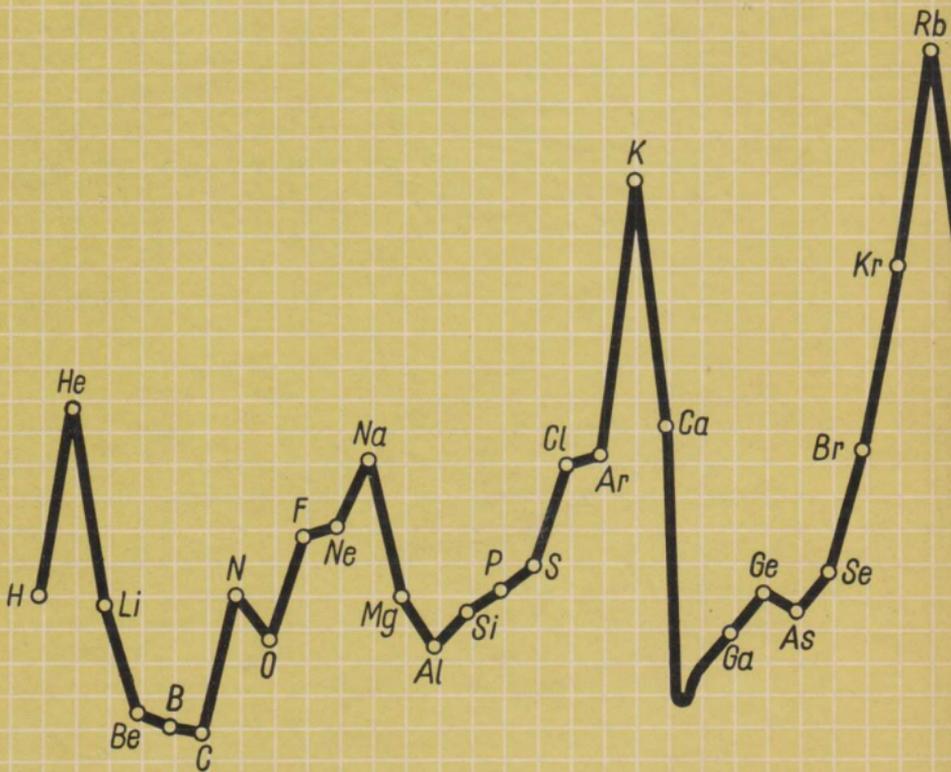


CHEMIE

Ergänzungen für Berufsausbildung mit Abitur



Chemie

Ergänzungen für Berufsausbildung mit Abitur · Ausgabe 1963



Volk und Wissen

Volkseigener Verlag Berlin

1963

Manuskripte für dieses Lehrbuch verfaßten

Dipl.-Chem. Wolfram Felber, Dresden; Dipl.-Gwl. Hans-Joachim Gebhardt, Berlin;
Dipl.-Gwl. Hans-Joachim Lübke, Rathenow; Dipl.-Gwl. Dieter Pieringer, Dresden;
Dipl.-Gwl. Wolfgang Six, Berlin.

Bearbeitet von Edward Gutmacher

**Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik
als Lehrbuch für Berufsausbildung mit Abitur bestätigt.**

Ausgabe 1963

Redaktionsschluß: 10. 3. 1963

Zeichnungen: Heinrich Linkwitz, Berlin

ES 11 H · Bestell-Nr. 03 932-1 · 4,60 DM · Lizenz-Nr. 203 · 1000/63 (E)

Gesamtherstellung: VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig (III/18/203)

VORWORT

Das vorliegende Lehrbuch für Berufsausbildung mit Abitur ergänzt das Lehrbuch „Chemie für Berufsschulen“. Entsprechend dem Lehrplan enthalten die Ergänzungen die Themen, die im Lehrbuch „Chemie für Berufsschulen“ nicht behandelt werden.

Das Ergänzungsbuch baut einmal auf den Kenntnissen der Abgänger der zehnklassigen allgemeinbildenden polytechnischen Oberschule auf. Zum anderen setzt es in den meisten Fällen die Behandlung des Stoffes, der im Lehrbuch „Chemie für Berufsschulen“ enthalten ist, voraus. Durch zahlreiche Fragen und Aufgaben werden die Verbindungen zur Oberschule hergestellt. Darüber hinaus sind die Fragen und Aufgaben ein wesentliches Bindeglied zwischen beiden Lehrbüchern, die als eine Einheit zu betrachten sind. In den Klassen für Berufsausbildung mit Abitur müssen also beide Bücher benutzt werden. Bei der Benutzung von zwei Lehrbüchern nebeneinander ergeben sich naturgemäß Schwierigkeiten. Deshalb sollen an dieser Stelle noch einige Bemerkungen dazu gemacht werden. Das Stoffgebiet „Chemische Bindungen“ gliedert sich in Ionenbeziehung, Atombindung, Metallbindung und Übergänge zwischen den einzelnen Bindungsarten. Während die ersten drei Themen im Lehrbuch „Chemie für Berufsschulen“ enthalten sind, wird das vierte Thema im Ergänzungsband behandelt. Weiter soll noch auf die Behandlung der Struktur organischer Verbindungen sowie der Isomerie hingewiesen werden. Diese Stoffgebiete werden im vorliegenden Buch zwar geschlossen dargestellt, müssen jedoch in ihren einzelnen Teilthemen bei den entsprechenden Stoffeinheiten behandelt werden.

