtet und geschüttelt.

- Warum stören Fe^{3+} -Ionen diese Reaktion, und wie könnte die Störung umgangen werden?

8.8. Reaktionen der Metallionen mit organischen Komplexbildnern

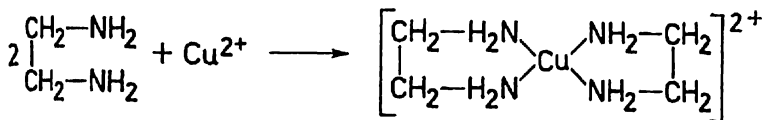
Die bisher betrachteten Komplexbildner (OH^- , NH_3 , H_2O , CN^- usw.) beanspruchten stets nur eine Koordinationsstelle des Zentralions; die Ursache liegt darin, daß diese Moleküle und Ionen nur ein Donatoratom für die Komplexbildung zur Verfügung stellen können – sie werden deshalb auch als einzähnige Liganden bezeichnet.

- Formulieren Sie die Elektronenformeln des CN^- -Ions und des CO , und überlegen Sie, warum diese überwiegend als einzähnige Liganden fungieren!

Bei größeren, speziell organischen Molekülen oder Ionen können jedoch zwei oder mehrere Do-

natoratome eines Teilchens mit dem Zentralion koordinieren; man spricht dann von zwei-, drei- und mehrzähligen Liganden. Das führt zu einer Ringbildung, die vorzugsweise dann erfolgt, wenn sich ein spannungsfreier Fünf- oder Sechsring bilden kann.

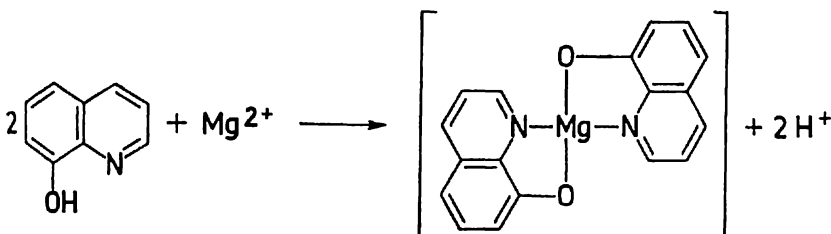
Verbindungen, in denen ein zwei- oder mehrzähliger Ligand mit einem Metallion einen cyclischen Komplex bildet, werden als Chelatkomplexe oder kurz Chelate bezeichnet, wie z. B.



Ethylendiamin (en)

Durch die Chelatbildung erhöht sich die Stabilität eines Komplexsystems im Vergleich zur Stabilität eines analogen Nichtchelatsystems, d. h., $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ist stabiler als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Dieser Sachverhalt wird als Chelateffekt bezeichnet.

Den ausgeprägtesten Chelateffekt zeigen sogenannte Innerkomplexe. Das sind solche Chelate, in denen durch mehrzählige anionische Liganden mit der Komplexbildung auch die Ladung des Metallions kompensiert wird, so daß sie elektrisch neutral sind, z. B.



Chelatkomplexe, vor allem Innerkomplexe, sind in Wasser extrem schwer löslich und oftmals intensiv farbig. Auf Grund dieser Eigenschaften können sie zum quantitativen Nachweis von Metallionen (organische Spezialreagenzien) und zur Ionentrennung eingesetzt werden. So dient als spezielles Nickelreagens Diacetyldioxim; es ist sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung geeignet.

Versuch 8.31

Einige Tropfen NiSO_4 -Lösung werden mit 1 ml Wasser verdünnt, mit einer alkoholischen Lösung von Diacetyldioxim und danach mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt.

Versuch 8.32

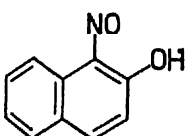
Ein Stück Nickel oder Nickellegierung (z. B. Neusilber) wird mit 1 Tropfen HCl versetzt. Nach einigen Sekunden gibt man 1 Tropfen Diacetyldioxim und 1 Tropfen Ammoniak dazu.

- Welche Strukturformel besitzt der Komplex? Zählt er zu den Innerkomplexen?

Fe^{2+} -Ionen geben mit Diacetyldioxim in Gegenwart von Ammoniak ein rotes, lösliches Komplexsalz und stören dadurch den Nachweis geringer Nickelmengen.

- Wie könnte man diese Störung umgehen, wenn die Lösung Fe^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen nebeneinander enthält?

Ein ebenfalls zweizähliger Ligand ist α -Nitroso- β -naphthol:



Es bildet mit Co^{3+} -Ionen einen stabilen Innerkomplex. Die Co^{3+} -Ionen entstehen dabei intermediär aus Co^{2+} -Ionen mit dem genannten Reagens.

Versuch 8.33

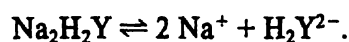
Eine verdünnte CoCl_2 -Lösung wird mit HCl angesäuert, erhitzt und mit einer frisch bereiteten essigsäuren Lösung des Reagens (1%ige Lösung in 50%iger Essigsäure) versetzt.

- Zeichnen Sie die Formel des Innerkomplexes (die Koordinationszahl des Co^{3+} -Ions ist 6)!

Als mehrzähliger Ligand wirkt die Ethylendiamintetraessigsäure (EDTE).

- Entwickeln Sie die Strukturformel der EDTE!

Sie wird als wäßrige Lösung ihres Dinatriumsalzes verwendet (Komplexon III. Chelaplex III):



Die sich mit allen Nebengruppenelementen der Oxydationszahl +2 und +3 bildenden Innerkomplexe sind löslich und sehr stabil, so daß typische Reaktionen dieser Ionen ausbleiben.

Versuch 8.34

Stellen Sie sich eine Lösung des Nickeltetramminkomplexes her und halbieren Sie die Lösung. Zu dem einen Teil wird H_2S -Wasser gegeben, zum anderen Teil wird ein Spatel festes Komplexon III gegeben, bis zum Auflösen geschüttelt und dann H_2S -Wasser zugegeben.

Versuch 8.35

Eine verd. FeCl_3 -Lösung wird mit festem Komplexon III und danach mit Ammoniaklösung versetzt.

8.9. Reaktionen der Metallionen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln

Charakteristisch für die Übergangselemente ist ihre Fähigkeit, in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten zu können. Die Ursache ist bekanntlich darin zu suchen, daß die Elektronen der $(n-1)d$ -Orbitale zusätzlich zu den ns -Orbitalen an der Valenzbetätigung beteiligt sind.

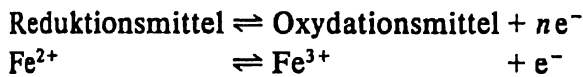
- Vervollständigen Sie die folgende Tabelle!

Element	Oxydationszahlen						
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc							
Ti							
V							
Cr							
Mn							
Fe							
Co							
Ni							
Cu							
Zn							

Daraus resultiert, daß Redoxreaktionen bei den Nebengruppenelementen eine größere Rolle spielen als in den Hauptgruppen.

- Wiederholen Sie die Begriffe Oxydation, Reduktion, Oxydationsmittel, Reduktionsmittel, Redoxamphoterie!
- Ordnen Sie die Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, MnO_4^{2-} -, MnO_4^- -, Cr^{3+} -, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -, Cu^+ -, Cu^{2+} -Ionen nach Oxydations- und Reduktionsmitteln!

Das System



wird als korrespondierendes Redoxpaar bezeichnet. Verschiedene Redoxpaare haben ein unterschiedliches Redoxvermögen, das als Standardelektrodenpotential U_H für 25 °C, 101,325 kPa Druck und die Aktivität 1 aller am Redoxvorgang beteiligten Partner in der sogenannten Spannungsreihe tabelliert ist. Es gilt: Je positiver (negativer) das Standardelektrodenpotential, um so größer ist die Oxydationswirkung (Reduktionswirkung). Daraus folgt:

Eine Redoxreaktion zwischen einem potentiellen Oxydationsmittel und einem potentiellen Reduktionsmittel findet in wäßriger Lösung immer dann statt, wenn das Reduktionsmittel aus einem korrespondierenden Redoxpaar mit negativerem Potential stammt als das Oxydationsmittel.

(Ermittlung der Potentiale bei Abweichung von den Standardbedingungen → LB 5 und AB 5!)

- Warum lösen sich Gold und Platin nicht in konz. HNO_3 ?

Im folgenden sollen Redoxreaktionen einiger ausgewählter Ionen von Nebengruppenelementen betrachtet werden, bei denen eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Oxydationszahl resultiert (→ Abschn. 8.1.).

Titanium tritt vorwiegend in den Oxydationszahlen +2, +3 und +4 auf, wobei die Stufe +4 die beständigeste ist. Da Ti^{2+} -Ionen bereits durch Wasser oxydiert werden, existieren in wäßriger Lösung nur die Ionen Ti^{3+} und TiO^{2+} (farblos).

Versuch 8.36

In eine mit HCl angesäuerte Titanium(IV)-Salzlösung (Herstellung → Versuch 8.8) bringt man ein Stück Zink, Aluminium oder Magnesium.

- Welches Versuchsergebnis beweist die Reduktion des Titanium(IV), wie lautet die entsprechende Reaktionsgleichung?

Versuch 8.37

Die im Versuch 8.36 hergestellte Titanium(III)-Lösung wird geteilt. Zu der einen Hälfte wird CuCl_2 -Lösung, zur anderen FeCl_3 -Lösung jeweils bis zur Entfärbung getropft.

Beim *Vanadium* ist die Oxydationsstufe +5 die wichtigste und beständigste; daneben bildet es Verbindungen, in denen es in den Oxydationsstufen +2, +3 und +4 vorliegt.

- Wie ändert sich der basische Charakter der Vanadiumoxide mit steigender Oxydationsstufe?
- Ist Nb_2O_5 stärker oder schwächer sauer als V_2O_5 ?

In wäßriger Lösung kann Vanadium in Form folgender Ionen vorkommen: V^{2+} (hellviolett), V^{3+} (grün), VO^{2+} (hellblau), VO_2^+ (hellgelb), VO_3^- bzw. VO_4^{3-} (farblos).

- Benennen Sie die aufgeführten Ionen!

Das Vorliegen von VO_2^+ - und VO_3^- -Ionen hängt entsprechend dem Gleichgewicht $VO_3^- + H^+ \rightleftharpoons VO_2OH \rightleftharpoons VO_2^+ + OH^-$ vom pH-Wert der Lösung ab; es ist in stark saurer Lösung nach rechts und in alkalischer nach links verschoben. In schwach saurer Lösung sind Isopolysäuren vorhanden. H_2S , $Sn(II)$ -chlorid und SO_2 reduzieren Vanadium(V) in saurer Lösung bis zur vierwertigen Stufe.

Versuch 8.38

Eine angesäuerte Vanadatlösung wird jeweils

- tropfenweise mit $SnCl_2$ -Lösung,
- mit gasförmigem H_2S und
- mit H_2SO_3

versetzt.

- Formulieren Sie die entsprechenden Redoxgleichungen!

Versuch 8.39

Geben Sie zu einer angesäuerten Vanadatlösung etwas Iodwasserstoffsäure, und verkochen Sie anschließend das entstandene Iod!

- Welche Oxydationsstufe des Vanadiums ist entstanden? Wie lautet die entsprechende Reaktionsgleichung?

Unedle Metalle, wie Al, Zn, Cd, reduzieren Vanadium(V) zu Vanadium(II); diese Reaktion verläuft stufenweise und kann an der Farbänderung der Lösung verfolgt werden.

Versuch 8.40

Versetzen Sie eine angesäuerte Vanadatlösung mit einem Stück Zink!

- Formulieren Sie die Redoxgleichungen für die einzelnen Reaktionsstufen!

Durch konz. HCl wird Vanadium(V) beim Kochen zu Vanadium(IV) reduziert. Von Fe^{3+} -Ionen wird Vanadium(IV) wieder zu Vanadium(V) oxydiert. Diese Reaktion kann zum indirekten Nachweis von Vanadium genutzt werden.

Versuch 8.41

Vanadatlösung wird mit konz. HCl versetzt und die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Nach Zusatz einiger Tropfen $FeCl_3$ wird etwas Weinsäure zugegeben und die Lösung dann ammoniakalisch gemacht. Anschließend werden einige Tropfen Diacetyldioximlösung zugegeben (\rightarrow S. 237).

Hinweis: Die zugesetzte Weinsäure verhindert die Fällung von $Fe(OH)_2$ und hält das nicht umgesetzte Eisen(III) komplex in Lösung.

Chromium bildet u. a. Verbindungen in den Oxydationsstufen +2, +3 und +6, am stabilsten sind

die Verbindungen des dreiwertigen Chromiums. Chromium(II)-Salze sind am unbeständigsten, weil sich das zweiwertige Chromium schon an der Luft sehr schnell zu Chromium(III) oxydiert. In wäßriger Lösung existieren die Ionen Cr^{2+} (blau), Cr^{3+} (grün oder violett), CrO_4^{2-} (gelb) und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orange). Die Existenz von Chromat und Dichromat hängt nach dem Gleichgewicht $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ vom pH-Wert der Lösung ab.

- Welche Ionen des Chromium(VI) liegen in saurer, welche in alkalischer Lösung vor?

Die Oxydation von Chromium(III) zu Chromium(VI) gelingt im alkalischen Medium sehr leicht, im sauren nur noch mit stärksten Oxydationsmitteln (z. B. Peroxodisulfat).

Versuch 8.42

Etwas Chromium(III)-oxid wird auf der Magnesiumrinne mit der etwa 6fachen Menge eines $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemisches geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst. Folgende Reaktionen zeigen Chromationen an:

- Zugabe von BaCl_2 -Lösung,
- Zugabe von H_2O_2 , 1 ml Ether und verd. H_2SO_4 , bis die Lösung sauer reagiert, und schütteln.

Versuch 8.43

Eine Chromium(III)-Salzlösung wird mit NaOH versetzt [bis zur Bildung von Chromat(III)] und nach Zugabe von H_2O_2 erwärmt.

- Formulieren Sie die den Versuchen 8.42 und 8.43 entsprechenden Reaktionsgleichungen!

Versuch 8.44

Eine mit H_2SO_4 angesäuerte Chromium(III)-Lösung wird mit etwas Ammoniumperoxodisulfat versetzt und gekocht.

Umgekehrt verläuft die Reduktion von Chromium(VI) zu Chromium(III) in saurer Lösung besonders leicht.

Versuch 8.45

Zu einer schwefelsauren Dichromatlösung wird 3%iges H_2O_2 im Überschuß gegeben.

Versuch 8.46

Eine angesäuerte Dichromatlösung wird mit Methanol gekocht.

Versuch 8.47

In eine angesäuerte Dichromatlösung wird H_2S eingeleitet.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen!

Mangan bildet Verbindungen in den Oxydationsstufen +1 bis +7. Mangan(II)-Verbindungen sind am stabilsten; am unbeständigsten sind die Oxydationsstufen +1, +3 und +5. In wäßriger Lösung existieren hauptsächlich die Ionen Mn^{2+} (schwach rosa) und MnO_4^- (violett). Häufige Reaktionsprodukte sind die Ionen Mn^{3+} [Farbe unterschiedlich (grün, violett, rot, gelbbraun)] und MnO_4^{2-} (grün).

In der Oxydationsstufe +4 fällt das Mangan in wäßriger Lösung als MnO_2 bzw. $\text{MnO}(\text{OH})_2$ als

schwerlöslicher Niederschlag an. Für die Oxydation des Mangan(II) gilt das schon beim Chromium Gesagte.

Versuch 8.48

Zu einer MnSO_4 -Lösung gibt man etwas verd. NaOH sowie einige Tropfen H_2O_2 und erhitzt zum Sieden.

Versuch 8.49

Eine mit NaOH alkalisch gemachte MnSO_4 -Lösung wird mit Br_2 -Wasser versetzt und kurz aufgekocht.

Unter dem katalytischen Einfluß von Cu^{2+} -Ionen führt die Oxydation mit Brom bis zum Mangan(VII).

Versuch 8.50

Einige Tropfen MnSO_4 -Lösung und 1 ml 2%ige CuSO_4 -Lösung werden mit einer Mischung aus NaOH und Br_2 -Wasser versetzt und aufgekocht.

Analog wie Cu^{2+} -Ionen mit Brom katalysieren Ag^+ -Ionen die Oxydation von Mangan(II) zu Mangan(VII) mit Peroxodisulfat.

Versuch 8.51

Eine MnSO_4 -Lösung wird mit festem Ammoniumperoxodisulfat zum Sieden erhitzt.

Versuch 8.52

Wiederholen Sie Versuch 8.51 unter Zusatz einiger Tropfen AgNO_3 -Lösung!

- Warum versagt diese Reaktion bei Verwendung von MnCl_2 ?

In alkalischer Schmelze (Oxydationsschmelze) wird Mangan(II) zum grünen Manganat(VI) oxidiert. Gelegentlich auftretender blauer Farbton weist auf Manganat(V) hin.

Versuch 8.53

Auf der Magnesiumrinne wird etwas Mangan(II)-Salz mit einem Überschuß eines Soda-Salpeter-Gemisches geschmolzen und der Schmelzkuchen in Wasser gelöst.

Als qualitativer Nachweis für Mangan ist auch die Oxydation von Mangan(II) in salpetersaurer Lösung mit PbO_2 geeignet.

Versuch 8.54

Eine verd. MnSO_4 -Lösung wird mit konz. HNO_3 angesäuert, mit einer Spatelspitze PbO_2 versetzt und aufgekocht. Danach läßt man erkalten, den Niederschlag absitzen, und betrachtet die Farbe der überstehenden Lösung.

Permanganat wird durch Reduktionsmittel in neutraler und alkalischer Lösung zu Mangan(IV); in saurer Lösung zu Mangan(II) reduziert.

Versuch 8.55

- a) Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung wird mit Wasserstoffperoxid versetzt.
 - b) Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung wird mit schwefliger Säure versetzt.
- Welche Reduktionsmittel könnten noch eingesetzt werden?

Versuch 8.56

Wiederholen Sie Versuch 8.55 in alkalischer Lösung!

- Formulieren Sie für alle Versuche die entsprechenden Redoxgleichungen!

Eisen kommt in seinen Verbindungen (das gilt auch für Cobalt und Nickel) nicht in der nach dem PSE zu erwartenden maximalen Oxydationszahl +8 vor. Als häufigste Oxydationsstufen existieren +2, +3 sowie +6 in Form der Ferrate.

Das rotviolette Ferration FeO_4^{2-} ist in wässriger Lösung wenig beständig; seine Stabilisierung kann durch Überführung in schwerlösliche Verbindungen (z. B. BaFeO_4) erreicht werden. Die Herstellung der Ferrate erfolgt zweckmäßigerweise im Schmelzfluß.

Versuch 8.57

Eisen(III)-oxid wird im kleinen Porzellantiegel mit einer Soda-Salpeter-Mischung kräftig erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, auf zwei Reagenzgläser verteilt und schnell wie folgt weiterbehandelt:

Reagenzglas 1: Zugabe von Bariumchloridlösung,

Reagenzglas 2: Ansäuern mit verd. H_2SO_4 , einen glimmenden Span über die Reagenzglasöffnung halten.

- Welche Struktur erwarten Sie für das Ferration?

Versuch 8.58

Zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisen(II)-Sulfatlösung wird tropfenweise verd. Permanganatlösung gegeben.

- Prüfen Sie die Lösung vor und nach der Permanganatzugabe auf Fe^{3+} -Ionen, und formulieren Sie dann die Reaktionsgleichung!

Versuch 8.59

Geben Sie zu Eisen(II)-sulfatlösung einige Tropfen konz. HNO_3 !

- Weisen Sie die entstandenen Fe^{3+} -Ionen nach!

Versuch 8.60

Leiten Sie in eine Eisen(III)-chloridlösung H_2S bis zur Entfärbung ein!

Versuch 8.61

Geben Sie zu einer mit HCl angesäuerten FeCl_3 -Lösung tropfenweise SnCl_2 bis zur Entfärbung der Lösung!

- Weisen Sie die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) in den Versuchen 8.60 und 8.61 experimentell nach, und formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen!

Die Metalle der ersten und zweiten Nebengruppe, Kupfer, Silber und Quecksilber, sind edle Me-

talle, die durch Reduktionsmittel leicht in den elementaren Zustand überführt werden können. (Reduktion von CuO mit Kohlenstoff → Abschn. 7.)

- Informieren Sie sich im LB 2 über die Oxydationsstufen der Elemente dieser beiden Nebengruppen!

Versuch 8.62

In eine CuSO₄-Lösung wird ein blanker Eisennagel getaucht.

- Wie nennt man derartige Reaktionen?

Da die Eisenoberfläche durch das elementare Kupfer blockiert wird, kommt die Reaktion bald zum Stillstand, ohne daß merkliche Mengen an Fe²⁺-Ionen entstehen.

Versuch 8.63

Wiederholen Sie Versuch 8.62 mit Eisenpulver, und weisen Sie die entstandenen Fe²⁺-Ionen nach!

Versuch 8.64

In eine AgNO₃-Lösung werden Kupfergranalien gegeben. Nach längerem Schütteln wird filtriert und das Filtrat mit Ammoniaklösung versetzt.

- Wie würden sich Eisen und Gold in der AgNO₃-Lösung verhalten?

Versuch 8.65

Ein Tropfen Quecksilber(II)-Salzlösung wird auf ein Stück blankes Kupferblech gebracht. Nach etwa einer Minute wird der Tropfen abgespült und das Blech mit einem weichen Lappen gerieben (Kupferamalgam!). Anschließend wird das Blech erhitzt (Abzug!).

- Wie würde der Versuch mit AgNO₃-Lösung ablaufen?

8.10. Ausgewählte Analysen

Zur Trennung der Nebengruppenelemente im Rahmen der qualitativen Analyse wird die unterschiedliche Löslichkeit der Chloride, Sulfide und Hydroxide benutzt. Im klassischen analytischen Trennungsgang findet man sie deshalb in der Salzsäure-, Schwefelwasserstoff-, Ammoniak- und Ammoniumsulfidgruppe (→ Abschn. 9.). Die folgenden Versuche stellen eine Analysenauswahl mit steigendem Schwierigkeitsgrad dar.

Versuch 8.66

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das die Ionen der Metalle Ag, Pb und Hg sowie die Anionen Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ und NO₃⁻ enthalten kann.

Versuch 8.67

Analysieren Sie ein unbekanntes Substanzgemisch, das neben obigen Anionen die Ionen der Metalle Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, As, Sb und Sn enthalten kann.

Versuch 8.68

Ein unbekanntes Substanzgemisch ist, neben den üblichen Anionen, auf die Ionen der Metalle Fe, Al und Cr zu prüfen.

Versuch 8.69

Ein unbekanntes Substanzgemisch ist, neben den üblichen Anionen, auf die Ionen der Metalle Ag, Hg, Cu, Cd, Fe, Cr, Ni, Co, Mn und Zn zu prüfen.

Versuch 8.70

Ermitteln Sie die metallischen Bestandteile einer Legierung!

Versuch 8.71

Ermitteln Sie die metallischen und nichtmetallischen Bestandteile eines Erzes, Minerals bzw. Gesteins!

9. Grundlagen für die systematische Ausführung qualitativer anorganischer Analysen

In den Abschnitten 7. und 8. wurden wesentliche Reaktionen der Haupt- und Nebengruppenelemente sowie ihrer wichtigsten Verbindungen beschrieben. Ein Teil dieser Reaktionen ist für die erwähnten Kationen bzw. Anionen spezifisch, so daß sie zum Nachweis der betreffenden Ionen dienen (→ Abschn. 6.7.).

Im vorliegenden Abschnitt sind in einer kurzen Zusammenstellung die wesentlichen Operationen und der *systematische Gang* einer qualitativen Analyse in *vereinfachter Form* erläutert.

9.1. Vorproben

Den Beginn einer qualitativen Analyse bilden Vorproben, die mit einfachen Hilfsmitteln und geringem Zeitaufwand durchführbar sind. Genaue Beobachtung und richtige Schlußfolgerungen liefern wertvolle Hinweise über die ungefähre Zusammensetzung der Analyse und gestatten, den Analysengang zu modifizieren oder zu vereinfachen; sie ersetzen ihn aber nicht.

Für Vorproben (Vorprüfung, Vorreaktionen) benutzt man die im allgemeinen feste *Analysen-(Ur-) Substanz*. Hier erkannte Bestandteile müssen jedoch stets sicher chemisch nachgewiesen werden. Im folgenden sind die wesentlichen derartigen Reaktionen zusammengestellt, die meisten davon wurden bereits in den Abschnitten 7. und 8. bei den einzelnen Elementen ausführlich beschrieben und durchgeführt.

9.1.1. Flammenfärbung

(→ LB 1, Abschn. 5.3.3.)

Auf einem kleinen Uhrglas überführt man einige Milligramm der Analysesubstanz durch Übergießen mit wenig konz. HCl in die flüchtigen Chloride, hält eine kleine Probe am Magnesiastäbchen in die entleuchtete Flamme eines sauberen Bunsenbrenners und beobachtet die Flammen-

Element	Flammenfärbung	λ in nm
Li	karminrot	671
Na	gelb	589
K	violett	768 (rot), 404 (violett)
Rb	violett	780 (rot), 421 (violett)
Cs	blau	458
Ca	ziegelrot	622 (rot), 553 (grün)
Sr	karminrot	mehrere rote Linien 605 (orange), 461 (blau)
Ba	grün	514, 524
Tl	grün	535

Tabelle 9.1. Flammenfärbung

färbung mit bloßem Auge sowie durch ein Handspektroskop. Außerdem lassen sich Kupferhalogenide und Bor in Form von $B(OCH_3)_3$ an ihrer grünen Flamme erkennen. Nicht sehr typisch sind dagegen die fahlblauen Flammenfärbungen der Elemente Blei, Arsen und Antimon; bei Betrachtung mit dem Spektroskop erkennt man keine scharfen Linien, sondern breite Banden.

9.1.2. Phosphorsalz-, Boraxperle

Man erhitzt ein Magnesiastäbchen bis zur Rotglut, bringt es heiß mit gepulvertem »Phosphorsalz« ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4 H_2O$) oder mit Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) in Berührung und schmilzt es langsam zu einer Perle.

Farbe	Element	
	Oxydationsflamme	Reduktionsflamme
grün	Cr	Cr
blau	Co, Cu (oliv)	Co
violett	Mn	Ti (schwach)
gelbbraun	Ni, Fe	–
gelb	Fe	–

Tabelle 9.2. Farbe der Phosphorsalz- bzw. Boraxperle

Tabelle 9.3. Gasentwicklung durch Erhitzen im Glühröhrchen

Gas	Farbe	Hinweis auf	Vorläufige Identifizierung
O_2	farblos	Peroxide, Halogenate Perchlorate	glimmender Span brennt
CO_2	farblos	Carbonate, verbrennende organische Verbindung	trübt $Ba(OH)_2$
CO	farblos	organische Verbindung, z. B. Oxalat	brennbar
SO_2	farblos	Sulfite, Thiosulfate Abrösten von Sulfiden	stechender Geruch, trübt $Ba(OH)_2$
HCl	farblos	Chloride	stechender Geruch, mit NH_3 NH_4Cl -Nebel
Cl_2 Br_2 I_2	gelbgrün braun violett	Halogenide in Gegenwart von Oxydationsmitteln	stechender Geruch
NO_2	braun	Nitrate, Nitrite	stechender Geruch
$(CN)_2$	farblos	Cyanide	Vorsicht! Geruch nach bitteren Mandeln!

Mit der abgekühlten Perle wird wenig feste Substanz aufgenommen, nacheinander in der Oxydations- und Reduktionsflamme durchgeschmolzen, die Farben der Perle werden notiert.

Durch Reduktion zu den entsprechenden Metallen kann die Reduktionsperle von folgenden Elementen grau bis schwarz gefärbt sein:

Ag, Pb, Bi, Sb, Sn, Ni, Cd, Zn.

9.1.3. Erhitzen im Glühröhrchen

Einige Milligramm der Analysesubstanz werden in einem trockenen Glühröhrchen bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Hierbei können im wesentlichen eine Gasentwicklung, die Bildung von Sublimaten oder eine Verfärbung der Substanz beobachtet werden. Im einzelnen gestatten diese Erscheinungen folgende Schlüsse:

– *Gasentwicklung* (→ Tab. 9.3.)

– *Sublimate*

weiß: NH_4 -Salze, Hg-Halogenide, As_4O_6 , Sb_4O_6

gelb: Schwefel, HgI_2

rotgelb: Phosphor, NH_4Cl in Gegenwart von FeCl_3 , As- und Sb-Sulfide

grau-schwarz: As, Sb, Hg z. B. aus Verbindungen in Gegenwart von Reduktionsmitteln, I_2

9.1.4. Erhitzen mit verdünnter (1 M) H_2SO_4

– *Gasentwicklung*

Tabelle 9.4. Gasentwicklung bei Erhitzen mit verd. H_2SO_4

Gas	Farbe	Geruch	Hinweis auf
CO_2	farblos	geruchlos	Carbonate
SO_2	farblos	stechend	Sulfite, Thiosulfate
H_2S	farblos	nach faulen Eiern	Sulfide
HCN	farblos	nach bitteren Mandeln (Vorsicht!)	Cyanide
NO_2	braun	stechend	Nitrite
Cl_2	gelbgrün	stechend	Chloride
Br_2	braun	stechend	Hypochlorite
I_2	violett	stechend	Bromide Iodide

} in Gegenwart von Oxydationsmitteln

– *Ausscheidung von Schwefel*

Hinweis auf Thiosulfat, Polysulfid, Sulfid in Gegenwart von Sulfid

– *Gelartige Ausscheidung*

Hinweis auf Kieselsäure

9.1.5. Erhitzen mit konzentrierter (18 M) H₂SO₄

Bei der Zugabe von konz. H₂SO₄ ist große Vorsicht geboten, da evtl. eine zu heftige Reaktion eintritt. Es empfiehlt sich, wenn die Substanz bereits mit verd. H₂SO₄ unter Gasentwicklung reagiert, die konz. H₂SO₄ erst nach beendeter Reaktion zuzufügen.

– *Gasentwicklung*

Im wesentlichen wie im Abschnitt 9.1.4., darüber hinaus → Tabelle 9.5

Tabelle 9.5. Gasentwicklung bei Erhitzen mit konz. (18 M) H₂SO₄

Gas	Farbe	Geruch	Hinweis auf
CO	farblos	geruchlos	Oxalate, Cyanide
SO ₂	farblos	stechend	Reduktion der H ₂ SO ₄ , z. B. durch Sulfite
HF/SiF ₄	farblos	stechend	Fluoride, Fluorosilicate
HCl	farblos	stechend	Chloride
Cl ₂	gelbgrün	stechend	Chloride + starke Oxydationsmittel
HBr/Br ₂	braun	stechend	Bromide
HI/I ₂	violett	stechend	Iodide
NO ₂	braun	stechend	Nitrate, Nitrite
CrO ₂ Cl ₂	rotbraun	stechend	Chromat + Chlorid
ClO ₂	gelb	–	Chlorate (Vorsicht, Explosionsgefahr!)
Mn ₂ O ₇	violett	–	Permanganat (Vorsicht, Explosionsgefahr!)

9.1.6. Weitere spezielle Vorproben

Tabelle 9.6. Spezielle Vorproben

Bezeichnung	Vorprobe auf	Beschreibung
Oxydationsschmelze	Mn, Cr	Vers. 8.23
Marshsche Probe	As, Sb	Vers. 7.114
Leuchtprobe	Sn	Vers. 7.68
Erhitzen mit NaOH bzw. CaO	NH ₃ (evtl. CN ⁻)	Vers. 7.109, 7.111
Hepar- bzw. Hempel-Probe	Schwefelverbindungen	Vers. 7.147, 7.148
Ätzprobe	F ⁻	Vers. 7.172
Bleitiegel- bzw. Wassertropfenprobe	F ⁻ , [SiF ₆] ²⁻ , SiO ₂	Vers. 7.84

9.2. Lösen und Aufschließen der Analysesubstanz

Zur Durchführung des Kationentrennungsganges benötigt man eine wäßrige Lösung der Analysesubstanz. Deshalb wird zunächst mit kleinen Substanzmengen versucht, das geeignete Lösungsmittel zu finden.

Zu diesem Zweck werden etwa 10 mg der Substanz im Reagenzglas mit Wasser versetzt und erwärmt. Tritt keine merkliche Auflösung ein, so wird etwas konz. HCl zugegeben und wieder erwärmt. Bleibt auch das ohne Erfolg, so versucht man, eine neue Probe in konz. HCl zu lösen. Danach wird verd. bzw. konz. HNO₃ eingesetzt. Substanzen, die auch gegen HNO₃ beständig sind, werden mit Königswasser behandelt.

Schließlich erhitzt man 50 bis 100 mg der Analysenprobe mit dem Lösungsmittel, in dem sich die größte Substanzmenge lösen ließ. Nach Abtrennen des Unlöslichen wird die Lösung im Wasserbad auf etwa 1 ml eingedampft und zur Durchführung des Kationentrennungsganges benutzt.

Löst sich die Analysesubstanz nicht in Säuren oder bleibt ein Teil ungelöst, so ist ein Aufschluß erforderlich. Ist eine Substanz nur zum Teil löslich, so wird grundsätzlich nur der unlösliche Rückstand dem Aufschlußverfahren unterworfen.

Da das Aufschlußverfahren von der chemischen Natur des Rückstandes abhängt, ist zuvor durch Vorproben festzustellen, woraus dieser besteht. Tabelle 9.7 enthält die wichtigsten säureunlöslichen Verbindungen, die zu ihrer vorläufigen Identifizierung geeigneten Vorproben und das entsprechende Aufschlußverfahren.

Tabelle 9.7. Übersicht der Aufschlußverfahren für in konz. HCl schwerlösliche Verbindungen

Schwerlöslicher Rückstand	Vorprobe	Aufschlußverfahren	Beschreibung
AgCl, AgBr	Lösen in NH ₃ · H ₂ O Ausfällen mit HNO ₃	1. Zn + verd. H ₂ SO ₄ 2. Lösen in warmem konz. NH ₃	Vers. 8.72
Erdalkalimetall-sulfate	<i>Hepar</i> -Probe Flammenfärbung	Schmelzen mit Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	Vers. 7.33
PbSO ₄	<i>Hepar</i> -Probe	Lösen in warmer ammoniakalischer Tartratlösung	
Silicate	Wassertropfenprobe	Schmelzen mit Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	Vers. 7.64
Fluoride	Ätzprobe Wassertropfenprobe	Abrauchen mit konz. H ₂ SO ₄	
Al ₂ O ₃ (weiß) Fe ₂ O ₃ (rotbraun) TiO ₂ (weiß)	<i>Thénards</i> -Blau-Reaktion Phosphorsalzperle Phosphorsalzperle	Schmelzen mit KHSO ₄ Al ₂ O ₃ auch mit Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	Vers. 8.8
Cr ₂ O ₃ (grün)	Phosphorsalzperle Oxydationsschmelze	Schmelzen mit Na ₂ CO ₃ + KNO ₃	Vers. 8.23
SnO ₂ (weiß)	Leuchtprobe	Schmelzen mit 1. KCN 2. Na ₂ CO ₃ + S (Freiberger Aufschluß)	Vers. 7.176 Vers. 7.66

9.3. Kationentrennungsgang

Für den systematischen Gang der Kationentrennung gibt es eine Reihe von Varianten. Im Praktikum zum vorliegenden Lehrabschnitt soll ein Trennungsgang (*Schultrennungsgang*) angewendet werden, der die Kationen ohne die selteneren Elemente erfaßt und der sich sowohl für Gruppentrennungen als auch für die Durchführung von Gesamtanalysen eignet. Durch die Verwendung von *Gruppenreagenzien* fällt man nacheinander die Elemente der nachstehend aufgeführten *analytischen Gruppe* aus und führt nach weiterer Auftrennung die entsprechenden Einzelnachweise durch (→ Tab. 9.8 bis 9.11).

9.3.1. Salzsäuregruppe (→ Tab. 9.8)

Erfasste Ionen: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Zu etwa 3 ml einer neutralen oder salpetersauren Probelösung wird bis zur vollständigen Fällung 2N HCl als Gruppenreagens gegeben. Den Niederschlag zentrifugiert bzw. filtriert man ab, wäscht gut aus und benutzt das Filtrat (Zentrifugat) für die Fällung der Schwefelwasserstoffgruppe. Die weitere Bearbeitung der Fällung ist aus Tabelle 9.8 ersichtlich.

Tabelle 9.8. Salzsäuregruppe

Zur salpetersauren Lösung bis zur vollständigen Fällung konz. HCl geben! Bei Anwesenheit von Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} fallen aus:			In Lösung bleiben: Elemente der H_2S - (NH_4) ₂ S-, (NH_4) ₂ CO ₃ - und der löslichen Gruppe → Tab. 9.9
AgCl weiß	Hg ₂ Cl ₂ weiß	PbCl ₂ weiß	
mit heißem Wasser digerieren, heiß abfiltrieren!			
AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Pb ²⁺	
mit Ammoniak versetzen!		Eindampfen und abkühlen	
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ + HNO ₃ bis zur sauren Reaktion AgCl weiß	Hg + Hg(NH ₂)Cl schwarz	1. PbCl ₂ Nadeln 2. + H ₂ SO ₄ PbSO ₄ weiß 3. + K ₂ CrO ₄ , PbCrO ₄ gelb	

9.3.2. Schwefelwasserstoffgruppe (→ Tab. 9.9)

Erfasste Ionen: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , As(III/V),
Sb(III/V), Sn(II/IV)

Das eingeeengte Filtrat der HCl-Gruppe wird mit 5 Tropfen konz. HCl versetzt und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, stellt den pH-Wert 0,5 ein (Gelbgrünfärbung von Methylviolett¹⁾), erwärmt und leitet anschließend etwa 2 Minuten lang H₂S ein.

¹⁾ Das Indikatorpapier kann man sich sehr leicht herstellen, indem man mit Kopierstift (enthält Methylviolett) auf Tüpfelpapier kleine Flecken von 1 bis 2 mm Durchmesser zeichnet.

Tabelle 9.9. Schwefelwasserstoffgruppe

In die zunächst 2M salzsaure Lösung, dann bei größerer Verdünnung H ₂ S einleiten. Bei Anwesenheit von Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , As(III/V), Sb(III/V), Sn(II/IV) fallen aus:								In Lösung bleiben die Elemente der Ammoniakgruppe und der folgenden Gruppen → Tab. 9.10
HgS schwarz	PbS schwarz	CuS schwarz	CdS gelb	Bi ₂ S ₃ braun	As ₂ S ₃₍₅₎ gelb	Sb ₂ S ₃₍₅₎ orange	SnS ₍₂₎ braun(gelb)	
mit gelbem Ammoniumsulfid in der Wärme digerieren								
HgS	PbS	CuS	CdS	Bi ₂ S ₃	[AsS ₄] ³⁻	[SbS ₄] ³⁻	[SnS ₃] ²⁻	
mit HNO ₃ (1 Teil HNO ₃ + 2 Teile H ₂ O) bei mäßiger Wärme behandeln					+ HCl bis zur sauren Reaktion			
HgS	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	SnS ₂	
Lösen in HNO ₃ + HCl (1:3 = Königswasser), abrauchen, in verd. HCl aufnehmen Hg ²⁺ 1. Kupferblech → Amalgam 2. + SnCl ₂ erst Hg ₂ Cl ₂ weiß dann Hg schwarz	mit H ₂ SO ₄ eindampfen, bis Nebel entstehen, mit wenig 1M H ₂ SO ₄ verdünnen				+ konz. HCl			
	PbSO ₄ weiß	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	As ₂ S ₃	[SbCl ₄] ⁻	[SnCl ₆] ²⁻	
	Lösen in Ammoniumtartrat + K ₂ CrO ₄ PbCrO ₄ gelb	+ konz. Ammoniak im Überschuß			Lösen in Ammoniak + H ₂ O ₂ 1. + Mg ²⁺ NH ₄ MgAsO ₄ × 6 H ₂ O weiß, krist. 2. + konz. HCl + SnCl ₂ As schwarz	mit H ₂ O 1:2 verdünnen + Eisennagel		
		[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ blau	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ farblos	Bi(OH) ₃ weiß		Sb schwarz	Sn ²⁺	
	Cu ²⁺ : [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ blaue Lösung Cd ²⁺ : + KCN bis zur Entfärbung, H ₂ S einleiten CdS gelb			Lösen in HCl neutralisieren und in alk. Stannat(II)-lösung gießen Bi schwarz	Lösen in konz. HCl (+ wenig HNO ₃) + H ₂ S Sb ₂ S ₃ orange	1. Leuchtprobe 2. + HgCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ weiß Hg schwarz		

Danach wird mit Wasser auf das Dreifache verdünnt, erwärmt und nochmals mit H₂S gefällt. Den erhaltenen Niederschlag filtriert (zentrifugiert) man ab, wäscht mit H₂S-Wasser, das wenig 2 N HCl enthält, und verwendet das mit der Waschlösung vereinigte Filtrat (Zentrifugat) für die Fällung der Ammoniumsulfidgruppe. Die weitere Aufarbeitung der Sulfidfällung ist in Tabelle 9.9 beschrieben.

9.3.3. Ammoniakgruppe (→ Tab. 9.10)

Erfasste Ionen: Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺ (CrO₄²⁻ vorher mit Ethanol zu Cr³⁺ reduzieren!)

Im Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe muß zunächst auf Phosphat geprüft und dieses gegebenenfalls mit Hilfe eines stark sauren Kationenaustauschers (→ Versuch 6.21) abgetrennt werden. In diesem Falle bindet der Ionenaustauscher die Kationen, während die Anionen als freie Säuren abfließen. Zur Elution der Kationen wird die Säule 3mal mit je 5 ml 5 N HCl gewaschen. Dann engt man das salzsaure Eluat, das sämtliche Kationen der folgenden Gruppen des Kationentrennungsganges enthält, ein, fügt Bromwasser zu, verkocht den Bromüberschuß und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert (zentrifugiert), mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und wie in Tabelle 9.10 angegeben weiter bearbeitet.

Tabelle 9.10. Ammoniakgruppe

Filtrat der H ₂ S-Gruppe auf Phosphat prüfen und, falls dieses vorhanden ist, mittels Ionenaustauscher abtrennen; Bromwasser zufügen, Bromüberschuß verkochen und mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzen. Bei Anwesenheit von Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ fallen aus:			
Fe(OH) ₃ rotbraun	Cr(OH) ₃ grün	Al(OH) ₃ weiß	In Lösung bleiben die Elemente der Ammoniumsulfidgruppe und der folgenden Gruppen → Tab. 9.11
mit Lösung aus gleichen Teilen NaOH (30 %) und H ₂ O ₂ (30 %) vorsichtig erwärmen			
Fe(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻ gelb	[Al(OH) ₄] ⁻ farblos	
in HCl lösen und aufkochen a) KSCN → Rotfärbung b) + K ₄ [Fe(CN) ₆] → Berliner Blau	mit HCl schwach ansäuern und wieder ammoniakalisch machen		
	CrO ₄ ²⁻	Al(OH) ₃	
	a) + CH ₃ COOH + BaCl ₂ → BaCrO ₄ gelb b) + HCl + H ₂ O ₂ + Ether, ausschütteln → CrO ₅ blau	a) mit wenig Co(NO ₃) ₂ befeuchten, auf Mg-Rinne erhitzen → CoAl ₂ O ₄ blau b) in HCl lösen + Alizarin-S-Lösung + Ammoniak → roter Farblack	

9.3.4. Ammoniumsulfidgruppe (→ Tab. 9.11)

Erfasste Ionen: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} (MnO_4^- vorher mit Ethanol zu Mn^{2+} reduzieren!)

In die ammoniakalische Analysenlösung bzw. in das auf etwa 2 ml eingeeengte Filtrat der Ammoniakgruppe wird so lange H_2S eingeleitet, bis die Sulfide von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink vollständig ausgefallen sind. Man erhitzt kurz im Wasserbad, filtriert den Sulfidniederschlag ab und wäscht gut mit NH_4Cl -haltigem Wasser aus. Die weitere Trennung erfolgt analog Tabelle 9.11, die vereinigten Filtrate werden für die Bearbeitung der Ammoniumcarbonatgruppe verwendet.

9.3.5. Ammoniumcarbonatgruppe (→ Tab. 9.12)

Erfasste Ionen: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Zunächst säuert man das Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe mit konz. HCl an und verkocht die Salzsäure. Dann werden durch Abrauchen mit wenig konz. HNO_3 die gelösten Ammoniumsalze entfernt, mit einigen Millilitern 2 N HCl aufgenommen, ammoniakalisch gemacht und nach Zusatz von Ammoniumcarbonat gekocht. Den Niederschlag der Erdalkalicarbonate (weitere Trennung → Tab. 9.12) filtriert (zentrifugiert) man ab und verwendet die Lösung für den Nachweis der löslichen Gruppe.