Es erwies sich als zweckmäßig, bei der Gestaltung einzelner Themen, die Lehrbücher der erweiterten Oberschule zugrunde zu legen.

Besondere Schwerpunkte des vorliegenden Lehrbuchs sind die theoretischen Stoffgebiete sowie deren mathematische Durchdringung. Dadurch wird es möglich, noch tiefer in das Wesen der Erscheinungen einzudringen, ihre Ursachen und funktionalen Zusammenhänge zu erkennen sowie die Erscheinungen quantitativ zu erfassen.

Wir fordern alle Benutzer dieses Lehrbuches dazu auf, uns bei dessen Weiterentwicklung zu unterstützen und bitten um kritische Beurteilung und Hinweise, die geeignet sind, dieses Lehrbuch zu verbessern.

Die Redaktion

INHALT

| | |
|---|-----------|
| Ergänzungen zur anorganischen Chemie | 11 |
| Quantenzahlen | 11 |
| 1. Hauptquantenzahl | 11 |
| 2. Nebenquantenzahl | 11 |
| 3. Magnetische Quantenzahl | 12 |
| 4. Spinquantenzahl | 13 |
| 5. Pauli-Prinzip | 14 |
| Grenzen des BOHR'schen Atommodells und wellenmechanische Auffassung des Elektrons | 15 |
| Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente | 16 |
| 1. Periodizität physikalischer Eigenschaften in den Hauptgruppen | 16 |
| 2. Periodizität chemischer Eigenschaften in den Hauptgruppen | 20 |
| 3. Periodizität chemischer Eigenschaften in den Nebengruppen | 25 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 26 |
| Übergänge zwischen den Arten der chemischen Bindung | 27 |
| 1. Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung | 27 |
| 2. Übergänge zwischen heteropolarer Bindung und Metallbindung | 29 |
| 3. Übergänge zwischen homöopolarer Bindung und Metallbindung | 33 |
| Komplexverbindungen | 34 |
| 1. Aufbau | 35 |
| 2. Nomenklatur | 36 |
| 3. Arten | 37 |
| 4. Bedeutung | 41 |
| 5. Doppelsalze | 42 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 43 |
| Konzentrationsmaße | 44 |
| 1. Masseprozent | 44 |
| 2. Volumenprozent | 47 |
| 3. Molarität | 48 |
| 4. Normalität | 49 |

| | |
|--|-----------|
| Massenwirkungsgesetz | 51 |
| 1. Chemisches Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit | 51 |
| 2. Ableitung des Massenwirkungsgesetzes | 53 |
| 3. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf homogene Reaktionen von Flüssigkeiten und Lösungen | 56 |
| 4. Beeinflussung chemischer Gleichgewichte | 57 |
| 5. Massenwirkungsgesetz und elektrolytische Dissoziation | 59 |
| 6. pH-Wert | 67 |
| 7. Hydrolyse | 71 |
| 8. Löslichkeitsprodukt | 73 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 76 |
| Zur Elektrolyse | 78 |
| 1. Elektrolytische Leitfähigkeit | 78 |
| 2. Elektrolyse ohne und mit Polarisierung | 81 |
| 3. Redoxvorgänge | 84 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 87 |
| Ergänzungen zur organischen Chemie | 89 |
| Struktur organischer Verbindungen | 89 |
| 1. Einfachbindung | 89 |
| 2. Doppelbindung | 90 |
| 3. Dreifachbindung | 92 |
| 4. Bindung im Benzolring | 93 |
| Isomerie | 94 |
| 1. Struktur- oder Kettenisomerie | 94 |
| 2. Stellungsisomerie | 96 |
| 3. Cis-trans-Isomerie | 98 |
| 4. Optische Isomerie | 100 |
| 5. Tautomerie | 102 |
| 6. Mesomerie | 103 |
| Substitutionsregelmäßigkeiten | 103 |
| 1. Arten der Substitution | 104 |
| 2. Einflüsse auf die Substitution | 105 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 107 |
| Carbonsäuren | 108 |
| 1. Alkansäuren | 109 |
| 2. Alkensäuren | 112 |

| | |
|--|------------|
| 3. Alkandisäuren | 112 |
| 4. Hydroxysäuren | 113 |
| 5. Aminosäuren | 115 |
| 6. Benzolcarbonsäuren | 116 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 119 |
| Chemische Kampfstoffe | 120 |
| 1. Bedeutung chemischer Kampfstoffe | 120 |
| 2. Chemische Kampfstoffe und ihre Wirkungsweise | 121 |
| 3. Maßnahmen zum Schutz und zur Abwehr von chemischen Kampfstoffen. | 125 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 126 |
| Schülerversuche — chemisches Praktikum | 127 |
| Versuche zur anorganischen Chemie. | 127 |
| 1. Analytische Vorproben | 127 |
| 2. Analytische Nachweise | 128 |
| 3. Maßanalytische Arbeiten | 131 |
| 4. Herstellung anorganischer Präparate | 135 |
| 5. Reaktionen bei chemisch-technischen Verfahren | 137 |
| Versuche zur organischen Chemie. | 142 |
| 1. Darstellung und Reaktionen organischer Verbindungen | 142 |
| 2. Versuche zur Demonstration chemisch-technischer Verfahren und Untersuchungsmethoden | 153 |
| Sach- und Namenregister | 157 |