Tabelle 9.11. Ammoniumsulfidgruppe

Filtrat der Ammoniakgruppe erwärmen und mit farblosem Ammoniumsulfid fällen. Bei Anwesenheit von Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} fallen aus:				In Lösung bleiben Erdalkali- und Alkaliionen → Tab. 9.12
$\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$ schwarz	$\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$ schwarz	MnS rosa (graugrün)	ZnS weiß	
mit kalter 2 M HCl behandeln				
$\text{Ni}_2\text{S}_3/\text{NiS}$	$\text{Co}_2\text{S}_3/\text{CoS}$	Mn^{2+}	Zn^{2+}	
in $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ lösen, Nachweis nebeneinander Ni^{2+} : + Diacetyldioxim + konz. Ammoniak → roter Niederschlag Co^{2+} : a) + $\text{KSCN} + \text{Ether/Pentanol}$ ausschütteln → Blaufärbung $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ b) Phosphorsalzperle → blau		mit HNO_3 oxydieren und in Mischung von NaOH (30 %) und H_2O_2 (30 %) einfließen lassen		
		$\text{MnO}(\text{OH})_2$ braunschwarz	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ farblos	
		a) in H_2SO_4 lösen + Ag^+ + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ → MnO_4^- violett b) Oxydations- schmelze → Na_2MnO_4 blaugrün	mit CH_3COOH ansäuern a) + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ → $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ weiß b) + H_2S → ZnS weiß	

Tabelle 9.12. Erdalkali- und Alkaliionen (Ammoniumcarbonatgruppe + lösliche Gruppe)

Filtrat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe mit HCl ansäuern, H_2S verkochen, mit wenigen Millilitern konz. HNO_3 Ammoniumsalze abrauchen, mit verd. (2 M HCl aufnehmen, ammoniakalisch machen und Ammoniumcarbonat zusetzen, kochen. Bei Anwesenheit von Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} fallen aus:					
BaCO_3 , weiß	SrCO_3 , weiß	CaCO_3 , weiß	Mg^{2+}	Na^+	K^+
in verd. CH_3COOH lösen, NaCH_3COO zusetzen, mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällen			NH_4^+ -Salze abrauchen, Nachweis nebeneinander Mg^{2+} : in HCl lösen + Na_2HPO_4 + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ weiß, krist. Na^+ : + Mg^{2+} + UO_2^{2+} + CH_3COO^- : $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ gelb K^+ : + HClO_4 : KClO_4 weiß		
BaCrO_4 , gelb	Sr^{2+}	Ca^{2+}			
grüne Flammenfärbung: Ba	mit Ammoniak + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kochen				
	SrCO_3	CaCO_3			
	Lösen in 2 M HCl				
	Sr^{2+} : + Gipswasser SrSO_4 + HCl + Zn → rote Flammenfärbung: Sr	bei Anwesenheit von Sr^{2+} + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
SrSO_4 (CaSO_4)		Ca^{2+}			
		$+$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ weiß + HCl $+$ Zn → gelbrote Flammenfärbung: Ca			

9.3.6. Lösliche Gruppe (→ Tab. 9.12)

Erfasste Ionen: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+

9.4. Sodaauszug und Nachweis der Anionen

Während für die Einzelnachweise der Kationen systematische Trennungsgänge, die eine große Anzahl von Ionen erfassen, unerlässlich sind, spielen diese für den Anionennachweis eine mehr untergeordnete Rolle. Im allgemeinen führt man hier neben den orientierenden Gruppenreaktionen eine große Anzahl von Einzelreaktionen durch. Darüber hinaus sind z. B. bei den Schwefel- und Halogenanionen (→ Tab. 9.13 und 9.14) auch Trennverfahren notwendig.

Wie aus den Tabellen 9.4 und 9.5 ersichtlich ist, kann man aus dem Verhalten der Substanz gegenüber verd. und konz. H_2SO_4 sehr häufig schon auf die An- und Abwesenheit bestimmter Anionen schließen. Löst sich die Analysesubstanz in Wasser und fällt mit Na_2CO_3 kein Niederschlag aus, so lassen sich die Anionen ohne weitere Vorbereitung nachweisen. Häufig wird jedoch der Anionennachweis durch Metallionen, d. h. durch ihre schwerlöslichen Verbindungen gestört. Aus diesem Grunde weist man die meisten Anionen im sogenannten Sodaauszug (Kochen der Analysesubstanz mit einem Überschuß an Sodalösung) nach. Diese Lösung enthält neben überschüssigen Carbonationen alle Anionen sowie die Alkalkationen. Alle anderen Kationen befinden sich in Form ihrer Carbonate, Hydroxide oder basischen Carbonate im Rückstand. Einige Verbindungen, wie z. B. As_2S_3 , HgS , Ag-Halogenide, Erdalkalifluoride und -phosphate sowie $AlPO_4$ und $BaSO_4$ setzen sich mit Na_2CO_3 nicht oder unvollständig um, so daß man den Rückstand des Sodaauszuges auf Phosphat, Sulfid, Fluorid und Ag-Halogenide untersuchen muß.

Herstellen des Sodaauszuges

Für den Sodaauszug wird ein Gemisch aus der fein gepulverten Analysesubstanz (etwa 0,1 g) und der dreifachen Menge p. a. Na_2CO_3 in etwa 20 ml Wasser 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, aufgeköcht und nach Abkühlen zentrifugiert.

Analysenmischungen oder technische Produkte enthalten in der Regel nur eine beschränkte Anzahl von Anionen, so daß man den Sodaauszug zuerst bestimmten Gruppenreaktionen unterwirft, um zusammen mit den Resultaten der Vorproben zu Hinweisen zu kommen, welche Anionen vorhanden bzw. abwesend sind.

Im einzelnen werden die Nachweisreaktionen folgender Anionen beschrieben:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- ;

S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ;

NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , CN^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4- / 3-}$;

SiO_3^{2-} , $[SiF_6]^{2-}$.

9.4.1. Gruppenreaktionen

1. Ansäuern mit HCl

Zunächst säuert man eine Probe des Sodaauszuges mit HCl an. Es können Niederschläge von amphoteren Hydroxiden – die als Hydroxokomplexe in Lösungen waren – auftreten [z. B. $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$], die bei weiterem Säurezusatz wieder verschwinden.

Silicationen, PbSO_4 , Sulfide (aus Thiosalzen) und Schwefel (aus $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) können ausfallen und müssen abzentrifugiert werden.

2. Ansäuern mit 2 M HNO_3 + AgNO_3 -Lösung

Farbe des Niederschlages	Anwesenheit von
weiß	Cl^- , CN^- , SCN^- , BrO_3^- IO_3^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
blaß gelb	Br^-
gelblich	I^-
orange	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
weiß → schwarzviolett	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
schwarz	S^{2-}

3. Ansäuern mit 2 M HCl + BaCl_2 -Lösung

Niederschläge entstehen durch SO_4^{2-} , $[\text{SiF}_6]^{2-}$ - und evtl. F^- -Ionen. BaF_2 ist in 7 M HCl leicht, $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ dagegen schwer löslich.

4. Prüfung auf oxydierende Anionen

Man säuert den Sodauszug mit HCl an, gibt zuerst 3 Tropfen Stärkelösung und dann KI -Lösung zu.

Blaufärbung bewirken folgende oxydierende Anionen:

BrO_3^- , IO_3^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- ; in stark saurer Lösung auch ClO_3^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- .

5. Prüfung auf reduzierende Anionen

a) mit KI_3 -Lösung

Nach Ansäuern des Sodauszuges mit HCl gibt man 3 Tropfen Stärkelösung und dann tropfenweise verd. KI_3 -Lösung hinzu.

Entfärbung tritt ein bei Vorhandensein folgender Anionen:

S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SbO_3^{3-} ; eine schwache Reaktion bewirken: CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

b) mit KMnO_4 -Lösung

Nach kräftigem Ansäuern des Sodauszuges mit H_2SO_4 erhitzt man auf etwa 40°C und versetzt tropfenweise mit verd. KMnO_4 -Lösung, weil von ihr in der Wärme einige Anionen oxydiert werden, die mit KI_3 nicht reagieren.

Entfärbung kann bewirkt werden durch folgende Anionen:

Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, AsO_3^{3-} , SnO_3^{2-} .

9.4.2. Trennung der schwefelhaltigen Anionen S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}

Tabelle 9.13. Trennung der schwefelhaltigen Anionen S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-}

ammoniakalische $Zn(NO_3)_2$ -Lösung hinzufügen				
ZnS weiß	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	
in verd. HCl lösen 1. + $CuSO_4$ -Lösung CuS schwarz 2. + $Pb(CH_3COO)_2$ - Papier → Schwarzfärbung	mit verd. CH_3COOH neutralisieren + $Sr(NO_3)_2$			
	$S_2O_3^{2-}$	SrSO₃ weiß	SrSO₄ weiß	
	ansäuern mit verd. HCl → allmähliche S-Abscheidung, SO_2 -Geruch, Lösung reduziert KI_3 - Lösung (Entfärbung)	+ verd. HCl		
			SO_3^{2-}	SrSO₄
			+ KI_3 -Lösung → Entfärbung dann SrSO₄ weiß	

9.4.3. Trennung der halogenhaltigen Anionen Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- (→ Tab. 9.14)

9.4.4. Einzelnachweise der Anionen

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten sowohl die Gruppenreaktion mit mehr orientierendem Charakter als auch an den Beispielen einiger schwefel- bzw. halogenhaltiger Anionen zwei Trennungsschemata vorgestellt wurden, sind zum Schluß die Einzelreaktionen aller hier erfaßten Anionen zusammengestellt (→ Tab. 9.15).

Zu den Anionen, die direkt aus der Ursubstanz nachgewiesen werden können, zählen: F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , BO_3^{3-} , CH_3COO^- , CN^- . Dagegen ist die Identifizierung der übrigen Anionen nur im Sodauszug bzw. in dessen Rückstand möglich.

Tabelle 9.14. Trennung der halogenhaltigen Anionen Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^-

Sodauszug mit verd. HNO_3 neutralisieren + AgNO_3 -Lösung (5%ig) bis zur vollständigen Fällung hinzufügen.							
Bei Anwesenheit von Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- fallen aus:					In Lösung bleiben		
AgI	AgBr	AgCl	AgIO ₃	AgBrO ₃	Reste BrO_3^-	ClO_3^-	ClO_4^-
filtrieren (zentrifugieren), mit kalter verd. HNO_3 und kaltem H_2O waschen, mit gesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung digerieren					+ verd. H_2SO_4 + Zn		
AgI	AgBr	Cl^-	IO_3^-	BrO_3^-	Br^-	Cl^-	ClO_4^-
gesamten Rückstand mit Zn + verd. H_2SO_4 reduzieren		ansäuern mit verd. H_2SO_4 , mit Zn reduzieren			+ AgNO_3 , filtrieren (zentrifugieren)		
I^-	Br^-	Cl^-	I^-	Br^-	AgBr	AgCl	ClO_4^-
Nachweis nebeneinander: I^- : Cl_2 -Wasser + CCl_4 → Violettfärbung I_2 Br^- : + mehr Cl_2 -Wasser → Braunfärbung Br_2		Nachweis nebeneinander: 1. I^- und Br^- mit KMnO_4 in essigsaurer Lösung oxydieren. + AgNO_3 → AgCl weiß 2. I^- und Br^- -Nachweis mit Cl_2 -Wasser + CCl_4 (s. links)			mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung digerieren		1. + KNO_3 -Lösung → KClO_4 weiß 2. Reduktion zu Cl^- : + FeSO_4 -Lösung + NaOH , erhitzen, filtrieren, + HNO_3 + AgNO_3 -Lösung → AgCl weiß
					AgBr	Cl^-	

Tabelle 9.15. Nachweisreaktionen der Anionen

Anion	Identifizierung	Bemerkungen ¹⁾
F ⁻	1. Ätz- bzw. Kriechprobe	S versagt bei Überschuß von SiO ₂ bzw. BO ₃ ³⁻ U Bleitiegel- bzw. Wassertropfenprobe
	2. Bleitiegel- bzw. Wassertropfenprobe	S versagt z.B. bei Anwesenheit von Fluorosilicaten U Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃ -Aufschluß
Cl ⁻	1. HNO ₃ + AgNO ₃ + Ammoniak → [Ag(NH ₃) ₂]Cl	S Br ⁻ , I ⁻ U 1. fraktionierte Fällung mit Ag ⁺ , letzte Fraktion lösen in (NH ₄) ₂ CO ₃ + KBr 2. fällen mit Ag ⁺ , versetzen mit NH ₃ · H ₂ O verd. + K ₃ [Fe(CN) ₆] 3. Oxydation von Br ⁻ und I ⁻ in essigsaurer Lösung mit KMnO ₄ 4. CrO ₂ Cl ₂ -Reaktion
	2. CrO ₂ Cl ₂ -Reaktion	S Reduktionsmittel U Überschuß von K ₂ Cr ₂ O ₇
Br ⁻	Cl ₂ -Wasser + CCl ₄	S I ⁻ , Reduktionsmittel U Überschuß von Cl ₂ -Wasser
I ⁻	Cl ₂ -Wasser + CCl ₄	S 1. Reduktionsmittel U Überschuß von Cl ₂ -Wasser S 2. CN ⁻ U Abdestillieren als HCN bzw. durch Zn ²⁺ entfernen
ClO ₃ ⁻	Reduktion mit SO ₃ ²⁻ oder Zn + H ₂ SO ₄ , dann HNO ₃ + AgNO ₃	S alle mit Ag ⁺ in saurer Lösung fällbaren Anionen U Ausfällen mit Ag ⁺ → Tab. 9.13
BrO ₃ ⁻	Reduktion mit SO ₃ ²⁻ oder Zn + H ₂ SO ₄ , dann 1. HNO ₃ + AgNO ₃ 2. Cl ₂ -Wasser + CCl ₄	S → ClO ₃ ⁻
IO ₃ ⁻	→ BrO ₃ ⁻	S → ClO ₃ ⁻
ClO ₄ ⁻	1. + KCl	S nicht sehr empfindlich U Anwendung von 2.
	2. Reduktion mit Fe ²⁺ + NaOH, nach Filtration HNO ₃ + AgNO ₃	S Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ U vorher mit Ag ⁺ ausfällen; ClO ₃ ⁻ mit Zn + H ₂ SO ₄ reduzieren, ebenfalls mit Ag ⁺ fällen

Tabelle 9.15 (Fortsetzung)

Anion	Identifizierung	Bemerkungen ¹⁾
S^{2-}	1. HCl + Pb(CH ₃ COO) ₂ -Papier	S versagt bei in HCl schwerlöslichen Sulfiden U Reaktion 2.
	2. Zn + HCl + Pb(CH ₃ COO) ₂ -Papier	S 1. S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ U im Rückstand des Sodauszuges prüfen S 2. freier Schwefel U mit CS ₂ entfernen
$S_2O_3^{2-}$	1. + HCl	S 1. S _x ²⁻ U im neutralen Sodauszug durch CdCO ₃ bzw. [Cd(NH ₃) ₆] ²⁺ ausfällen S 2. SO ₃ ²⁻ U im neutralen Sodauszug mit Sr(NO ₃) ₂ ausfällen → Tab. 9.13
	2. + AgNO ₃	S S ²⁻ U mit Cd(CH ₃ COO) ₂ bzw. [Zn(NH ₃) ₆] ²⁺ fällen
SO_3^{2-}	ansäuern, Geruch bzw. Entfärbung von KI ₃ -Lösung	S S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ U im neutralen Sodauszug durch HgCl ₂ ausfällen
SO_4^{2-}	HCl + BaCl ₂	S 1. F ⁻ U lösen in konz. HCl S 2. [SiF ₆] ²⁻ U 1. lösen in siedender konz. HCl 2. BaSO ₄ -KMnO ₄ -Mischkristallbildung
NO_3^-	1. FeSO ₄ + konz. H ₂ SO ₄ (Ringprobe)	S 1. Br ⁻ , I ⁻ U ausfällen mit Ag ₂ SO ₄ S 2. ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ U Anwendung von 2.
	2. Sulfanilsäure + α-Naphthylamin + Zn-Staub in essigsaurer Lösung	S 1. Oxydationsmittel U Überschuß von Zn-Staub S 2. [Fe(CN) ₆] ³⁻ U zuerst Zn-Staub, filtrieren, dann weiter wie 2.
PO_4^{3-}	HNO ₃ + Ammoniummolybdat	S AsO ₄ ³⁻ U Nachweis von PO ₄ ³⁻ nach der H ₂ S-Gruppe
CO_3^{2-}	verd. HCl bzw. H ₂ SO ₄ , Gas in Ba(OH) ₂ einleiten	S SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ U Oxydation mit H ₂ O ₂ vor dem Ansäuern

Tabelle 9.15 (Fortsetzung)

Anion	Identifizierung	Bemerkungen ¹⁾
CH ₃ COO ⁻	1. mit KHSO ₄ verreiben	S SO ₃ ²⁻ U vorherige Oxydation mit KMnO ₄ (Vorsicht!)
	2. konz. H ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ OH	S Stoffe, die mit konz. H ₂ SO ₄ stark riechende Gase freisetzen U Anwendung von 1.
CN ⁻	1. mit NaHCO ₃ erhitzen, in AgNO ₃ einleiten	S Hg(CN) ₂ U NaCl im Überschuß zusetzen
	2. Berlin-Blau-Reaktion → Vers. 7.177	S [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , SCN ⁻ U Anwendung von 1.
	3. Thiocyanat-Reaktion → Vers. 7.178	S SCN ⁻ , [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} U Anwendung von 1.
SCN ⁻	HCl + FeCl ₃	S 1. [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ U Fe(SCN) ₃ mit Ether ausschütteln S F ⁻ , PO ₄ ³⁻ U in essigsaurer Lösung mit BaCl ₂ ausfällen, im Filtrat SCN ⁻ prüfen S 3. I ⁻ U SCN ⁻ + I ⁻ mit AgNO ₃ fällen, AgSCN in NH ₃ · H ₂ O lösen, Ag ⁺ mit Na ₂ S fällen, nach Filtration und Ansäuern FeCl ₃ hinzufügen
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	HCl + Fe ³⁺	S SCN ⁻ U tropfenweiser Zusatz von Fe ³⁺ , erst Blau-, dann Rotfärbung
[Fe(CN) ₆] ³⁻	HCl + Fe ²⁺	
SiO ₂	Bleitiegel- bzw. Wassertropfenprobe	
[SiF ₆] ²⁻	HCl + BaCl ₂	

¹⁾ S Störung

U Umgehung der Störung

10. Grundlagen für die Ausführung qualitativer organischer Analysen

Während sich die qualitative anorganische Analyse in der Regel darauf beschränkt festzustellen, welche Elemente als Kationen bzw. Anionen in einer Substanzprobe vorliegen, interessiert den sich vorzugsweise mit Molekülen beschäftigenden Organiker die Struktur der vorliegenden Substanzprobe. Die Identifizierung einer organischen Verbindung unterscheidet sich deshalb grundsätzlich von der Analyse eines anorganischen Stoffes bzw. Stoffgemisches. Stoffgemische trennt man in der Regel mit physikalischen Methoden, und man untersucht dann die Einzelbestandteile. Versagen jedoch physikalische Trennmethoden, so müssen chemische Trennverfahren herangezogen werden (→ AB 7).

Auf Grund der Vielzahl der organischen Verbindungen und Verbindungsklassen kennt man für sie im Gegensatz zur qualitativen anorganischen Analyse keine durchgearbeiteten Trennungsgänge. Trotzdem läßt sich auch die Analyse einer organischen Verbindung durchführen, wenn man die Probe systematisch bearbeitet.

10.1. Vorproben

Wie in der qualitativen anorganischen Analyse führt man auch in der qualitativen organischen Analyse Vorproben aus, welche vielfach Rückschlüsse auf die einzelnen Verbindungsklassen zulassen.

10.1.1. Feststellung des Erscheinungsbildes

Die äußere Erscheinung der Probe wird durch den Aggregatzustand, den Geruch und die Farbe charakterisiert. Die früher oft übliche Geschmacksprobe sollte man unter allen Umständen vermeiden, da gerade organische Verbindungen oft bereits in kleinsten Mengen starke physiologische Wirkungen zeigen. Die Feststellung der Farbe einer Substanz geschieht nach der Reinigung (Destillation, Umkristallisation, Sublimation) der Probe, weil Verunreinigungen vielfach Farbefekte hervorrufen. Viele organische Verbindungen und Verbindungsklassen weisen einen mehr oder weniger intensiven charakteristischen Geruch auf, der dem erfahrenen Chemiker bereits Anhaltspunkt für die weitere Identifizierung sein kann. Die Geruchsprobe ist mit genügender Vorsicht durchzuführen, und ein intensives Inhalieren ist unbedingt zu vermeiden.

Versuch 10.1

Charakterisieren Sie nach Aggregatzustand, Farbe und Geruch einige Substanzen, die Ihnen Ihr Assistent übergibt!

10.1.2. Brenn- und Glühprobe

Die zu analysierende Substanz wird allmählich im Glühröhrchen erhitzt. Man beobachtet jede Veränderung. Das Erhitzen wird bis zum Verdampfen bzw. Sieden fortgesetzt. An der Bunsenflamme versucht man die Dämpfe zu entzünden. Aus der Brennbarkeit, Flammenfärbung oder Nichtbrennbarkeit können entsprechende Aussagen gemacht werden, z. B.

- eine schwach leuchtende, blaue Flamme deutet auf sauerstoffhaltige Verbindungen hin (Alkohol, Keton, Ether);
- eine gelbe, rußende Flamme wird durch sauerstofffreie oder sauerstoffarme Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, aromatische Verbindungen) erzeugt;
- nicht brennbare Dämpfe entstehen aus höherhalogenierten Verbindungen;
- Verbrennungsrückstände (Asche) rühren von anorganischen Anteilen in der organischen Verbindung her.

Versuch 10.2

Erhitzen Sie in einem kleinen Reagenzglas einige Tropfen Ethylalkohol, Benzen und Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden, und entzünden Sie die Dämpfe an der Bunsenbrennerflamme. Welche Schlußfolgerungen ergeben sich aus der Brennbarkeit der Dämpfe dieser Stoffe?

10.1.3. Löslichkeit

Die Kenntnis der Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit einer Substanz in Wasser bzw. unpolaren Lösungsmitteln sowie in Säuren und Laugen ist wichtig, weil dadurch nicht nur erste Hinweise auf die Polarität und auf funktionelle Gruppen der Probe gegeben werden, sondern auch gleichzeitig erkannt wird, wie die Substanz umkristallisiert werden kann.

Um Fehleinschätzungen zu vermeiden, sollte vor dem weiteren Verlauf der qualitativen Analyse die Substanz durch Umkristallisation bzw. Destillation oder Sublimation gereinigt werden.

10.2. Nachweis der Elemente in organischen Verbindungen

Bekanntlich enthalten organische Verbindungen neben Kohlenstoff und Wasserstoff oft noch Heteroelemente, in der Hauptsache Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogene. Ein wichtiger Beitrag zur Identifizierung organischer Verbindungen ist demnach der Nachweis dieser Heteroelemente. Dazu ist es notwendig, die organische Verbindung total zu zerstören, was durch einen Aufschluß mit Natrium geschieht.

Vorsicht! Der Natriumaufschluß ist nur unter dem geschlossenen Abzug durchzuführen. Schutzbrille aufsetzen! Organische Verbindungen können mit Natrium explosionsartig reagieren!

Die totale Zerstörung der Substanz erkennt man daran, daß der Inhalt der Zersetzungsröhrchen verkohlt, also schwarz ist. Bei diesem Zersetzungsprozeß werden Stickstoff unter Mitwirkung des Kohlenstoffs zu Natriumcyanid umgesetzt, Halogen als Natriumhalogenid und Schwefel als Natriumsulfid gebunden.

Versuch 10.3

Sie erhalten von Ihrem Assistenten eine feste und eine flüssige organische Verbindung. Etwa 5 bis 10 mg der Probe werden in ein Glühröhrchen gebracht. Anschließend führt man ein kleines Stück Natrium so in das Glühröhrchen ein, daß es kurz über der Substanz an der Glaswand haftet. Nun wird das Natrium vorsichtig mit der Sparflamme des Bunsenbrenners zum Schmelzen gebracht. Das Natriumkügelchen treibt man mit der Sparflamme gegen die Substanz, welche dadurch langsam zerstört wird, was an der fortschreitenden Verkohlung zu beobachten ist. Bei flüssigen Substanzen muß man sehr vorsichtig vorgehen, damit die Substanz nicht vorher abdestilliert. Man verwende in diesem Fall ein etwas längeres Glühröhrchen. Ist der Inhalt des Glühröhrchens verkohlt, wird mit der entleuchteten Bunsenflamme auf Rotglut erhitzt und das glühende Röhrchen in etwa 3 ml destilliertes Wasser, das sich in einem Reagenzglas befindet, geworfen. Das Glühröhrchen zerspringt, überschüssiges Natrium wird unter Flammenercheinung zersetzt, und die obengenannten Natriumverbindungen der Heteroelemente werden gelöst. Nach dem Abfiltrieren können im Filtrat die nachfolgend beschriebenen Nachweise durchgeführt werden.

Versuch 10.4

Stickstoffnachweis nach Lassaigne: Etwa 0,5 ml der Aufschlußlösung werden mit einigen Tropfen einer 10%igen Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt. Sollte dabei die entstehende Fällung von schwarzer Farbe sein, was auf die Anwesenheit von Sulfid deutet, muß etwas mehr Eisensalzlösung zugegeben werden, weil sonst der Stickstoffnachweis negativ ausfallen kann. Die Lösung wird nun eine Sekunde über der Sparflamme des Bunsenbrenners erhitzt, wodurch Fe^{2+} -Ionen mit anwesenden CN^- -Ionen das Hexacyanoferrat (II) bilden. Nach dem Abkühlen wird die Lösung tropfenweise mit konz. HCl bis zur sauren Reaktion (Auflösen des Niederschlages) versetzt, wobei der gebildete Komplex mit anwesenden Fe^{3+} -Ionen zum Berliner Blau reagiert, es entsteht eine blaue Fällung.

- Warum kann bei schwefelhaltigen organischen Stickstoffverbindungen die *Lassaigne*-Probe negativ ausfallen?

Versuch 10.5

Die *Beilsteinprobe* auf Halogen ist ein sehr empfindlicher Nachweis, dessen negatives Ergebnis die eindeutige Nichtanwesenheit von Halogen anzeigt. Eine positive Reaktion kann außer von den Halogenen auch von Stickstoffverbindungen, vorwiegend Nitroverbindungen und stickstoffreichen Substanzen, hervorgerufen werden.

Ein frisch ausgeglühter, erkalteter Kupferdraht wird mit etwas Substanz belegt und anschließend in den Saum der gerade entleuchteten Bunsenflamme gebracht. Die Probe wird dadurch zerstört, und die freiwerdenden Halogene (bzw. auch Stickoxide) bilden mit dem Kupfer flüchtige Kupfer-Halogen- (bzw. Stickoxid-) Verbindungen, welche die Bunsenbrennerflamme grün (Chlor) bis blaugrün (Brom-Iod) färben.

Versuch 10.6

Zum exakten Nachweis von Halogen verwendet man etwa 0,5 ml der Natriumaufschlußlösung, die man mit konz. HNO_3 stark ansäuert. Auf dem Wasserbad oder auch vorsichtig in der Bunsenbrennerflamme wird diese Lösung einige Minuten erhitzt, um anwesende CN^- -Ionen zu verkochen (Abzug benutzen). Dann fällt man das Halogen durch Zugabe von 5 Tropfen 5%iger AgNO_3 -Lösung aus.

Für die Unterscheidung der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod verwende man die in diesem Arbeitsbuch (→ Abschn. 7.8.) angegebenen Methoden.

Versuch 10.7

Der *Schwefelnachweis* erfolgt ebenso in der Aufschlußlösung und kann nach den bereits bekannten Möglichkeiten, wie *Hepar*-Probe auf dem Silberblech, Nachweis mit Natriumnitroprussid, Nachweis mit Bleiacetatlösung oder Bleiacetatpapier (→ Abschn. 7.7.) durchgeführt werden.

Versuch 10.8

Der *Sauerstoffnachweis* in organischen Verbindungen ist besonders bei festen Verbindungen nicht immer möglich. In flüssigen, farblosen bzw. gering gefärbten Verbindungen kann man durch Lösen von elementarem Iod die Anwesenheit von Sauerstoff nachweisen. Sauerstofffreie Verbindungen lösen Iod mit violetter Farbe (Ausnahme Amine), sauerstoffhaltige Verbindungen lösen Iod mit brauner Farbe. Der Sauerstoffnachweis in festen Verbindungen gelingt oft dadurch, daß man die Substanz in einem sauerstofffreien Lösungsmittel löst und mit der Lösung den Farbttest mit Iod durchführt.

Man löse 1 Körnchen Iod in je 0,5 ml Benzen, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylalkohol, Aceton. Welche Färbung beobachten Sie, und was schließen Sie aus der Farbe?


10.3. Bestimmung physikalischer Konstanten

Die Bestimmung physikalischer Konstanten ist in der qualitativen organischen Analyse die wichtigste und immer wiederkehrende Operation. Jede chemische Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Reaktionspartner führt zu einer neuen Substanz, die durch physikalische Konstanten charakterisiert werden muß.

Informieren Sie sich eingehend über die Bestimmung von Schmelzpunkt, Siedepunkt und Brechungsindex im Abschnitt 13. des AB 0 und im Abschnitt 6. dieses Arbeitsbuches!

Versuch 10.9

Führen Sie im *Thiele*-Apparat die Schmelzpunktbestimmung von Phenacetin durch (Schmp. 135 °C), und ermitteln Sie dadurch den richtigen Standort des Schmelzpunktröhrchens am Thermometer.

Phenacetin $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}$ --NH-CO-CH₃ ist ein altbekanntes, auch heute noch in der

Medizin viel angewendetes Antipyreticum (Antifiebermittel). »Acetophen«-Tabletten enthalten z. B. 60 % Phenacetin.

Versuch 10.10

Wiederholen Sie die Versuche 6.22 und 6.23 (Siedepunktbestimmung nach *Emich* und *Siwoloboff*) unter Verwendung von destilliertem Wasser als Übungssubstanz.

10.4. Reaktionen auf funktionelle Gruppen

Nachdem durch Vorproben, Elementbestimmung und Bestimmung physikalischer Konstanten bereits einige wichtige Fakten für die Identifizierung organischer Verbindungen ermittelt wurden, erhebt sich nun die Frage, welche funktionellen Gruppen die Probe enthält. Das sind reaktionsfähige Gruppen, die den organischen Verbindungen charakteristische Eigenschaften verleihen. So können beispielsweise die gefundenen Elemente u. a. in folgenden Gruppen enthalten sein (→ LB 2):

Sauerstoff als Hydroxylgruppe in

primären ($\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$),

sekundären $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right) \text{CHOH}$,

tertiären Alkoholen $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right) \text{COH}$;

als Carbonylgruppe in

Aldehyden $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$ und Ketonen $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array} \right)$;

als Carboxylgruppe in Carbonsäuren $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$;

Stickstoff als Aminogruppe in

primären ($\text{R}-\text{NH}_2$),

sekundären $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right) \text{H}$,

tertiären Aminen $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right)$;

als Nitrogruppe in Nitroverbindungen ($\text{R}-\text{NO}_2$);

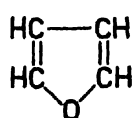
Schwefel als Sulfoxygruppe in Sulfonsäuren ($\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$);

als Sulfhydrylgruppe in Mercaptanen ($\text{R}-\text{SH}$);

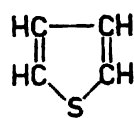
in Thioäthern ($\text{R}-\text{S}-\text{R}$).

Halogene können wie alle anderen funktionellen Gruppen aliphatisch oder aromatisch gebunden sein.

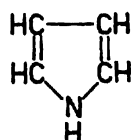
Außerdem sind die mehrwertigen Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel oft an der Bildung aromatischer Ringe beteiligt, sie sind heterocyclisch gebunden, z. B.



Furan



Thiophen



Pyrrol

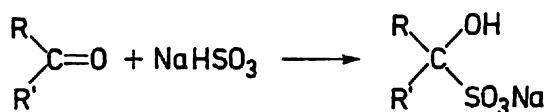
An dieser kleinen Auswahl funktioneller Gruppen bzw. heterocyclisch gebundener Elemente erkennt man, welche Vielzahl unterschiedlicher organischer Verbindungen möglich ist, und es ist keine Seltenheit, daß 2 oder mehr funktionelle Gruppen in einem Molekül vorhanden sind. Hier beginnen für den organischen Analytiker die Schwierigkeiten, die oft erst der erfahrene Chemiker vollständig zu lösen imstande ist.

Es sollen hier die Testreaktionen für die Carbonylgruppe und die Aminogruppe behandelt werden. Solche Testreaktionen auf funktionelle Gruppen sind selten spezifisch. Es ist deshalb notwendig, mittels anderer chemischer Umsetzungen Derivate herzustellen, durch deren bekannte physikalische Konstanten die zu analysierende Substanz charakterisiert werden kann.

Man gewöhne sich ferner bei der Durchführung der Testreaktionen auf funktionelle Gruppen daran, stets einen Blindversuch auszuführen, weil erst dadurch exakt der positive oder negative Ausgang einer Reaktion erkannt werden kann.

10.4.1. Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone)

Aldehyde und eine ganze Anzahl von Ketonen geben mit NaHSO_3 wasserlösliche Anlagerungsprodukte



R: H oder CH_3

Diese Reaktion benutzt man als Test auf Aldehyde und Ketone, jedoch ist die Additionsfähigkeit der Ketone schwächer als die der Aldehyde.

Versuch 10.11

Reagenzien: 0,02 N NaHSO_3 -Lösung

0,02 N Iodlösung

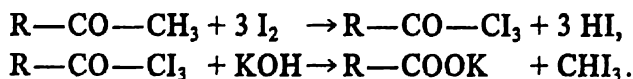
5%ige Stärkelösung

Bei diesem Test ist der parallel durchzuführende Blindversuch besonders wichtig.

3 bis 5 Tropfen des Aldehyds bzw. Keton oder der alkoholischen Lösung der Carbonylverbindungen werden im Reagenzglas mit 10 Tropfen der NaHSO_3 -Lösung versetzt. Den Blindversuch setzt man gleichzeitig mit 3 bis 5 Tropfen Wasser an. Man läßt durch Schütteln etwa 5 Minuten reagieren, gibt dann 3 Tropfen Stärkelösung hinzu und tropfenweise Iodlösung bis zur Blaufärbung. In der Probe werden bei Anwesenheit einer Carbonylverbindung bedeutend weniger Tropfen bis zur Blaufärbung gezählt als in der Blindprobe.

Versuch 10.12

Ein anderer Test, speziell auf Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{—CO—R}$, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—R}$ (R: H, Alkyl oder Aryl), ist die Iodoformprobe, die nach folgenden Reaktionsgleichungen abläuft:



Dieser Test verläuft auch positiv bei Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{—CHOH—R}$, da bei Einwirkung von Iod zunächst eine Dehydrierung zu einer Carbonylverbindung erfolgt. 3 bis 5 Tropfen einer Carbonylverbindung (Aceton $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$) werden mit etwa 0,5 ml 10%iger KOH versetzt. Man gibt nun tropfenweise so viel 10%ige Iod-Iodkalium-Lösung hinzu, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Auf dem Wasserbad erhitzt man 2 bis 3 Minuten bei 60°C , entfärbt dann die Lösung durch Zugabe von KOH und verdünnt die Reaktionslösung mit etwas Wasser. Es ist der typische Geruch von Iodoform (CHI_3) wahrnehmbar, das evtl. nach einiger Zeit als gelbes Pulver ausfällt. Dieses schmilzt, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 121°C .

Zur Unterscheidung der Aldehyde von den Ketonen kann das starke Reduktionsvermögen der Aldehyde herangezogen werden. Man erhitzt einige Tropfen der auf Aldehyd zu prüfenden Substanz mit 2 bis 3 ml *Fehlingscher Lösung* 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbad. Der Test ist positiv, wenn gelbes oder rotes Kupferoxid ausfällt.

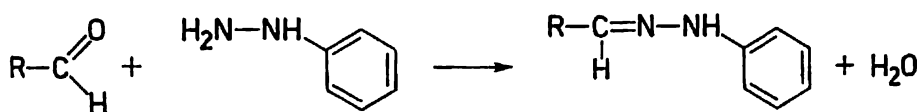
Darstellung der Fehling-Lösung:

Lösung I : 1,73 g kristallisiertes Kupfersulfat werden zu 25 ml mit Wasser gelöst.

Lösung II: 8,5 g Seignettesalz und 2,5 g Natriumhydroxid werden zu 25 ml mit Wasser gelöst.

Vor dem Gebrauch mischt man gleiche Volumina beider Lösungen.

Die Charakterisierung der Aldehyde und Ketone geschieht am besten durch Umsetzung mit Hydrazinen, insbesondere Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Die entstehenden Hydrazone sind gelb bis orange gefärbte, gut kristallisierte Verbindungen, die aus Essigester, Dioxan oder Alkohol umkristallisiert werden:



Versuch 10.13

Man löst etwas Hydrazin in Eisessig, so daß eine etwa 5- bis 10%ige Lösung entsteht. Unter Schütteln versetzt man mit einer etwa 10- bis 20%igen alkoholischen Lösung der Carbonylverbindung. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Essigester, Dioxan oder Alkohol umkristallisiert.

Sie erhalten von Ihrem Assistenten eine Carbonylverbindung, stellen nach dieser Vorschrift das Hydrazone her (oder verschiedene Hydrazone) und versuchen aus der Tabelle 10.1 oder 10.2 zu ermitteln, welche Carbonylverbindung Sie erhalten haben.

Tabelle 10.1. Substanzen für die qualitative organische Analyse – Aldehyde

Aldehyd -	Sdp. in °C	Schmp. in °C	Phenylhydrazon Schmp. in °C	p-Nitrophenyl- hydrazon Schmp. in °C	2,4-Dinitro- phenylhydrazon Schmp. in °C
Propion-	49			123	155
Butyr-	74		93 bis 95	91	122
Benz-	179		158	192	235
Salicyl-	196		142	223	248
o-Tolyl-	200		106	222	193 bis 194
p-Tolyl-	204		121	200	234
o-Chlorbenz-	214	11	86	195	255
p-Chlorbenz-	215	48	127	237	254
Anis-	248		120	161	254
Zimt-	252 Zers.		168	195	255
o-Nitrobenz-		44	156	263	
m-Nitrobenz-		58	120	247	
p-Dimethyl- aminobenz-		74	148	182	325
Vanillin	285	80	105	229	271

Tabelle 10.2. Substanzen für die qualitative organische Analyse – Ketone

Keton	Sdp. in °C	Schmp. in °C	Phenylhydrazon Schmp. in °C	p-Nitrophenyl- hydrazon Schmp. in C°	2,4-Dinitrophenyl- hydrazon Schmp. in °C
Aceton	56		42	149	128
Methylethyl- Diethyl-	80 102			129 144	115 156
Pinakolon	106				125
Cyclohexanon	156		81	147	162
Propiophenon	218	19	147		191
Acetophenon	202	20	105	185	
Phenylacetone	216	27	86	145	153
Benzophenon	306	49	137	155	238
2-Acetyl- naphthalen	301	54	176		262
Benzoin	344	133	158		245

10.4.2. Amine

Der durch die *Lassaigne*-Probe gefundene Stickstoff sowie die Vorproben (Löslichkeit in Säuren, der oft typische Geruch) geben Ihnen bereits einen Hinweis auf das Vorhandensein eines Amins.

Die Anwesenheit eines primären Amins wird Ihnen durch die Isonitrilreaktion angezeigt.

Versuch 10.14

Vorsicht! Die Reaktionsprodukte (Isonitrile) sind stark giftig!

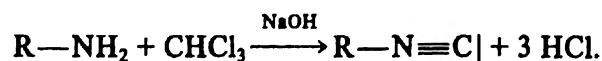
Deshalb

- die Reaktion immer unter dem Abzug durchführen und anschließend die Reaktionslösung zur Zerstörung des Isonitrils sofort mit viel konz. HCl versetzen;
- so wenig wie möglich Substanz einsetzen; der Isonitrilgeruch ist so intensiv, daß bereits Bruchteile eines Milligramms durch diese Reaktion eindeutig erkannt werden.

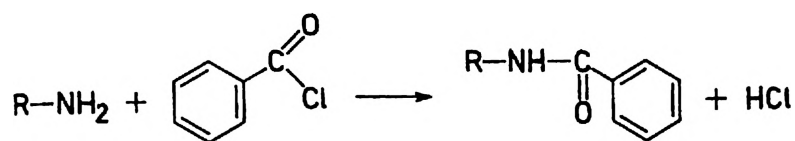
1 Probetropfen oder 1 Spatelspitze Amin wird mit 0,5 ml Ethylalkohol gelöst. Man versetzt nun mit 1 bis 2 ml 2 N Natronlauge und einigen Tropfen Chloroform. Über der Sparflamme des Bunsenbrenners erwärmt man, bis das überschüssige Chloroform verdampft ist. Ein sehr intensiver, unangenehmer Geruch zeigt die Bildung von Isonitril an.

Sie erhalten von Ihrem Assistenten eine Aminprobe. Führen Sie nach dieser Vorschrift die Isonitrilreaktion durch. Bewahren Sie den Rest der Probe für die Charakterisierung (→ Versuch 10.15) auf.

Die Isonitrilreaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die Charakterisierung der primären und sekundären Amine geschieht durch Acylierung gemäß der Vorschrift nach *Schotten-Baumann* mit Benzoylchlorid, Benzen- oder p-Toluensulfochlorid, wobei Benzoessäureamide bzw. Benzen- oder p-Toluensulfamide entstehen:



Versuch 10.15

Etwa 0,5 g Amin werden im Reagenzglas mit etwa 5 ml 2 N NaOH gelöst bzw. suspendiert. Unter gutem Durchschütteln gibt man portionsweise etwa 1 g Säurechlorid hinzu. Man achte darauf, daß die Lösung stets alkalisch bleibt, also nicht zu viel Säurechlorid zugefügt wird. Nach der Zugabe des Säurechlorids wird die Reaktionslösung einige Zeit erhitzt, um nicht umgesetztes Säurechlorid zu hydrolysieren. Das ausgefallene Säureamid wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man übe die wichtige Reaktion, die auch bei Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen und Thiophenolen für deren Charakterisierung angewandt wird, mit Anilin und stelle anschließend das Säureamid mit der Ihnen im Versuch 10.14 übergebenen Substanz her. Versuchen Sie auf Grund des Schmelzpunktes des Amids durch Vergleich mit der Tabelle 10.3 festzustellen, welches Amin vorliegt.

Schmp. von Benzanilid: 160 °C

Tabelle 10.3. Substanzen für die qualitative organische Analyse – Amine

Amin	Sdp. in °C	Schmp. in °C	Benzamid Schmp. in °C	Benzensulfamid Schmp. in °C	p-Toluensulfamid Schmp. in °C
n-Propyl	49		84	36	52
Diethyl-	56		42	42	60
Isobutyl-	69		57	53	78
Piperidin	106		48	93 bis 94	96
Morpholin	130		75	118	147
Benzyl-	184		105	88	
Anilin	184		160	112	103
o-Toluidin	200		146	124	108
m-Toluidin	203		125	95	114
N-Ethylanilin	205		60		87
o-Chloranilin	209		99	129	
o-Anisidin	225	5		89	127
Phenylhydrazin	243	19	168	148	151
p-Toluidin	200	45	158	120	118
α-Naphthyl-	300	50	160	167	
Diphenyl-	302	54	180	124	141
o-Nitranilin		71		104	142
p-Chloranilin	232	72	192	122	
β-Naphthyl-	306	112	162	102	133
m-Nitranilin		114	155	136	138
p-Nitranilin		147	199	139	191

- Warum muß bei der *Schotten-Baumann*-Reaktion die Lösung alkalisch bleiben?
- Warum reagiert das Säurechlorid bei der *Schotten-Baumann*-Reaktion mit dem Amin und nicht mit der Alkalilauge?

Versuch 10.16

Sie erhalten von Ihrem Assistenten eine Ihnen unbekannt organische Verbindung (Carbonylverbindung oder Amin). Führen Sie nach den gegebenen Hinweisen die qualitative Analyse dieser Substanz durch!

Anhang

Tabelle A 1. Physikalische Konstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert	Einheit
Avogadrosche Konstante	N_A	$6,022\,137 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Lichtgeschwindigkeit	c	$2,997\,925 \cdot 10^8$	m s^{-1}
Plancksche Konstante	h	$6,626\,076 \cdot 10^{-34}$	J s
Bohrscher Radius	a_0	$5,291\,77 \cdot 10^{-11}$	m
Atomare Masseneinheit	m_u	$1,660\,2 \cdot 10^{-27}$	kg
Elektronenmasse	m_e	$9,109\,4 \cdot 10^{-31}$	kg
Elementarladung	e	$1,602\,177 \cdot 10^{-19}$	C
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$	$\text{As V}^{-1} \text{m}^{-1}$

Tabelle A 2. Einheiten der Energie

Joule	1 J	$= 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
= Newtonmeter		$= 1 \text{ N m}$
= Wattsekunde		$= 1 \text{ W s} = 1 \text{ V A s}$
Erg	1 erg	$= 1 \cdot 10^{-7} \text{ J} = 1 \text{ cm}^2 \text{ g s}^{-2}$
Kalorie	1 cal	$= 4,186\,8 \text{ J}$
Elektronenvolt	1 eV	$= 1,602\,1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
	$N_A \cdot 1 \text{ eV}$	$= 23,045 \text{ kcal mol}^{-1}$
		$= 9,647\,9 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$

Tabelle A 3. Ionisierungsenergie von Atomen in eV

A	$A \rightarrow A^+$	$A^+ \rightarrow A^{2+}$	$A^{2+} \rightarrow A^{3+}$
H	13,59		
He	24,56	54,1	
Li	5,40	75,7	121,8
Be	9,32	18,2	153,9
B	8,28	25,1	37,9
C	11,27	24,8	47,9
N	14,55	29,6	47,4
O	13,62	35,2	54,9
F	17,43	34,9	62,7
Ne	21,56	40,9	63,9
Na	5,14	47,3	71,7
Mg	7,64	15,0	80,2
Al	5,97	18,8	28,5
Si	8,15	16,4	33,5

Tabelle A 3 (Fortsetzung)

A	A → A ⁺	A ⁺ → A ²⁺	A ²⁺ → A ³⁺
P	10,9	19,7	30,2
S	10,36	23,4	35,1
Cl	12,90	23,7	39,9
Ar	15,76	27,5	40,7
K	4,34	31,7	45,5
Ca	6,11	11,9	51,0
Ga	5,97	20,5	30,8
Ge	8,13	16,0	34,2
As	10,5	20	28,3
Se	9,73	(21)	34
Br	11,76	19,2	35,6
Kr	14,0	24,5	36,8
Rb	4,17	27,3	39,7
I	10,44	19,0	(31)
Cs	3,89	23,4	(34)
Ba	5,21	10,0	(37)

Tabelle A 4. Struktur der Moleküle

1. Zweiatomige Moleküle AA bzw. AB

Molekül	R _{A-B} in pm	Molekül	R _{A-B} in pm	Molekül	R _{A-B} in pm
Li ₂	267	CsF	235	CBr	182
LiH	160	CsCl	291	CS	153
LiF	156	CsBr	307	CN	117
LiCl	202	CsI	332	Si ₂	225
LiBr	217	CuH	146	N ₂	110
LiI	239	CuF	174	NH	104
Na ₂	308	CuCl	205	NO	115
NaH	189	CuBr	225	P ₂	189
NaF	193	CuI	233	O ₂	121
NaCl	236	AgCl	228	OH	97
NaBr	250	AgBr	239	OH ⁻	92
NaI	271	AgI	254	S ₂	189
K ₂	392	BeO	133	Se ₂	216
KH	224	MgO	175	Te ₂	256
KF	217	CaO	182	H ₂	74
KCl	267	SrO	192	HF	92
KBr	282	BaO	194	HCl	127
KI	305	Hg ₂	334	HBr	141
RbH	237	Al ₂	247	HI	161
RbF	227	C ₂	124	F ₂	142
RbCl	279	CH	112	Cl ₂	199
RbBr	294	CO	113	Br ₂	228
RbI	318	CF	127	I ₂	267
CsH	249	CCl	165		

2. Dreiatomige lineare Moleküle ABA bzw. ABC (R in pm)

Li ₂ O	$R_{Li-O} = 159$	BeF ₂	$R_{Be-F} = 140$
LiOH	$R_{Li-O} = 160$ $R_{O-H} = 96$	BeCl ₂	$R_{Be-Cl} = 175$
Na ₂ O	$R_{Na-O} = 196$	MgCl ₂	$R_{Mg-Cl} = 218$
NaOH	$R_{Na-O} = 196$ $R_{O-H} = 96$	CaCl ₂	$R_{Ca-Cl} = 251$
K ₂ O	$R_{K-O} = 218$	ZnF ₂	$R_{Zn-F} = 181$
KOH	$R_{K-O} = 218$ $R_{O-H} = 97$	HgF ₂	$R_{Hg-F} = 200$
CuF ₂	$R_{Cu-F} = 172$	HgCl ₂	$R_{Hg-Cl} = 229$
CuCl ₂	$R_{Cu-Cl} = 209$	C ₃	$R_{C-C} = 128$
CuBr ₂	$R_{Cu-Br} = 224$	CH ₂	$R_{C-H} = 103$
CuI ₂	$R_{Cu-I} = 243$	CO ₂	$R_{C-O} = 116$
CICN	$R_{C-Cl} = 163$ $R_{C-N} = 116$	CS ₂	$R_{C-S} = 155$
BrCN	$R_{C-Br} = 179$ $R_{C-N} = 116$	HCN	$R_{C-H} = 107$ $R_{C-N} = 115$
SiO ₂	$R_{Si-O} = 155$	FCN	$R_{C-F} = 126$ $R_{C-N} = 116$
		ICN	$R_{C-I} = 200$ $R_{C-N} = 115$

3. Dreiatomige nichtlineare Moleküle ABA bzw. ABC

MgF ₂	$R_{Mg-F} = 177$ pm \sphericalangle FMgF = 150°	SO ₂	$R_{S-O} = 143$ pm \sphericalangle OSO = 119°
NH ₂	$R_{N-H} = 102$ pm \sphericalangle HNH = 103°	SF ₂	$R_{S-F} = 160$ pm \sphericalangle FSF = 95°
O ₃	$R_{O-O} = 128$ pm \sphericalangle OOO = 117°	SCl ₂	$R_{S-Cl} = 199$ pm \sphericalangle ClSCl = 101°
H ₂ O	$R_{O-H} = 96$ pm \sphericalangle HOH = 104,5°	H ₂ Se	$R_{Se-H} = 146$ pm \sphericalangle HSeH = 91°
H ₂ S	$R_{S-H} = 134$ pm \sphericalangle HSH = 92°	F ₂ O	$R_{F-O} = 142$ pm \sphericalangle FOF = 103°
HOCl	$R_{Cl-O} = 170$ pm $R_{O-H} = 97$ pm \sphericalangle HOCl = 104°	Cl ₂ O	$R_{Cl-O} = 170$ pm \sphericalangle ClOCl = 111°
		ClO ₂	$R_{Cl-O} = 148$ pm \sphericalangle OClO = 115°

4. Vieratomige Moleküle

BF ₃	D_{3h}	$R_{B-F} = 130$ pm,	\sphericalangle FBF = 120°
BCl ₃	D_{3h}	$R_{B-Cl} = 173$ pm,	\sphericalangle ClBCl = 120°
BBr ₃	D_{3h}	$R_{B-Br} = 187$ pm,	\sphericalangle BrBBr = 120°
AlF ₃	D_{3h}	$R_{Al-F} = 163$ pm,	\sphericalangle FAIF = 120°
AlCl ₃	D_{3h}	$R_{Al-Cl} = 206$ pm,	\sphericalangle ClAlCl = 120°
CH ₃	D_{3v}	$R_{C-H} = 109$ pm,	\sphericalangle HCH = 117°
H ₂ CO	C_{2v}	$R_{C-H} = 110$ pm, $R_{C-O} = 121$ pm,	\sphericalangle HCH = 121°
C ₂ N ₂	$D_{\infty h}$	$R_{C-N} = 116$ pm,	$R_{C-C} = 138$ pm
NH ₃	C_{3v}	$R_{N-H} = 102$ pm,	\sphericalangle HNH = 108°

4. Vieratomige Moleküle (Fortsetzung)

NF ₃	C _{3v}	R _{N—F} = 137 pm,	∠ FNF = 103°
PH ₃	C _{3v}	R _{P—H} = 142 pm,	∠ HPH = 93,5°
PF ₃	C _{3v}	R _{P—F} = 154 pm,	∠ FPF = 100°
PCl ₃	C _{3v}	R _{P—Cl} = 204 pm,	∠ ClPCl = 101°
P ₄	T _d	R _{P—P} = 221 pm	
As ₄	T _d	R _{As—As} = 244 pm	
AsH ₃	C _{3v}	R _{As—H} = 152 pm,	∠ HAsH = 92°
AsF ₃	C _{3v}	R _{As—F} = 171 pm,	∠ FAsF = 102°
AsCl ₃	C _{3v}	R _{As—Cl} = 216 pm,	∠ ClAsCl = 98°
AsBr ₃	C _{3v}	R _{As—Br} = 233 pm,	∠ BrAsBr = 100°
H ₂ O ₂	C ₂	R _{O—O} = 148 pm,	∠ HOO = 95°
		R _{O—H} = 95 pm	
SO ₃	D _{3h}	R _{S—O} = 142 pm,	∠ OSO = 120°
ClF ₃	C _{2v}	R _{Cl—F} = 170 pm,	∠ FClF' = 88°
		R _{Cl—F} = 160 pm	

5. Weitere mehratomige Moleküle

CH ₄	T _d	R _{C—H} = 109 pm	
CF ₄	T _d	R _{C—F} = 132 pm	
CCl ₄	T _d	R _{C—Cl} = 177 pm	
CBr ₄	T _d	R _{C—Br} = 194 pm	
CI ₄	T _d	R _{C—I} = 215 pm	
SiH ₄	T _d	R _{Si—H} = 148 pm	
SiF ₄	T _d	R _{Si—F} = 154 pm	
SiCl ₄	T _d	R _{Si—Cl} = 201 pm	
SiBr ₄	T _d	R _{Si—Br} = 215 pm	
SiI ₄	T _d	R _{Si—I} = 243 pm	
GeH ₄	T _d	R _{Ge—H} = 153 pm	
GeF ₄	T _d	R _{Ge—F} = 167 pm	
GeCl ₄	T _d	R _{Ge—Cl} = 208 pm	
SnCl ₄	T _d	R _{Sn—Cl} = 231 pm	
PbCl ₄	T _d	R _{Pb—Cl} = 243 pm	
TiCl ₄	T _d	R _{Ti—Cl} = 218 pm	
ZrCl ₄	T _d	R _{Zr—Cl} = 232 pm	
XeF ₄	D _{4h}	R _{Xe—F} = 194 pm	
S ₈	D _{4d}	R _{S—S} = 206 pm,	∠ SSS = 108°
SF ₆	O _h	R _{S—F} = 156 pm	
SeF ₆	O _h	R _{Se—F} = 169 pm	
TeF ₆	O _h	R _{Te—F} = 184 pm	
MoF ₆	O _h	R _{Mo—F} = 184 pm	
WF ₆	O _h	R _{W—F} = 183 pm	
WCl ₆	O _h	R _{W—Cl} = 226 pm	
UF ₆	O _h	R _{U—F} = 200 pm	
UCl ₆	O _h	R _{U—Cl} = 242 pm	
XeF ₆	O _h	R _{Xe—F} = 190 pm	

6. Komplexe Anionen

BO_3^{3-} D_{3h}	$R_{\text{B-O}} = 138 \text{ pm}$
CO_3^{2-} D_{3h}	$R_{\text{C-O}} = 131 \text{ pm}$
NO_3^- D_{3h}	$R_{\text{N-O}} = 121 \text{ pm}$
NO_2^- C_{2v}	$R_{\text{N-O}} = 123 \text{ pm}, \quad \angle \text{ONO} = 132^\circ$
SiO_4^{4-} T_d	$R_{\text{Si-O}} = 160 \text{ pm}$
PO_4^{3-} T_d	$R_{\text{P-O}} = 150 \text{ pm}$
SO_4^{2-} T_d	$R_{\text{S-O}} = 151 \text{ pm}$
ClO_4^- T_d	$R_{\text{Cl-O}} = 148 \text{ pm}$

Tabelle A 5. Standardbindungsängen in pm

N—H	101	C—H	110	C—O	143
N—N	144	C—C	154	C=O	123
N=N	124	C...C	140	C—S	181
N≡N	110	C=C	134	C=S	171
O—H	99	C≡C	120	P—P	223
O—O	147	C—N	147	P—H	142
O=O	121	C=N	132	Si—H	148
S—S	207	C≡N	116	Si—Si	233

Tabelle A 6. Kovalente Radien der Atome in pm

Atom	Einfach- bindung	Doppel- bindung	Dreifach- bindung
H	30		
Li	134		
B	80	76	68
C	77	67	60
N	70	60	55
O	66	55	50
F	64		
Na	154		
Si	117	107	100
P	110	100	93
S	104	94	87
Cl	99		
K	196		
Ge	122		
As	121	111	
Se	117	107	
Br	114		
Te	137	127	
I	133		

Tabelle A 7. Bindungsspaltungsenergien in kJ mol⁻¹

H ₂	432	NaI	71	Ga ₂	146	Si ₂	310
O ₂	495	K ₂	50	C ₂	600	SiH	310
OH	423	KH	180	CF ₃ —F	507	H ₃ Si—SiH ₃	215
HO—H	498	KF	495	F ₃ C—Cl	335	SiF	525
HO—OH	210	Li—OH	440	F ₃ C—Br	272	SiCl	385
HOO—H	380	Na—OH	335	F ₃ C—I	239	SiBr	355
N ₂	945	K—OH	355	Cl ₃ C—Cl	318	P ₂	485
NH	350	KCl	423	Br ₃ C—Br	205	PH	293
HN—H	380	KBr	380	CF ₃ —H	432	H ₂ P—H	350
H ₂ N—H	440	KI	325	CCl ₃ —H	377	H ₂ P—PH ₂	255
H ₂ N—NH ₂	250	BeO	444	CHCl ₂ —Cl	280	PF	440
NO	630	Mg ₂	420	CBr ₃ —H	389	PCI	285
NO—Cl	155	CaO	480	CHBr ₂ —Br	234	As ₂	380
N ₂ —O	130	HO—Br	235	CHI ₂ —I	193	Sb ₂	300
F ₂	155	HBr	365	CH—H	536	Bi ₂	165
HF	365	BrF	230	HCO—OH	377	CH ₃ —Cl	335
Cl ₂	240	BrCl	218	CHF ₂ —H	423	CH ₃ —Br	280
HCl	427	I ₂	150	CHCl ₂ —H	335	CH ₃ —I	226
HO—Cl	250	HI	295	CH ₂ Cl—Cl	305	CH ₃ —H	423
CIF	247	HO—I	235	CH ₂ Br—Br	259	CH ₃ —OH	377
Br ₂	188	ICl	210	CHI ₂ —H	432	CH ₃ O—H	427
Li ₂	109	S ₂	415	CH ₂ —H	355	CH ₃ —NH ₂	335
LiH	235	SH	340	CH ₂ Cl—H	410	CH ₃ —CN	505
LiF	574	HS—H	405	CH ₂ Br—H	415	HC≡CH	963
LiCl	474	HS—SH	300	CH ₃ —F	495	H ₂ C=CH ₂	700
LiBr	420	Se ₂	270	CH ₂ F—H	435	H ₃ C—CH ₃	368
LiI	352	Te ₂	220	CH	335	H ₃ CO—CH ₃	335
Na ₂	71	H ₃ B—BH ₃	155	CO	1075	C ₂ H ₅ —Li	195
NaH	197	B ₂	260	H—CN	540	CH ₃ Zn—CH ₃	195
NaF	477	Al ₂	190	CF	452	CH ₃ Hg—CH ₃	214
NaCl	410	AlF	700	CCl	335		
NaBr	370	AlF ₂ —F	444	CS	735		

Tabelle A 8. Mittlere Bindungsenergie in organischen Molekülen in kJ mol⁻¹

C—C	350	C—Br	275
C=C	620	C—I	240
C≡C	815	C—N	295
C—O	355	C≡N	780
C=O	715	C—H	415
C—S	260	N—H	390
C—F	440	O—H	465
C—Cl	330	S—H	340
N—N	160	N=N	420

Tabelle A 9. Elektronegativitäten

H	2,15	Na	0,9	Ca	1,0
Li	0,95	Mg	1,2	Ga	1,6
Be	1,5	Al	1,5	Ge	2,0
B	2,0	Si	1,9	As	2,0
C	2,6	P	2,1	Se	2,4
N	3,0	S	2,6	Br	2,9
O	3,5	Cl	3,1	Te	2,1
F	3,9	K	0,8	I	2,6

Tabelle A 10. Punktgruppen der Moleküle

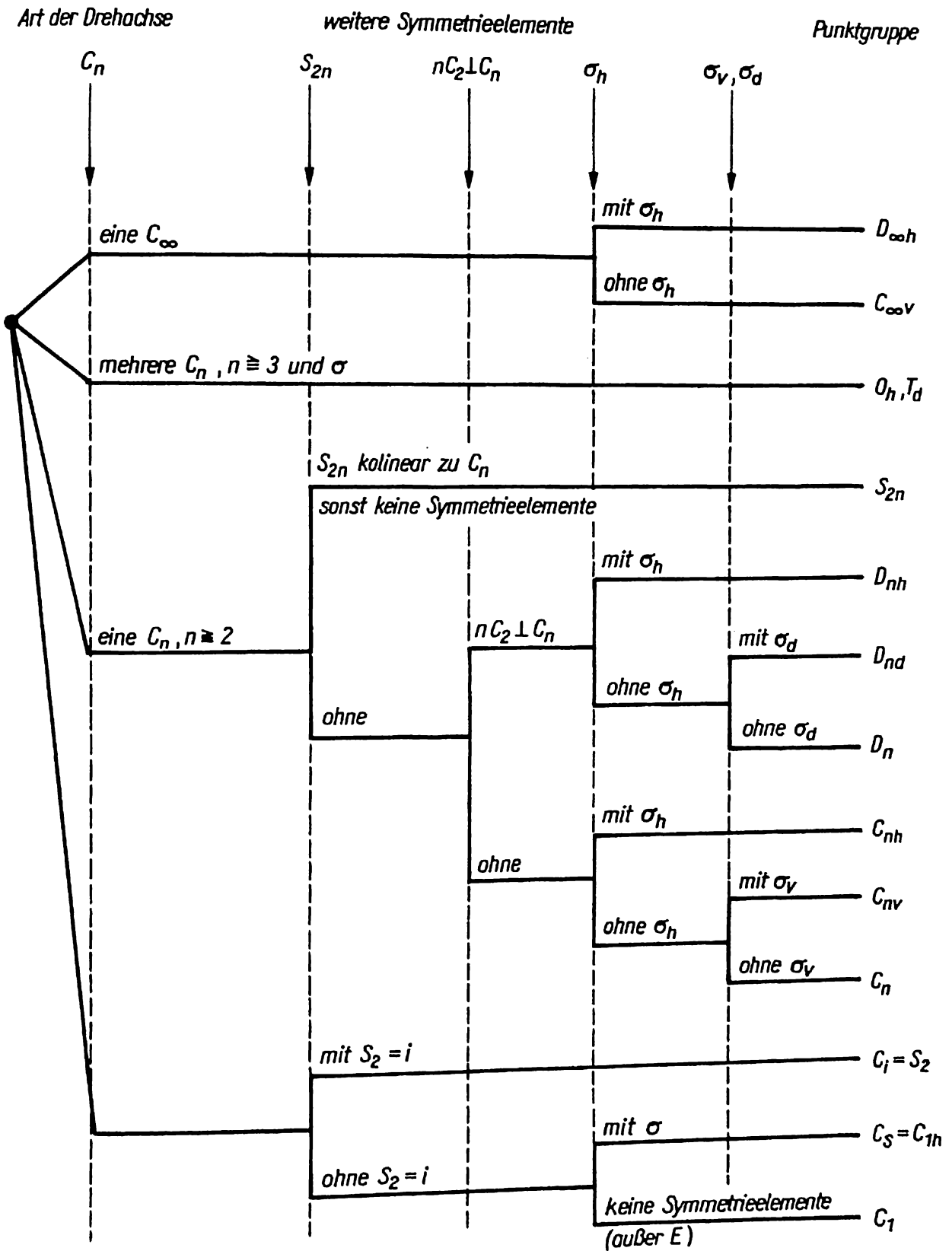


Tabelle A 11. Ionenradien nach *Goldschmidt* (G) und *Pauling* (P)

Ion	Ionenradius in pm		Ion	Ionenradius in pm	
	G	P		G	P
H ⁻	154	208	Fe ²⁺	76	75
F ⁻	133	136	Co ²⁺	70	72
Cl ⁻	181	181	Ni ²⁺	68	69
Br ⁻	196	195	Cu ²⁺	92	—
I ⁻	219	216	Zn ²⁺	69	74
O ²⁻	132	140	Cd ²⁺	92	97
S ²⁻	174	184	B ³⁺	20	20
Li ⁺	68	60	Al ³⁺	45	50
Na ⁺	98	95	Ga ³⁺	60	62
K ⁺	133	133	In ³⁺	81	81
Rb ⁺	148	148	Sc ³⁺	68	81
Cs ⁺	167	169	Y ³⁺	90	93
Ti ²⁺	80	—	La ³⁺	104	115
Ti ³⁺	69	—	Ce ³⁺	103 ¹⁾	—
Ti ⁴⁺	64	68	Gd ³⁺	94 ¹⁾	—
Cu ⁺	95	96	Ta ⁵⁺	68	—
Ag ⁺	113	126	Lu ³⁺	85 ¹⁾	—
Be ²⁺	30	31	Zr ⁴⁺	87	80
Mg ²⁺	65	65	Hf ⁴⁺	82	81
Ca ²⁺	94	99	Nb ⁵⁺	69	—
Sr ²⁺	110	113	Ho ³⁺	89 ¹⁾	—
Ba ²⁺	129	135	Mo ⁶⁺	62	—
Mn ²⁺	80	80	W ⁶⁺	62	—

¹⁾ nach *Templeton* und *Dauben*

Tabelle A 12. *Madelung*-Konstanten für einige Gittertypen

Gittertyp	<i>Madelung</i> -Konstante	Bezugs- abstand
CsCl	1,762 7	Cs—Cl
NaCl	1,747 6	Na—Cl
Zinkblende (ZnS)	1,638 1	Zn—S
Wurtzit (ZnS)	1,641 3	Zn—S
CaF ₂	5,038 8	Ca—F
Cu ₂ O	4,442 5	Cu—O
CaTiO ₃	24,774 9	Ti—O

Tabelle A 13. Eigenschaften der Alkalimetallhalogenide und der Alkalimetallhydride

Formel	Struktur- typ	Gitter- konstante in pm	Dichte in g cm^{-3}	Kompressi- bilität in 10^{-11} Pa^{-1}	Schmelz- punkt in $^{\circ}\text{C}$	Bildungs- enthalpie in kJ mol^{-1}
LiF	NaCl	401,8	2,295	1,43	870	-613
LiCl	NaCl	512,954	2,068	2,17	614	-406
LiBr	NaCl	550,13	3,464	3,90	551	-349
LiI	NaCl	600,00	4,125	5,30		-271
NaF	NaCl	462,0	2,79	2,06	992	-575
NaCl	NaCl	563,978	2,163	3,97	800	-412
NaBr	NaCl	597,324	3,205	4,75	746,8	-362
NaI	NaCl	647,28	3,667	6,21	661,8	-290
KF	NaCl	534,7	2,369	3,14	857	-563
KCl	NaCl	629,294	1,984	5,50	770	-436
KBr	NaCl	660,000	2,75	6,45	728	-392
KI	NaCl	706,555	3,13	8,07	681,8	-328
RbF	NaCl	564	3,867	3,66		-550
RbCl	NaCl	654	2,76	6,16	717	-431
RbBr	NaCl	685,4	3,35	7,38	677	-389
RbI	NaCl	734,2	3,55	9,00	641	-329
CsF	NaCl	600,8	4,652	4,25		-531
CsCl	CsCl	412,3	3,97	5,55	642	-433
CsBr	CsCl	429,6	4,456	6,28		-377
CsI	CsCl	456,67	4,529	7,83		-338
LiH	NaCl	408,5				-90
NaH	NaCl	488				-57
KH	NaCl	570				-63

Tabelle A 14. Eigenschaften von Halogeniden

Formel	Strukturtyp	Gitter- konstante in pm	Dichte in g cm^{-3}	Kompressi- bilität in 10^{-11} Pa^{-1}	Schmelz- punkt in $^{\circ}\text{C}$	Bildungs- enthalpie in kJ mol^{-1}
AgCl	NaCl	554	5,56	2,4	455	-127
AgBr	NaCl	577,45	6,473	2,7	430	-99
AgI(α)	Zinkblende	647,3	5,67	4,0	556,8	-62
CuF	Zinkblende	425,5				-251
CuCl	Zinkblende	540,57	3,53	3,16	432	-135
CuBr	Zinkblende	568,06	4,72	2,87	488	-104
CuI	Zinkblende	604,27	5,63	2,752	605	-68
TlCl	CsCl	383,40	7,00	4,8	427	-205
TlBr	CsCl	397	7,557	5,2	462	-173
TlI	CsCl	419,8	7,09	6,8	442	-124
CaF ₂	CaF ₂	546,295	3,18	1,22	1392	-1215
SrF ₂	CaF ₂	579,96	4,27	1,58	1190	-1210
BaF ₂	CaF ₂	620,01	4,83	2,07	1287	-1205

Tabelle A 15. Eigenschaften der Erdalkalimetallhalogenide

Formel	Struktur- typ	Gitter- konstante in pm	Dichte in g cm ⁻³	Kompressi- bilität in 10 ⁻¹¹ Pa ⁻¹	Schmelz- punkt in °C	Bildungs- enthalpie in kJ mol ⁻¹
BeO	Wurtzit	$a = 269;$ $c = 497$	3,025	0,27	2 530	-599
BeS	Zinkblende	485	2,39			-234
BeSe	Zinkblende	507	4,48			
BeTe	Zinkblende	554	5,33			
MgO	NaCl	420	3,65	0,59	2 642	-602
MgS	NaCl	519,0	3,80	0,69		-348
MgSe	NaCl	545,1	4,23	0,75		-273
MgTe	Wurtzit	$a = 452;$ $c = 730$	3,90			-209
CaO	NaCl	481,05	3,40	0,71	2 570	-635
CaS	NaCl	567	2,80	0,98		-461
CaSe	NaCl	591	3,82	1,04		-312
CaTe	NaCl	634	4,37	2,40		-272
SrO	NaCl	516,02	4,70	0,83	2 430	-604
SrS	NaCl	600	3,70	3,80		-453
SrSe	NaCl	623	3,76	2,50		-330
SrTe	NaCl	665	4,40	2,10		-260
BaO	NaCl	552	5,72	1,74	1 923	-582
BaS	NaCl	637	4,25	2,90		-444
BaSe	NaCl	659	5,02	2,90		-310
BaTe	NaCl	699	5,15	3,30		-270

Verbindung	Gitter- konstante in pm	Verbindung	Gitter- konstante in pm
MgO	420	VO	408
CaO	480	UO	492
SrO	514	MnO	443
BaO	552	FeO	428
CdO	468	CoO	425
TiO	424	NiO	419

Tabelle A 16. Gitterkonstanten von Oxiden, die im NaCl-Typ kristallisieren

Element	Sublimations- enthalpie in kJ mol^{-1}	Ion	Ionisierungs- energie in kJ mol^{-1}
Li	162	Li^+	520
Na	110	Na^+	496
K	90	K^+	419
Rb	88	Rb^+	402
Cs	79	Cs^+	356
Mg	146	Mg^{2+}	2188
Ca	176	Ca^{2+}	1735
Sr	170	Sr^{2+}	1614
Ba	193	Ba^{2+}	1468
Cu	338	Cu^+	745
Ag	284	Ag^+	731
Tl	181	Tl^+	586

Tabelle A 17. Energetische Eigenschaften einiger metallischer Elemente

Element	Dissoziations- enthalpie in kJ mol^{-1}	Ion	Elektronen- affinität in kJ mol^{-1}
F_2	77	F^-	344
Cl_2	121	Cl^-	361
Br_2	114	Br^-	339
I_2	107	I^-	307
O_2	244	O^{2-}	-628
H_2	217	H^-	69

Tabelle A 18. Dissoziationsenthalpien und Elektronenaffinitäten einiger Nichtmetalle

Element	Gitterkonstante in pm
C	355,97
Si	543,04
Ge	564
α -Sn, grau	640

Tabelle A 19. Gitterkonstanten der diamantartigen Modifikationen von C, Si, Ge, Sn

Tabelle A 20. Strukturbeschreibungen ausgewählter Stoffe

1. SiS₂

Die *Elementarzelle* ist orthorhombisch-innenzentriert.

Die *Gitterkonstanten* sind

$$a = 560 \text{ pm,}$$

$$b = 553 \text{ pm,}$$

$$c = 955 \text{ pm.}$$

Die *Zahl der Formeleinheiten* SiS₂ pro Elementarzelle beträgt 4.

Die *relativen Koordinaten der Atomschwerpunkte* sind:

$$4 \text{ Si: } \left(0, \frac{1}{4}, 0\right); \left(0, \frac{3}{4}, 0\right);$$

zwei weitere Lagen ergeben sich durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ entsprechend der Innenzentrierung.

$$8 \text{ S: } (x, 0, z); (\bar{x}, 0, \bar{z}); \left(x, \frac{1}{2}, \bar{z}\right); \left(\bar{x}, \frac{1}{2}, z\right);$$

vier weitere Lagen ergeben sich durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ zu jeder dieser Lagen.

Die Zahlenwerte der Lageparameter sind $x=0,208$ und $z=0,119$.

2. PdCl₂

Die *Elementarzelle* ist orthorhombisch einfach-primitiv.

Die *Gitterkonstanten* sind

$$a = 381 \text{ pm,}$$

$$b = 334 \text{ pm,}$$

$$c = 1100 \text{ pm.}$$

Die *Zahl der Formeleinheiten* PdCl₂ ist 2.

Die *relativen Koordinaten der Atomschwerpunkte* sind

$$2 \text{ Pd: } \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right);$$

$$4 \text{ Cl: } (x, 0, z); (\bar{x}, 0, \bar{z});$$

$$\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z\right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z\right).$$

Die Zahlenwerte der Lageparameter sind $x=0,173$; $z=0,132$.

3. PtCl₂

Die *Struktur* von PtCl₂ ist der PdCl₂-Struktur völlig analog.

Die *Gitterkonstanten* sind

$$a = 386 \text{ pm,}$$

$$b = 335 \text{ pm,}$$

$$c = 1105 \text{ pm.}$$

Alle weiteren für PdCl₂ gemachten Angaben gelten auch für PtCl₂.

Tabelle A 20 (Fortsetzung)

4. CuCl_2

Die monokline *Elementarzelle* ist C-flächenzentriert. Sie hat die *Gitterkonstanten*

$$\begin{aligned}a &= 685 \text{ pm,} \\b &= 330 \text{ pm,} \\c &= 670 \text{ pm,} \\\beta &= 121^\circ\end{aligned}$$

und enthält 2 Formeleinheiten CuCl_2 .

Die *Schwerpunkte der Atome* sind

$$\begin{aligned}2 \text{ Cu: } &(0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \\4 \text{ Cl: } &(x, 0, z); (\bar{x}, 0, \bar{z}).\end{aligned}$$

Zwei weitere Lagen ergeben sich durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ zu den Koordinaten der beiden genannten Punktlagen. Die Lageparameter sind $x = 0,50$; $z = 0,25$.

5. CuBr_2

Die *Strukturbeschreibung* des CuCl_2 gilt hier nach Einsetzen folgender Zahlenwerte:
Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned}a &= 718 \text{ pm,} \\b &= 346 \text{ pm,} \\c &= 714 \text{ pm,} \\\beta &= 121,3^\circ, \\x &= 0,515; z = 0,240.\end{aligned}$$

6. CaWO_4

Calciumwolframat hat eine tetragonale, innenzentrierte *Elementarzelle* mit den *Gitterkonstanten:*

$$\begin{aligned}a &= 521,3 \text{ pm,} \\c &= 1142,6 \text{ pm.}\end{aligned}$$

Die *Zahl der Formeleinheiten* CaWO_4 ist 4. Zu den angegebenen Atomkoordinaten müssen noch die hinzugekommen werden, die daraus durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ entsprechend der Innenzentrierung hervorgehen.

$$\begin{aligned}4 \text{ W : } &(0, 0, 0); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right); \\4 \text{ Ca : } &\left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right); \\16 \text{ O : } &(x, y, z); (\bar{x}, \bar{y}, z); (\bar{y}, x, \bar{z}); (y, \bar{x}, \bar{z}); \\&\left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z\right); \left(\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z\right); \\&\left(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z\right); \left(y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z\right)\end{aligned}$$

mit den Parameterwerten $x = 0,11$; $y = 0,25$; $z = 0,32$.

Tabelle A 20 (Fortsetzung)

7. KReO_4

Die *Elementarzelle* ist tetragonal-innenzentriert mit den *Gitterkonstanten*

$$a = 568,0 \text{ pm,}$$

$$c = 1270,3 \text{ pm.}$$

Jeweils die Hälfte der Punktlagen ist durch die Koordinaten angegeben, die andere Hälfte ergibt sich daraus entsprechend der Innenzentrierung durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$:

$$4 \text{ K} : \left(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right); \left(0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}\right);$$

$$4 \text{ Re} : \left(0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}\right); \left(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}\right);$$

$$16 \text{ O} : (x, y, z); \left(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z\right);$$

$$\left(\frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z\right); \left(\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z\right);$$

$$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}); \left(x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}\right);$$

$$\left(\frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - z\right); \left(\frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z\right).$$

mit den Parametern $x = 0,131$; $y = 0,041$, $z = 0,210$.

8. CrVO_4

Die *Elementarzelle* ist orthorhombisch C-flächenzentriert. Es befinden sich 4 Formeleinheiten CrVO_4 in der *Elementarzelle*. Die *Gitterkonstanten* sind

$$a = 557,9 \text{ pm,}$$

$$b = 822,4 \text{ pm,}$$

$$c = 598,9 \text{ pm.}$$

Die Atomlagen sind durch die Koordinaten angegeben. End der C-Flächenzentrierung ist jeweils eine weitere Lage hinzuzufügen, die durch Addition von $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ gebildet wird.

$$4 \text{ Cr} : (0, 0, 0); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right);$$

$$4 \text{ V} : \left(0, y, \frac{1}{4}\right); \left(0, \bar{y}, \frac{3}{4}\right) \text{ mit } y = 0,353,$$

$$8 \text{ O} : (0, y, z); (0, \bar{y}, \bar{z});$$

$$\left(0, y, \frac{1}{2} - z\right), \left(0, \bar{y}, \frac{1}{2} + z\right)$$

$$\text{mit } y = 0,237 \text{ und } z = 0,010;$$

$$8 \text{ O} : \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \left(\bar{x}, y, \frac{1}{4}\right);$$

$$\left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}\right); \left(x, \bar{y}, \frac{3}{4}\right);$$

$$\text{mit } x = 0,247; y = 0,990.$$

Tabelle A 20 (Fortsetzung)

9. K_2PtCl_6

Die *Elementarzelle* ist kubisch-flächenzentriert mit der Gitterkonstante $a = 973$ pm. Es sind 4 Formeleinheiten K_2PtCl_6 darin enthalten. Zu den angegebenen Atomlagen ist entsprechend der allseitigen Flächenzentrierung jeweils noch $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ zu addieren.

4 Pt: (0, 0, 0);

8 K: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

24 Cl: (x, 0, 0); (0, x, 0); (0, 0, x);
(\bar{x} , 0, 0); (0, \bar{x} , 0); (0, 0, \bar{x})
mit $x = 0,240$.

Tabelle A 21. Präparate

Die Tabelle enthält eine Auswahl relativ einfacher Präparate, deren Darstellung ohne besonderen apparativen Aufwand möglich ist. Auf eine detaillierte Angabe der Arbeitsvorschriften wird in diesem Arbeitsbuch bewußt verzichtet. Vielmehr sollen die Studenten frühzeitig mit weiterführender Literatur konfrontiert und zur selbständigen Arbeit in der Bibliothek befähigt werden. Die für die Präparatevorschriften notwendigen Literaturangaben befinden sich am Ende der aufgeführten Präparateauswahl.

Präparat		Literatur
Ag	Silber (aus Rückständen)	[1], [2], [4]
B	Bor (kristallin)	[1], [2]
Cr	Chromium	[1], [2]
Mn	Mangan	[1], [2]
Si	Silicium (kristallin)	[1]
$CaO_2 \cdot 8 H_2O$	Calciumperoxid-octahydrat	[3]
$SrO_2 \cdot 8 H_2O$	Strontiumperoxid-octahydrat	[3]
$BaO_2 \cdot 8 H_2O$	Bariumperoxid-octahydrat	[3]
$B(OCH_3)_3$	Borsäuretrimethylester	[2], [1]
$CoAl_2O_4$	Cobalt-Aluminium-Spinell (<i>Thénards</i> Blau)	[1], [4]
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Kaliumaluminiumsulfat-dodekahydrat (Kaliumaluminiumalaun)	[2], [1]
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Kaliumchromium(II)-sulfatdodekahydrat (-alaun)	[1]
$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Ammoniumchromium(III)-sulfatdodekahydrat (-alaun)	[2]
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Ammoniumeisen(III)-sulfatdodekahydrat (-alaun)	[1]
$(NO)HSO_4$	Nitrosylhydrogensulfat	[1]
$N(SO_3K)_3 \cdot 2 H_2O$	Kaliumnitridosulfonat	[2]
$PSCl_3$	Thiophosphorylchlorid (Phosphorthiochlorid)	[3]
$POBr_3$	Phosphoroxytribromid	[3]
$PO(NH_2)_3$	Phosphorsäuretriamid (Phosphoryltriamid)	[3]
$Na_2S_3O_6$	Natriumtrithionat	[1], [2]
$Na_3SbS_4 \cdot 9 H_2O$	Natriumtetrathioantimonat(V)-nonahydrat	[1], [2], [3]
$BaCS_3$	Bariumtrithiocarbonat	[1], [3]
$BaFeO_4 \cdot H_2O$	Bariumferrat(VI)-monohydrat	[1], [2]
$SnCl_4$	Zinntetrachlorid	[1]

Tabelle A 21 (Fortsetzung)

Präparat		Literatur
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	Ammoniumhexachlorostannat(IV)	[3]
SiCl_4	Siliciumtetrachlorid	[1]
$\text{K}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kaliumhexachloroantimonat(V)-monohydrat	[1], [3]
ICl_3	Iodtrichlorid	[2], [3]
CdS	Cadmiumsulfid (kristallin)	[2]
BiOCl	Bismutoxidchlorid	[3]
CrO_2Cl_2	Chromylchlorid	[4]
$\text{K}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$	Kaliumtrioxochlorochromat (VI)	[4]
Cu_2O	Kupfer(I)-oxid	[2], [4]
$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Molybdänblau	[4]
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	Ammoniumtetrathiomolybdat	[4]
K_2MnO_4	Kaliummanganat(VI)	[4]
$\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$	Silbertetraiodomercurat(II)	[1]
$\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$	Kupfer(I)-tetraiodomercurat(II)	[2], [4]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tetramminkupfer(II)-sulfatmonohydrat	[1], [4]
$[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	Carbonatotetrammincobalt(III)-nitrat-hemihydrat	[1], [4]
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	Kaliumtrioxalatochromat(III)-trihydrat	[1]
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	Hexamminickel(II)-chlorid	[1], [4]
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Natrium-hexanitrocobaltat(III)	[2], [4]

Literatur

- [1] Jander, G.; Blasius, E.: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 6. Auflage. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1966
- [2] Autorenkollektiv: Anorganikum. Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie. 11. Auflage. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1985
- [3] Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Band 1. 2. Auflage. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1960
- [4] Brauer, G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Band 2. 2. Auflage. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1962

Lösungen der Aufgaben

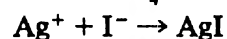
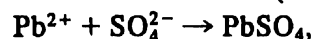
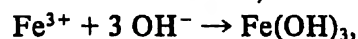
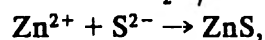
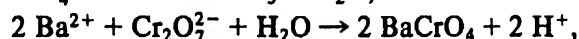
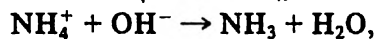
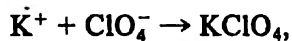
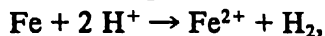
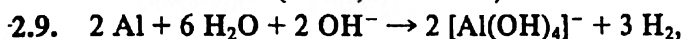
- 1.1. $\Delta m = 0,889 \cdot 10^{-7} \text{ g}$
1.2. 999,085 6 g
1.3. 24,096
1.4. ^{85}Rb 0,735; 73,5 Atom-%; ^{87}Rb 0,265; 26,5 Atom-%
1.5. $1,49 \cdot 10^{-2}$ Atom-%
1.6. 58,86
1.7. 200,5
1.8. 6,94
1.9. 65,85
1.10. vgl. Tabellenwerk
1.11. 3 (3,604); 4 (3,003); 5 (14,984); 3(10,325); 1 (35,453); 4 (8,863); 7 (5,065); 2 und 4 (103,595 und 51,798); 1 (200,59)
1.12. vgl. Tabellenwerk
1.13. 20,4 g; 1029,82 g; 0,218 7 g
1.14. 2 mol; 1 mol; 0,435 mol; 0,312 mol
1.15. $3,01 \cdot 10^{23}$; $4,43 \cdot 10^{21}$; $1,33 \cdot 10^{22}$
1.16. 0,213 mol; 0,139 mol
1.17. Cl: $8,863 3 \text{ g mol}^{-1}$; $5,908 8 \text{ g mol}^{-1}$
Al: $8,993 8 \text{ g mol}^{-1}$
P: $10,324 6 \text{ g mol}^{-1}$
HIO₃: $175,910 6 \text{ g mol}^{-1}$; $29,318 4 \text{ g mol}^{-1}$
H₃PO₄: $32,665 1 \text{ g mol}^{-1}$
1.18. $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
1.20. Al₂O₃: 0,529 3 (52,93 %); 0,470 7 (47,07 %)
Cu(OH)₂: 0,651 4 (65,14 %); 0,328 0 (32,80 %); 0,020 6 (2,06 %)
MgCl₂ · 6 H₂O: 0,119 6 (11,96 %); 0,348 7 (34,87 %); 0,472 2 (47,22 %); 0,059 5 (5,95 %)
Fe₂(SO₄)₃: 0,279 3 (27,93 %); 0,240 6 (24,06 %); 0,480 1 (48,01 %)
C₆H₆: 0,922 6 (92,26 %); 0,077 4 (7,74 %)
CH₃COOH: 0,400 0 (40,00 %); 0,067 1 (6,71 %); 0,532 9 (53,29 %)
H₂O: 0,111 9 (11,19 %); 0,888 1 (88,81 %)
1.21. 0,192 4 (19,24); 0,248 5 (24,85 %); 0,559 1 (55,91 %)
1.22. CoAsS
1.23. 1. NiSO₄; 2. K₄Fe(CN)₆; 3. K₂Cr₂O₇
1.24. C₃H₈
1.25. CuCl₂ · 6 NH₃
1.26. 8,85 g
1.27. 0,065 8 g; 2,609 6 g; $6,528 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$; $3,264 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
1.28. 2,43 g; nein; 4,01 g

- 1.29. 7,9 g
 1.30. 13,59 %
 1.31. 3 mol; 1 mol; 6 mol
 1.32. 4,55 t
 1.33. 95,2 %
 1.34. 77,93 %
 1.35. 4,58 %; 11,44 %; 13,72 %
 1.36. 44,98 % (0,4498)
 1.37. 1,4277 g l⁻¹ (schwerer); 1,2499 g l⁻¹ (leichter); 1,2497 g l⁻¹ (leichter); 0,1786 g l⁻¹ (leichter);
 1,3388 g l⁻¹ (schwerer); 1,2923 g l⁻¹
 1.38. a) 0,352 mol; b) 0,268 mol; c) 0,190 mol
 1.39. a) 1,25 mol; b) 7,5 · 10²³; c) 5 mol; d) 31,41 l
 1.40. N₂-Flasche; H₂-Flasche
 1.41. 7,64 · 10¹⁰
 1.42. 65,60 g mol⁻¹; 64,063 g mol⁻¹
 1.43. 42,12 g mol⁻¹
 1.44. 104,5 g mol⁻¹
 1.45. 2,71 · 10⁵ Pa; 5,20 · 10⁵ Pa
 1.46. 1,37 · 10³ Pa
 1.47. C₂H₂
 1.48. SO₂Cl₂
 1.49. 15,0 g
 1.50. 3,8 · 10⁴ m³
 1.51. 8,120 kg
 1.52. 292,6 l
 1.53. 5,95 · 10²³ mol⁻¹
 1.54. 70 min; 15,4 g
 1.55. 0,7787; 77,87 Mol-%; 0,2213; 22,13 Mol-%
 1.56. 28,96; 1,2923 g l⁻¹; 75,52 % N₂; 23,14 % O₂; 1,29 % Ar; 0,05 % CO₂
 1.57. 1,83 mol l⁻¹; 1,90 mol kg⁻¹
 1.58. 23,998 g; 49,039 g; 324,412 g; 17,135 g; 572,285 g
 1.59. 4,57 %; 1,34 mol l⁻¹
 1.60. 5,61 mol l⁻¹
 1.61. 2,8 · 10⁻³
 1.62. 5,55 mol kg⁻¹; 0,091
 1.63. 31,91 %
 1.64. 0,5 l
 1.65. 167,35 g
 1.66. 1050 g; 0,45
 1.67. 0,4586 g

 2.1. a) 3,33 Pa; b) 6,33 Pa
 2.2. a) 100,030 °C, -0,108 °C; b) 100,057 °C, -0,206 °C
 2.3. 550,591 kPa
 2.4. a) 4,198 kPa; b) 100,286 °C; c) -1,029 °C
 2.5. 5,10 K kg mol⁻¹
 2.6. 180,35 g mol⁻¹ bzw. 177,70 g mol⁻¹, gemittelt 179,02 g mol⁻¹, C₁₄H₁₀
 2.7. a) 335 g; b) 502 g

2.8. $18,72 \text{ g mol}^{-1}$. Elektrolyte dissoziieren in Lösung im Ausmaß von α in z Ionen. Für die Objektmenge der Teilchen in der Lösung ergibt sich dann

$$n' = \alpha \cdot n \cdot z + (1 - \alpha)n. \quad \alpha = 6,8\%$$



2.10.
$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

2.11. a) $c_{\text{H}_2} = c_{\text{I}_2} = 0,197 \text{ mol l}^{-1}$; $c_{\text{HI}} = 1,606 \text{ mol l}^{-1}$

b) $c_{\text{H}_2} = c_{\text{I}_2} = 0,219 \text{ mol l}^{-1}$; $c_{\text{HI}} = 1,561 \text{ mol l}^{-1}$

2.12. a) $2/3 \text{ mol Ester und Wasser, } 1/3 \text{ mol Säure und Alkohol,}$

b) $0,903 \text{ mol Ester und Wasser, } 0,097 \text{ mol Säure,}$

$2,097 \text{ mol Alkohol}$

2.13. CaCO_3 : $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $1 \cdot 10^{-2} \text{ g l}^{-1}$;

SrCO_3 : $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$;

BaCO_3 : $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ g l}^{-1}$

2.14. a) $6,1 \cdot 10^{-5}$; b) $5,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ g l}^{-1}$

2.15. a) $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $4,29 \cdot 10^{-2} \text{ g l}^{-1}$

b) $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$

c) $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$; $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ g l}^{-1}$

2.16. BaSO_4 ; $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$; $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

2.17. In der Ag_2CrO_4 -Lösung. $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

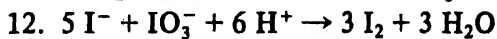
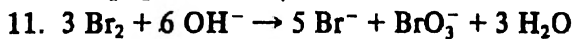
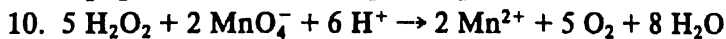
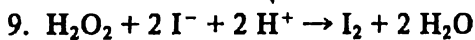
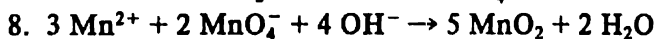
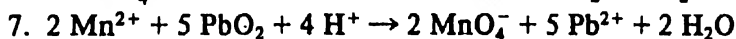
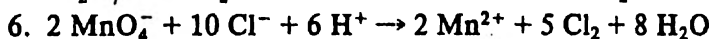
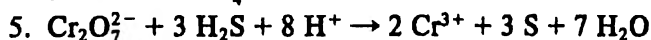
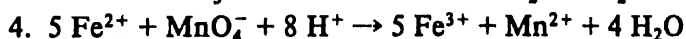
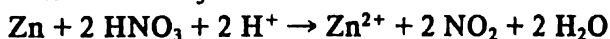
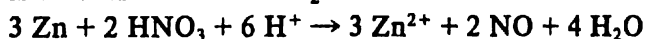
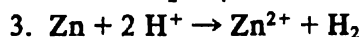
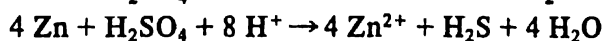
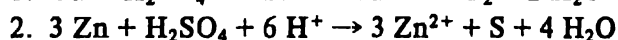
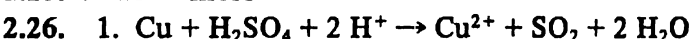
2.18. $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

2.19. $2 \cdot 10^{-5}$

2.23. 0,7; 13; 0,7; 11

2.24. a) 2,2; b) 7,4

2.25. $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$



- 3.1. $\approx 10^{12} \text{ g cm}^{-3}$
- 3.3. 39,138
- 3.6. $1803 \text{ MeV} \cong 7,58 \text{ MeV/Nukleon}$
- 3.7. $0,78 \text{ MeV}$
- 3.8. $1,11 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$
- 3.15. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$
- 3.17. $6,64 t_{1/2}$
- 3.18. $0,16 N_0$
- 3.19. 18 500 Jahre
- 3.20. $\bar{\nu}_L = 8,226 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_L = 121,6 \text{ nm}$; $\nu_L = 2,46 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$
 $\bar{\nu}_P = 5,332 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_P = 1875,6 \text{ nm}$; $\nu_P = 1,59 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$
- 3.21. $r_1 = 0,053 \text{ nm}$; $v_1 = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
 $r_{10} = 5,29 \text{ nm}$; $v_{10} = 2,18 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$
- 3.22. $E_{\text{kin}}^1 = 13,605 \text{ eV}$; $E_{\text{pot}}^1 = -27,21 \text{ eV}$; $E_G^1 = -13,605 \text{ eV}$
 $E_{\text{kin}}^{10} = 0,136 \text{ eV}$; $E_{\text{pot}}^{10} = -0,272 \text{ eV}$; $E_G^{10} = -0,136 \text{ eV}$
- 3.23. $n = 5$
- 3.24. $r \sim n^2$
- 3.25. $\bar{\nu}_G = 2,74 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_G = 6,85 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
- 3.26. $\Delta E = 1,27 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta r = 1,85 \text{ nm}$; $\nu = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$
- 3.27. $13,605 \text{ eV}$
- 3.29. $13,6 \text{ V}$
- 3.30. $1,89 \text{ V}$
- 3.32. a) 549 nm ; b) $1,28 \text{ V}$
- 3.33. $5,93 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$; $0,123 \text{ nm}$
- 3.34. $0,33 \text{ nm}$
- 3.36. $m = 1 \text{ g}$ a) $\Delta v = 6,62 \cdot 10^{-24} \text{ m s}^{-1}$; b) $\Delta v = 6,62 \cdot 10^{-20} \text{ m s}^{-1}$
 $m = m_e$ a) $\Delta v = 7,27 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$; b) $\Delta v = 7,27 \cdot 10^7 \text{ m s}^{-1}$
- 3.38. z. B. $y = e^x$; $y = \sin x$
- 3.43. $x_{\text{max},1} = \frac{1}{4} a$; $x_{\text{max},2} = \frac{3}{4} a$
- 3.46. $x = \frac{1}{2} a$
- 3.47. $2,95 \cdot 10^{-36} \text{ J}$
- 3.49. $N = 2$; $\lambda_{\text{max}} = 85 \text{ nm}$; $N = 6$; $\lambda_{\text{max}} = 327,8 \text{ nm}$;
 $N = 4$; $\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ nm}$; $N = 8$; $\lambda_{\text{max}} = 453,3 \text{ nm}$
- 3.53. $n = 0$: $x_{\text{max}} = 0$
 $n = 1$: $x_{\text{max},1} = 1/(\alpha)^{\frac{1}{2}}$; $x_{\text{max},2} = -1/(\alpha)^{\frac{1}{2}}$; $x_{\text{min}} = 0$
- 3.54. $\bar{V}_0 = \frac{1}{4} h\nu$; $\bar{T}_0 = \frac{1}{4} h\nu$
- 3.55. n^2
- 3.60. $R_{1,0}$: $r_{\text{max}} = a_0$
 $R_{2,0}$: $r_{\text{max},1} = 0,76 a_0$; $r_{\text{max},2} = 5,24 a_0$
- 3.61. $N_{1s} = \left[\frac{[(Z - \sigma)/a_0]^3}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$; $N_{2s} = \left[\frac{[(Z - \sigma)/a_0]^5}{96\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$

- 3.63. Li: $E_G = -2,04 \cdot 10^2 \text{ eV}$; $E_I = 5,7 \text{ eV}$
 Na: $E_G = -4,40 \cdot 10^3 \text{ eV}$; $E_I = 7,3 \text{ eV}$
 K: $E_G = -1,62 \cdot 10^4 \text{ eV}$; $E_I = 4,8 \text{ eV}$

3.64. Na: $Z_{\text{eff}}(3s) = 2,2$; Ar: $Z_{\text{eff}}(3s) = 6,75$

5.9. Eine Elementarzelle enthält bei

Kupfer	4 Cu-Atome,
Rutil	2 TiO_2 -Einheiten,
Wurtzit	2 ZnS -Einheiten,
CdBr_2	1 CdBr_2 -Einheit,
TiF	4 TiF-Einheiten,
CuO	4 CuO-Einheiten,
$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	1 $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ -Einheit.

5.18. Netzebene Abstand

(100)	a
(110)	$a/\sqrt{2} = 0,70711a$
(111)	$a/\sqrt{3} = 0,57735a$
$(\bar{1}00)$	a
(200)	$a/2$

5.19. Bei den neuen Achsen $a' = (-a + b)/2$,
 $b' = (a + b)/2$,
 $c' = c$

geht die Indizierung (110) über in (010), (111) wird (011), (210) wird $(\bar{1}30)$.

5.22. vgl. LB 2, S. 29–34

5.26. vgl. LB 2, S. 29–34

5.27. D bezeichnet den Kugeldurchmesser der Packung.

Größter Durchmesser einer Kugel
 in einer tetraedrischen Lücke: $0,2247D$,
 in einer oktaedrischen Lücke: $0,4142D$.

Auf einer A-Kugelschicht liege eine B-Schicht. Die Lücken haben, bezogen auf die A-Schicht, die Koordinaten (in Vielfachen des Kugeldurchmessers D):

oktaedrische Lücke: $(1/3, 2/3, c_0/2)$
 tetraedrische Lücken: $(2/3, 1/3, c_0/4)$ $(0, 0, 3/4c_0)$
 mit $c_0 = 0,81650$.

5.28. vgl. LB 2, S. 29–34

5.29. Kationen-Anionen-Abstände in pm in den Alkalihalogenidkristallen

- a) als Summe der Ionenradien zu berechnen,
 b) vgl. LB 2 und Tabelle A 13.

5.30. Lösung wie bei Aufgabe 5.29

5.31. Kationen-Anionen-Abstände in pm in Chalkogeniden

- (a) aus den Paulingschen tetraedrischen Radien
 (b) experimentell

	(a)	(b)		(a)	(b)
ZnS	235	233,8	BeS	210	210,4
ZnSe	245	245,1	BeSe	220	222,1
ZnTe	263	263,7	BeTe	238	242,9
CdS	252	251,6	HgS	252	252,8
CdSe	262	261,5	HgSe	262	262,8
CdTe	280	279,7	HgTe	280	278,9

5.32. Kationen-Anionen-Abstände in pm

	NaCl-Typ	Zinkblende-Typ	
MnS	261,18	242,48	
MnSe	272,4	252,0	
5.40. LiF	609	KF	826
LiCl	709	KCl	896
LiBr	755	KBr	921
LiI	782	KI	962
NaF	717	RbF	871
NaCl	811	RbCl,	929
NaBr	848	RbBr	934
NaI	889	RbI	1000
		CsF	955

5.41. vgl. *d'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1970, S. 3–497*

5.42. Gitterenthalpien in kJ mol^{-1}

(a) nach dem elektrostatischen Modell

(b) experimentelle Werte auf thermodynamischer Grundlage

	(a)	(b)
AgCl	-789	-901
AgBr	-757	-889
α -AgI	-731	-877
CuF	-1112	-1067
CuCl	-875	-977
CuBr	-833	-962
CuI	-783	-951
TlCl	-615	-731
TlBr	-594	-715
TlI	-561	-691

5.43.

	CaO	SrO
Summe aus Sublimations-, Dissoziations- und Ionisationsenthalpien in kJ mol^{-1}	-2155	-2028
Abstoßungsexponent	6,3	7,0
Elektrostatisch berechnete Gitterenthalpie in kJ mol^{-1}	-3393	-3223
Bildungsenthalpie in kJ mol^{-1}	-635	-604
Elektronenaffinität des Sauerstoffs in kJ mol^{-1}	-603	-591

5.44.	LiH	NaH	KH
Summe aus Sublimations-, Dissoziations- und Ionisations- enthalpie in kJ mol^{-1}	-899	-823	-726
Elektrostatisch berechnete Gitter- enthalpie in kJ mol^{-1}	-951	-796	-682
Bildungsenthalpie in kJ mol^{-1}	-90	-57	-63
Elektronenaffinität des Wasser- stoffs in kJ mol^{-1}	-38	-84	-107

5.45.	Gitterenthalpie in kJ mol^{-1}		Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{C}$
	elektro- statisch berechnet	experimen- tell	
CaF_2	-2 590	-2 592	1 392
SrF_2	-2 440	-2 460	1 190
BaF_2	-2 282	-2 332	1 287

5.46. Atomabstände in pm
 α -Ti 291,0 β -Zr 321,0
 β -Ti 287,5 $\bar{\nu}$ -Zr 312,6

Dichteunterschiede

α -Ti ist um den Faktor 1,029 dichter als β -Ti
 β -Zr ist um den Faktor 1,045 dichter als α -Zr

5.47. vgl. LB 2 und die Strukturbeschreibungen in: *d'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1970*

5.48. vgl. Aufgabe 5.47

5.49. vgl. Aufgabe 5.47

5.50.	Dichte in g cm^{-3}	Atomradius in pm
Cs I	1,916	265
Cs II	4,120	212
Cs III	4,525	205

5.51. $a_1 = a_2 = 250 \text{ pm}$; $c = 1 020,6 \text{ pm}$

5.53. (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)
(1/4, 1/4, 1/4) (3/4, 3/4, 1/4) (3/4, 1/4, 3/4) (1/4, 3/4, 3/4)

5.54. Spaltung parallel (111): Bruch von 2 Bindungen
Spaltung parallel (100): Bruch von 4 Bindungen

5.55. vgl. Aufgabe 5.47

5.56. Packungsdichte 0,340

5.57. SiSi_2 : Strukturbeschreibung in: *d'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band II. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1970, S. 3-458*

- 5.58. PdCl₂: Wells, A. F.: Z. Krist. 100 (1939) S. 189–194
PtCl₂: Structure Reports 22, S. 240
CuCl₂: Structure Reports 11, S. 264
- 5.59. CuBr₂: Structure Reports 11, S. 264
- 5.60. CrVO₄: Structure Reports 9, S. 181
CaWO₄: d'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III. Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag 1970, S. 3–477
KReO₄: Literatur wie CaWO₄

Sachwörterverzeichnis

A

Absaugen 157f.
Absorptionsspektrum 62
AB-Verbindungen 137
AB₂-Verbindungen 137
Aktivitätskoeffizienten 46
Aldehyde 268f.
Alkalimetalle (1. Hauptgruppe) 182f.
–, Analyse 186
–, analytischer Nachweis 184f.
–, Halogenverbindungen 185f.
–, Sauerstoffverbindungen 182f.
–, Wasserstoffverbindungen 185f.
Aluminium 191f.
–, Nachweis als *Thénards* Blau 194
Amine 270ff.
Aminobenzaldehyd, Elektronenstruktur 126
Amminkomplexe 230
Ammoniak 209
–, Nachweis mit K₂[HgI₄] 209
Ammoniakgruppe 253
Ammoniumcarbonatgruppe 254
Ammoniumsulfidgruppe 254
Ampholyte 49
Analyse, qualitative 246ff.
–, –, Grundlagen für die Ausführung organischer Analysen 263ff.
–, –, – – systematische Ausführung anorganischer Analysen 246ff.
Analysensubstanz 246
–, Lösen und Aufschließen 249f.
Anilin, Elektronenstruktur 125
Anionbase 48
Anionen, Einzelnachweise 258ff.
–, Nachweis 256ff.
–, Prüfung auf oxydierende Anionen 257
–, – – reduzierende Anionen 257
Anionsäure 48

Antimon 203ff.
–, 3wertiges, Reaktion mit H₂S 208
Äquivalentmasse, relative 16
Aquokomplexe 227f.
Aquosäuren 229
Arsen 203ff.
–, 3wertiges, Reaktion mit H₂S 208
–, Nachweis, *Marshsche* Probe 210
Atomabstände 115f.
Atome, wasserstoffähnliche 65
Atomkern 56
Atomkern, Stabilität 58
Atommasse, relative 15
Atommodell von *Rutherford* 61
Atomorbitale, Linearkombination 103
Atomradius 147
Atropisomere 90
Auflösen 28
Aufschluß von BaSO₄ 190
– – SiO₂ 199
– – SnO₂ (Freiberger Aufschluß) 200
– – TiO₂ 229
Austrittsarbeit 68
Autoprotolyse 49
Avogadro-Zahl 17

B

Balmer-Serie 63
Barium 187f.
–, Nachweis als BaSO₄ 189
–, – durch Flammenfärbung 190
Base, korrespondierende 48
Basekonstante 49
Beilsteinprobe 265
Benzen, Elektronenstruktur 112
Berylliumhydrid, Elektronenstruktur 108f.
Bindigkeit 96
Bindung, σ -, π -, δ - 103

Bindungselektronenpaar 96
Bindungsenergie 116f.
–, mittlere 278
Bindungsgrad 96, 115
Bindungsgradzahl 104, 115
Bindungskonzepte, qualitative 96
Bindungslänge 89
Bindungsordnung 104, 116
Bindungspaltungsenergie 278
Bindungswinkel 116
Bismut 203ff.
–, Reaktion mit H_2S 208
Blei 196ff.
–, Nachweis als PbCrO_4 201
–, – – PbI_2 201
Bohrsche Frequenzbedingung 63
– Theorie des Wasserstoffatoms 63f.
Bor 191f.
–, Nachweis als Borsäuretrimethylester 194
Boraxperle 194, 247
Borgruppe (3. Hauptgruppe) 191ff.
–, Analyse 196
–, Halogenverbindungen 195
–, Sauerstoffverbindungen 191f.
–, Wasserstoffverbindungen 195
Born-Exponent 138, 139
Bortrifluorid, Elektronenstruktur 120
Brackett-Serie 63
Bravais-Gitter 129, 130
Brechungsindex 174
Brenn- und Glühprobe 264
Brom 218ff.
Bromat-Anion 220
Bromid-Anion 218
–, Nachweis als AgBr 218
–, – mit Clorwasser 219
Bürette 176
Butadien, Elektronenstruktur 110

C

Cadmium 225
–, Cyanokomplexe 235
Calcium 186f.
–, Nachweis als CaC_2O_4 189
–, – durch Flammenfärbung 190
Calciumwolframat, Kristallstruktur 285
Carbonat-Anion 180

–, Nachweis als BaCO_3 180
Chalkogene (6. Hauptgruppe) 211f.
–, Analyse 217
–, Halogenverbindungen 217
–, Sauerstoffverbindungen 211f.
–, Wasserstoffverbindungen 215
Chelatkomplexe, Chelate 237
Chlor 218ff.
Chlorat-Anion 220
Chlorid-Anion 180
–, Nachweis als AgCl 180, 218
Chromium 226
–, Redoxverhalten 241
Chromatographie 167ff.
Chromorthovanadat (V), Kristallstruktur 286
Cobalt 226
Cobalt(II)-chlorid 228
–, Nachweis mit α -Nitroso- β -naphthol 237
–, – – SCN^- 236
Coulometer 24
Cyanid-Anion 223
–, Nachweis als Thiocyanat 224
–, – durch Berliner-Blau-Reaktion 224
–, – mit AgNO_3 223
–, Toxizität von Cyaniden 234
Cyclobutadien, Elektronenstruktur 121f.

D

Dampfdruckerniedrigung 41
Destillation 163f.
–, azeotrope 165f.
–, einfache, unter Normaldruck 163
–, fraktionierte 164
Diboran, Elektronenstruktur 113
Dichtebestimmung 176
Dissoziationsgrad 42
Druck, osmotischer 41

E

Eigenfunktion 71
Eigenschaften, kolligative 41
Eigenwert 71
Eisen 226, 243
–, Cyanokomplexe 235
–, Nachweis mit SCN^- 236
–, Redoxverhalten 243

Elektrolyse, Grundgesetze 23f.
 Elektrolyte, echte 42
 –, potentielle 42
 Elektrolytlösung 42f.
 Elektron 56
 Elektronegativität 97, 278
 Elektronenakzeptor 43, 52
 Elektronenaustausch 51
 Elektronendichte, radiale 83
 Elektronendonator 43, 52
 Elektronenkonfiguration 86
 Elektronenpaar, einsames 96
 Elektronenpaar-Abstoßungsmodell 116
 Elektronenpaartheorie 96
 Elektronenspin 83
 Elektronenübertragung 118
 Elektronenübertragungsreaktion 43
 Elektronenvolt 58
 Elektroneutralitätsregel 97
 Elementarzelle 128
 –, einfach primitive 128
 –, mehrfach primitive 128
 –, zentrierte 128
 Elementarzellenwahl 129
 Elemente der 1. Hauptgruppe 182ff.
 – – 2. Hauptgruppe 186ff.
 – – 3. Hauptgruppe 191ff.
 – – 4. Hauptgruppe 196ff.
 – – 5. Hauptgruppe 203ff.
 – – 6. Hauptgruppe 211ff.
 – – 7. Hauptgruppe 217ff.
 –, 3d-Elemente 225ff.
 Emissionsspektrum 62
 Energiebändermodell 146
 Entartung 77
 Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe) 186ff.
 –, Analyse 191
 –, analytischer Nachweis 189f.
 –, Halogenverbindungen 191
 –, Sauerstoffverbindungen 186f.
 –, Wasserstoffverbindung 190
 Erfassungsgrenze 178
 –, Bestimmung der 180
 Erhitzen im Glühröhrchen 248
 – mit konz. H_2SO_4 249
 – – verd. H_2SO_4 248
 Ethylendiamin 237
 Ethylendiamintetraessigsäure 238

F

Faktor, gravimetrischer 22
 Fällungsreaktion 46
Faraday-Konstante 24
Fehlingsche Lösung 269
 Fernordnung 128
 Filtrieren 157
 Flammenfärbung 185, 190, 246
 Fluor 217f.
 Formalladung 96
 Formelmasse, relative 16
Franck und Hertz, Versuch von 66
 Fulven, Elektronenstruktur 123f.
 funktionelle Gruppen 266ff.
 – –, Amine 270ff.
 – –, Analyse 272
 – –, Carbonylverbindungen 268f.
 – –, Reaktionen auf 266ff.

G

Gaskonstante 22
 Gasprüfer 178
 – nach *Scholander* 178
 Gefrierpunktserniedrigung 41
 Gesetz von *A. Avogadro* 19
 Gitter 128
 Gitterenergie 138
 Gitterkonstante 128
 Glas 155
 –, Bearbeitung von 155f.
 Gleichgewicht, chemisches 44f.
 –, dynamisches 44
 Gleichgewichtskonstante, konventionelle 45
 –, thermodynamische 46
 Gravimetrie 21
 Gravitationsgesetz 65
 Grenzformel, mesomere 97
 Grenzkonzentration 178
 –, Bestimmung der 180
 Größen, extensive 18
 –, intensive 17
 –, spezifische 18
 Guanidin, Elektronenstruktur 125

H

Halbmikroanalyse 177
–, Arbeitstechnik der qualitativen 177f.
Halbwertszeit 58
Halogene (7. Hauptgruppe) 217ff.
–, Analyse 224
–, Halogenat- und Perhalogenat-Anionen 220f.
–, Halogenid-Anionen 218
–, Hypohalogenit- und Halogenit-Anionen 219
–, Interhalogenverbindungen 222
–, Sauerstoffverbindungen 217f.
–, Wasserstoffverbindungen 222
Halogenkomplexe 233ff.
Hamilton-Operator 71
Harnstoff, Elektronenstruktur 125
–, Kristallstruktur 150
Hempel-Probe 217
Hepar-Probe 217
Hundsche Regel 86
Hybridorbitale 104f.
Hydrolyse 51
Hydroxokomplexe 229f.

I

Innerkomplexe 237
Iod 218ff.
–, Nachweis durch Iodstärkereaktion 218
Iodat-Anion 220
Iodid-Anion 218
–, Nachweis als AgI 218
–, – mit Chlorwasser 219
Ionenaktivität 43
Ionenaustausch 171
Ionenaustauscher 171f.
Ionenbindung 97
Ionencharakter 97
Ionengleichung 43
Ionenkristalle 137f.
Ionenprodukt 50
Ionenradien 137, 280
Ionenreaktion 43
Ionenwertigkeit 42
Ionisierungsenergie 273
Isobare 57

Isomerie, optische 90
Isonitrilreaktion 270
Isopolysäuren 240
Isotone 57
Isotope 15, 57

K

Kalium 183f.
–, Nachweis als KClO_4 184
–, – – $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 184
–, – durch Flammenfärbung 185
Kaliumhexachloroplatinat, Kristallstruktur 287
Kaliumperrhenat(VII), Kristallstruktur 286
Kältemischungen 40, 155
Kastenpotential 75f.
Kationbase 48
Kationentrennungsgang 251ff.
Kationsäure 48
Kernbindungsenergie 57
Kernfusion 59
Kernladungszahl 57
Kernspaltung 59
Ketone 268f.
Kettenstrukturen 149
Knallgasprobe 181
Knotenfläche 103
Kohlendioxid 197f.
–, Nachweis als BaCO_3 198
Kohlenmonoxid 198
Kohlenstoff 197f.
–, Darstellung einfacher Kohlenwasserstoffe 202
Kohlenstoffgruppe (4. Hauptgruppe) 196ff.
–, Analyse 203
–, Halogenverbindungen 202
–, Sauerstoffverbindungen 196f.
–, Wasserstoffverbindungen 201
Kompressibilitätskoeffizient 139
Konfigurationsisomere 90
Konformationsisomere 90
Konjugationsenergie 117
Konstitution 89
Koordinationszahl 96
Kraftkonstante 74
Kreisprozeß von *Born* und *Haber* 140
Kristalle, kovalente 149f.

Kristallisation 160
Kristallstruktur 128
Krisallsysteme 129
Kugelpackungen 133f.
–, dichteste 146
Kupfer 228, 233
–, Cyanokomplexe 235
Kupfer(II)-bromid, Kristallstruktur 285
Kupfer(II)-chlorid, Kristallstruktur 285
Kupfer(II)-sulfat 228

L

Ligandenaustauschreaktionen 43
Lithium 183f.
–, Nachweis durch Flammenfärbung 185
Lithiumhydrid, Elektronenstruktur 107
Lösevorgänge 39
lösliche Gruppe 256
Löslichkeit 40
Löslichkeitsprodukt 47
Lösungen, echte 39f.
–, gesättigte 40
–, Herstellen von 28ff.
Lösungsgleichgewicht 46f.
Lösungsmittel, polare 40
–, unpolare 40
Lyman-Serie 63

M

Madelung-Konstante 139, 280
Magnesium 187f.
–, Nachweis als $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 190
Mangan 226
–, Redoxverhalten 239
Masseanalyse 21
Massenbruch 20, 25
Massendefekt 57
Masseneinheit, atomare 57
Massenmessung 174
Massenwirkungsgesetz 45f.
Massenzahl 57
Masseprozent 26
Materiewelle 69
Mehrelektronenatom 85f.
Mesomerie-Energie 117
Meßkolben 176

Meßzylinder 176
Metalle, edle 226
–, unedle 226
Metallkristalle 146f.
Methan, Elektronenstruktur 112
Mikrogaskammer 178
Mikroheiztisch 173
Millersche Indizes 130
Mischen 29
Mischkristalle 137
Molalität 27
Molarität 27
Molekülkristalle 149f.
Molekülmasse, relative 15
Molekülorbitale 103
–, lokalisierte 104
–, symmetriegerichte 104
Molenbruch 25
Molmassebestimmung 23
Molprozent 25
Molvolumen des idealen Gases 23
Molybdän 227

N

Nachweis der Elemente in organischen Verbindungen 264f.
Nachweisreaktionen 179, 180
– einfacher Anionen 180
–, spektralanalytische 185
–, Spezifität 178
Natrium 183f.
–, Nachweis durch Flammenfärbung 185
–, – mit Magnesiumuranylacetat 184
Nebengruppenelemente 225ff.
–, ausgewählte Analysen 244f.
–, Ionentrennung durch Hydroxidfällung 231
–, Reaktion der Metallionen mit Halogenid- und Pseudohalogenidionen 233f.
–, – mit organischen Komplexbildnern 236f.
–, – mit Oxydations- und Reduktionsmitteln 238ff.
–, Verhalten der Metallionen gegenüber H_2O 227ff.
–, – – – NaOH 229
–, – – – NH_3 230
–, – – – Sulfidionen 232
–, – gegenüber HCl und HNO_3 226f.

Nesslers Reagens 209, 235
Netzebene 130
Neutralbase 48
Neutralsäure 48
Neutron 56
Nickel 226
–, Nachweis mit Diacetyldioxim 232, 237
Nitrat-Anion 180, 206
–, Nachweis mit FeSO_4 180
–, – nach *Lunge* 206
Nitrit-Anion 205
–, Nachweis nach *Lunge* 206
–, Reaktion mit HI 205
–, Zerstörung mit Amidosulfonsäure 205
Normalität 28
Normierung der Wellenfunktion 70

O

Objektmenge 17
Oktettregel 96
Operator 70
Ordnungszahl 57
Orthogonalitätseigenschaft von Wellenfunktionen 71
Oszillator, harmonischer 74
Oszillatorpotential 74
Oxalsäure 198
–, Nachweis mit KMnO_4 198
Oxoanionen, Oxokomplexe 228
Oxydation 51, 239
–, anodische 43f.
Oxydationsmittel 51, 239
Oxydationszahl 97
Ozon, Elektronenstruktur 118f.

P

Palladiumchlorid, Kristallstruktur 284
Papierchromatographie 167f.
–, absteigende 168
–, aufsteigende 168, 169
–, Rundfilter-Papierchromatographie 168f.
Partialdruck 26
Paschen-Serie 63
Pauli-Prinzip 85
Perchlorat-Anion 221
Peroxydisulfat-Anion 215

Pfund-Serie 63
pH-Indikatoren 51
pH-Wert, Protonenaktivitätsexponent 50
Phosphat-Anion 207
–, Nachweis mit Ammoniummolybdat 207
Phosphor 203f.
Phosphorsalzperle 207, 247
Photoeffekt 68
Pipette 176
–, Meßpipette 176
–, Vollpipette 176
Plancksche Konstante 72
Plancksches Wirkungsquantum 63
Platin(II)-chlorid, Kristallstruktur 284
Polarkoordinaten 80f.
Promotionsenergie 105
Proportionen, äquivalente 19
–, konstante 19
–, multiple 19
Protolyse 49
– von Aquosäuren 229
Protolysegleichgewicht 49
Protolysegrad 50
Proton 56
Protonenakzeptor 48
Protonendonator 48
Protonengleichgewichte 123
Pseudohalogene 223
Pseudohalogenokomplexe 235ff.
Pufferlösungen 51
Punktgitter 128
Punktgruppen 279

Q

Quantisierung 63
Quecksilber 225, 234
Quecksilber(II)-amidochlorid 234
Quecksilber(I)-chlorid 234, 235
Quecksilber(II)-iodid 234

R

Radien, kovalente 277
Radioaktivität 58
Reaktion, photochemische 118
Reaktion, protolytische 49
Redoxdisproportionierung 53

Redoxgleichgewicht 51 f.
 Redoxpaar, korrespondierendes 239
 Redoxreaktion 51, 239
 Reduktion 51, 239
 –, katodische 43 f.
 Reduktionsmittel 51, 239
 R_F -Wert 168
 Rydberg-Konstante 63, 64

S

Salzhydrate 175
 –, Entwässern 175
 Salzpaar, reziprokes 161
 Salzsäuregruppe 251
 Sättigungskonzentration 46
 Sauerstoff 211 f.
 Sauerstoffmolekül, Elektronenstruktur 107
 Säure 48
 –, korrespondierende 48
 Säure-Base-Gleichgewichte 48 f.
 Säurekonstante 49
 Schichtstrukturen 149
 Schmelzpunktbestimmung 173
 – nach *Boëtius* 173
 – – *Thiele* 173, 266
 Schmelztemperatur 173
Schrödinger-Gleichung 72
 Schwefel 212 f.
 –, Nachweis mittels Vorproben 217, 266
 Schwefeldioxid 213 f.
 Schwefelwasserstoff 215
 –, Darstellung 216
 –, Reaktion mit Metallsalzen 216
 Schwefelwasserstoffgruppe 251
 Selen 213 f.
 Siedepunktbestimmung 174
 – nach *Emich* 174, 266
 – – *Siwoloboff* 174, 266
 Siedepunktserhöhung 41
 Siedetemperatur 173
 SI-Einheiten 17
 Silber 226
 Silicium 197 f.
 –, Silicate 198 f.
 Siliciumdioxid 199
 –, Nachweis durch Bleitiegelprobe 203
 Siliciumdisulfid, Kristallstruktur 284

Skelettisomere 89
Slater-Orbitale 86
 Sodaauszug 256
 Solvationsenergie 40
 Spaltung, heterolytische 118
 –, homolytische 118
 Spektrallinien, natürliche Breite 73
 Spineigenfunktionen 83
 Spinquantenzahl 83
 Standardbindungslängen 277
 Stellungsisomere 90
Stern-Gerlach-Versuch 83
 Stickstoff 203 f.
 –, Nachweis nach *Lassaigne* 265
 Stickstoffgruppe (5. Hauptgruppe) 203 ff.
 –, Analyse 211
 –, Halogenverbindungen 211
 –, Sauerstoffverbindungen 203 f.
 –, Wasserstoffverbindungen 209 f.
 Stöchiometrie 14
 Stöchiometriezahl 15, 20, 21
 Strahlen, α -, β -, γ - 58
 Strontium 187 f.
 –, Nachweis als SrSO_4 189
 –, – durch Flammenfärbung 190
 Sublimation 162
 Sulfat-Anion 180
 –, Nachweis als BaSO_4 180
 Sulfit-Anion 213
 Symmetriegruppe 90
 Symmetrieeoperation 90, 129
 Systeme, kolloiddisperse 39
 –, molekulardispers 39

T

Tautomere 90
 Tellur 213 f.
 Temperaturmessung 153
 Thermoelement 153
 Thermometer 153
 Thiocyanat-Anion 223
 –, Nachweis mit FeCl_3 224
 Thiosulfat-Anion 214 f.
 –, Nachweis 215
 Titanium 226
 –, Aufschluß von TiO_2 229
 –, Redoxverhalten 239

Topologie 89
Translationssymmetrie 128
Trennung von Stoffgemischen 156f.
Trocknen 158f.
– von Flüssigkeiten 158
– – Gasen 159

U

Überlappung 103
Umkristallisieren 161
Unbestimmtheitsrelation 49

V

Valenz 96
Valenzschale 96
Vanadium 226f.
–, Redoxverhalten 240
Variationsverfahren 103
Verbindungen, berthollide 19
–, daltonide 19
Verdünnen 29
Virialsatz 64
Volumenbruch 26
Volumengesetz 19
Volumenmeßgeräte 176
–, Eichen der 176
Volumenmessung 176
Volumenprozent 26
Vorproben 246ff., 249

W

Waagen 174f.

Wahrscheinlichkeitsdichte 70
Wärmequellen 153f.
Wasser 178, 215
– als Komplexligand 227f.
– – Lösungsmittel 40, 178
–, Härte 188
Wasserstoff 181f.
Wasserstoffatom 80f.
Wasserstoffmolekül 106
Wasserstoffperoxid 215f.
–, Nachweis als Chromperoxid 216
–, – mit $[\text{TiO}]\text{SO}_4$ 216
Wechselwirkung, bindende und lockernde 103
–, interionische 42
–, nichtbindende 104
Wellenfunktion 70
Welle-Teilchen-Dualismus 68
Wertigkeit 96
–, stöchiometrische 16, 28
Wolfram 225

Z

Zentralfeldmodell 85
Zentrierung 128
Zentrifugieren 157
Zerfallsgeschwindigkeit 58
Zerfallskonstante 58
Zink 226
Zinn 197f.
–, Nachweis durch Leuchtprobe 200
Zusammensetzungsvariable 25f.
Zustände, angeregte 117
Zustandsgleichung des idealen Gases 22f.

Tabelle 1. Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems und einige abgeleitete Einheiten (gemäß TGL 31 548: Einheiten physikalischer Größen, 1979; → LB 4, Abschn. 1.1.2.)

Größe	SI-Einheiten ¹⁾	Gültige SI-fremde Einheiten		Ungültige Einheiten und ihre Umrechnung in SI-Einheiten					
		allgemein	für Spezialgebiete						
Länge	m			1 Å = 1 · 10 ⁻¹⁰ m = 100 pm					
Volumen	m ³	1 l = 1 · 10 ⁻³ m ³							
Zeit	s	1 min = 60 s 1 h = 3 600 s 1 d = 86 400 s							
Masse	kg	1 t = 10 ³ kg	1 u = 1,660 565 4 · 10 ⁻²⁷ kg						
Kraft	1 N = 1 m kg s ⁻²			1 p = 0,980 665 · 10 ⁻² N 1 dyn = 1 · 10 ⁻⁵ N					
Druck ²⁾	1 Pa = 1 m ⁻¹ kg s ⁻²		1 bar = 1 · 10 ⁵ Pa	1 atm = 101 325 Pa 1 at = 1 kp cm ⁻² = 98 066,5 Pa 1 Torr = 133,322 4 Pa					
Dynamische Viskosität	1 Pa s = 1 m ⁻¹ kg s ⁻¹			1 P = 1 · 10 ⁻¹ Pa s					
Kinematische Viskosität	m ² s ⁻¹			1 St = 1 · 10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹					
Energie ³⁾ , Arbeit, Wärme	1 J = 1 m ² kg s ⁻²		1 eV = 1,602 19 · 10 ⁻¹⁹ J	1 erg = 1 · 10 ⁻⁷ J 1 cal = 4,186 8 J					
Temperatur	K	°C		1 °K = 1 K 1 grd = 1 K					
Elektrische Stromstärke	A								
Elektrische Ladung	1 C = 1 A s								
Stoffmenge	mol								
Lichtstärke	cd								
Aktivität	1 Bq = 1 s ⁻¹			1 Ci = 3,7 · 10 ¹⁰ Bq					
Pa	Pascal	P	Poise	J	Joule	cd	Candela	Ci	Curie
u	Atomare Masseneinheit	St	Stokes	C	Coulomb	Bq	Becquerel	Å	Ångström

¹⁾ SI von *Système International d'Unités* (Internationales Einheitensystem), für alle Sprachen gültige Abkürzung. Die zu den Basisgrößen (Fettdruck) genannten Einheiten sind die SI-Basiseinheiten.

²⁾ Im Lehrwerk Chemie werden bei einigen Meßwerten noch die Druckeinheiten atm und Torr genannt, wenn sie in der Literatur in dieser Einheit angegeben sind und wenn ihre Umrechnung zu umständlich ist. An die Stelle der Angabe »1 atm« kann man vielfach schreiben »unter Normaldruck«. Exakt ist für den Tabellierungszustand »25 °C, 1 atm« jetzt »298,15 K; 101,325 kPa« zu setzen.

³⁾ Molare Energie unter Verwendung von eV: $N_A \cdot 1 \text{ eV} = 96,484 55 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabelle 2. Einige Fundamentalkonstanten¹⁾

Konstante	Symbol	Zahlenwert	SI-Einheit
Avogadro-Konstante	N_A	$6,022 136 7 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹
Planck-Konstante	h	$6,626 075 5 \cdot 10^{-34}$	J s
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$2,997 924 58 \cdot 10^8$	m s ⁻¹
Elektrische Elementarladung (= atomare Ladungseinheit)	e	$1,602 177 33 \cdot 10^{-19}$	C
Bohrscher Radius (= atomare Längeneinheit)	a_0	$0,529 177 249 \cdot 10^{-10}$	m
Faraday-Konstante	F	$9,648 530 9 \cdot 10^4$	C mol ⁻¹
Boltzmann-Konstante	k	$1,380 658 \cdot 10^{-23}$	J K ⁻¹
Gaskonstante	R	8,314 510	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Bohrsches Magneton	μ_B	$9,274 015 4 \cdot 10^{-24}$	A m ² (bzw. J T ⁻¹)
Kernmagneton	μ_N	$5,050 786 6 \cdot 10^{-27}$	A m ² (bzw. J T ⁻¹)
Ruhemasse des Elektrons	m_e	$9,109 389 7 \cdot 10^{-31}$	kg
Ruhemasse des Protons	m_p	$1,672 623 1 \cdot 10^{-27}$	kg
Ruhemasse des Neutrons	m_n	$1,674 928 6 \cdot 10^{-27}$	kg
Rydberg-Konstante	R_∞	$1,097 373 153 4 \cdot 10^7$	m ⁻¹

¹⁾ CODATA Bulletin 63: „The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants“

Periodensystem der Elemente (langperiodische Darstellung, relative Atommassen gerundet, nach IUPAC 1983)

Periode	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII								Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
1 1s	¹ H 1,008																				² He 4,00		
2 2s 2p	³ Li 6,94	⁴ Be 9,01															⁵ B 10,81	⁶ C 12,01	⁷ N 14,01	⁸ O 16,00	⁹ F 19,00	¹⁰ Ne 20,18	
3 3s 3p	¹¹ Na 22,99	¹² Mg 24,31															¹³ Al 26,98	¹⁴ Si 28,09	¹⁵ P 30,97	¹⁶ S 32,06	¹⁷ Cl 35,45	¹⁸ Ar 39,95	
4 4s 3d 4p	¹⁹ K 39,10	²⁰ Ca 40,08	²¹ Sc 44,96	²² Ti 47,88	²³ V 50,94	²⁴ Cr 52,00	²⁵ Mn 54,94	²⁶ Fe 55,85	²⁷ Co 58,93	²⁸ Ni 58,69	²⁹ Cu 63,55	³⁰ Zn 65,38	³¹ Ga 69,72	³² Ge 72,59	³³ As 74,92	³⁴ Se 78,96	³⁵ Br 79,90	³⁶ Kr 83,80					
5 5s 4d 5p	³⁷ Rb 85,47	³⁸ Sr 87,62	³⁹ Y 88,91	⁴⁰ Zr 91,22	⁴¹ Nb 92,91	⁴² Mo 95,94	⁴³ Tc (98)	⁴⁴ Ru 101,07	⁴⁵ Rh 102,91	⁴⁶ Pd 106,42	⁴⁷ Ag 107,87	⁴⁸ Cd 112,41	⁴⁹ In 114,82	⁵⁰ Sn 118,69	⁵¹ Sb 121,75	⁵² Te 127,60	⁵³ I 126,90	⁵⁴ Xe 131,29					
6 6s (4f) 5d 6p	⁵⁵ Cs 132,90	⁵⁶ Ba 137,33	⁵⁷ La 138,91	⁷² Hf 178,49	⁷³ Ta 180,95	⁷⁴ W 183,85	⁷⁵ Re 186,21	⁷⁶ Os 190,2	⁷⁷ Ir 192,22	⁷⁸ Pt 195,08	⁷⁹ Au 196,97	⁸⁰ Hg 200,59	⁸¹ Tl 204,38	⁸² Pb 207,2	⁸³ Bi 208,98	⁸⁴ Po (209)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)					
7 7s (5f) 6d	⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra 226,03	⁸⁹ Ac 227,03	¹⁰⁴ Ku (Unq) (261)	¹⁰⁵ Ns (Unp) (262)																		
Lanthanoide: 4f	⁵⁸ Ce 140,12	⁵⁹ Pr 140,91	⁶⁰ Nd 144,24	⁶¹ Pm (145)	⁶² Sm 150,36	⁶³ Eu 151,96	⁶⁴ Gd 157,25	⁶⁵ Tb 158,93	⁶⁶ Dy 162,50	⁶⁷ Ho 164,93	⁶⁸ Er 167,26	⁶⁹ Tm 168,93	⁷⁰ Yb 173,04	⁷¹ Lu 174,97									
Actinoide: 5f	⁹⁰ Th 232,04	⁹¹ Pa 231,04	⁹² U 238,03	⁹³ Np 237,05	⁹⁴ Pu (244)	⁹⁵ Am (243)	⁹⁶ Cm (247)	⁹⁷ Bk (247)	⁹⁸ Cf (251)	⁹⁹ Es (252)	¹⁰⁰ Fm (257)	¹⁰¹ Md (258)	¹⁰² No (259)	¹⁰³ Lr (260)									