Zeichenerklärung



Unterrichtsversuche



Unterrichtsversuche, die mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden müssen



Merksätze



Fragen und Aufgaben

S 1 usw. Schülerversuche

Ergänzungen zur anorganischen Chemie

Quantenzahlen

1. Hauptquantenzahl

Im Jahre 1909 begründete MAX PLANCK die **Quantentheorie**, nach der die Energie eines Stoffes nicht kontinuierlich, sondern in kleinen Portionen oder Anteilen (Quanten) abgegeben oder aufgenommen wird. Die Quantentheorie ermöglicht eine Beschreibung der Energiezustände der Elektronen im Atom.

Die Elektronen einer Kreisbahn gehören einem bestimmten Energieniveau an. Die verschiedenen Kreisbahnen (Energieniveaus) oder Schalen bezeichnet man mit wachsendem Radius mit Zahlen oder Buchstaben. Da diese Zahlen oder Buchstaben die wichtigste Angabe über den Energiezustand eines Elektrons darstellen, nennt man sie **Hauptquantenzahl n** .

| | | | | | | | |
|----------------------|---|---|---|---|---|-----|---|
| Hauptquantenzahl n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | * 6 | 7 |
| Schale | K | L | M | N | O | P | Q |

Die Radien der Kreisbahnen stehen in folgendem Verhältnis

$$K : L : M : \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots$$

Bei größeren Atomen reicht aber die Hauptquantenzahl n nicht aus, um alle Elektronenzustände zu kennzeichnen. Dazu dienen noch drei weitere Quantenzahlen.

2. Nebenquantenzahl

Aus genaueren Untersuchungen der Atomspektren gewinnt man die Erkenntnis, daß zwischen den Elektronen einer Schale auch geringe Energieunterschiede vorhanden sind. Zur Charakterisierung der auf einer Schale vorhandenen Energiedifferenzen führt man im BOHRschen Atommodell Ellipsenbahnen ein, die jeweils dem Energieniveau einer Kreisbahn zugeordnet sind. Bereits 1915 hat ARNOLD SOMMERFELD die dafür notwendigen theoretischen Voraussetzungen geschaffen. Die zu einer Schale gehörenden Ellipsenbahnen werden durch die **Nebenquantenzahl l** gekennzeichnet.

► Für jede Hauptquantenzahl n kann die Nebenquantenzahl l die Werte 0 bis $(n - 1)$ annehmen. Die Bahn mit der Nebenquantenzahl $l = n - 1$ ist ein Kreis.

Bei allen Ellipsen einer Schale ist die große Halbachse a gleich groß, die kleine Halbachse ist $b = a \cdot \frac{l+1}{n}$. Der Atomkern liegt in einem der beiden Brennpunkte der Ellipsen.

- *Leiten Sie die Formel für die kleine Halbachse der Ellipse ab!
Zeichnen Sie an Hand der Formel die Ellipsen der M-Schale für $a = 5 \text{ cm}$!*

Zur genauen Kennzeichnung einer Bahn sind also zwei Zahlenangaben erforderlich: die Hauptquantenzahl und die Nebenquantenzahl. Statt der Nebenquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3$ verwendet man oft die Buchstaben s, p, d, f .

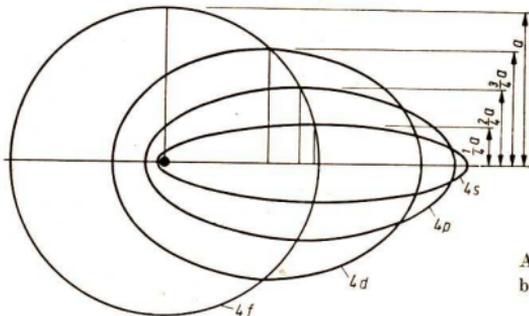


Abb. 1 Auf der N-Schale befinden sich vier Ellipsenbahnen

Zur Hauptquantenzahl 4 gehören zum Beispiel 4 Bahnen: 3 Ellipsenbahnen und eine Kreisbahn. Sie tragen die Bezeichnung $4s, 4p, 4d, 4f$ (Abb. 1). $4f$ ist eine Kreisbahn.

- *Bestimmen Sie, wieviel Ellipsen bei der K-, L- und M-Schale vorhanden sind!
Wieviel Ellipsen sind beim Element Argon vorhanden?*

3. Magnetische Quantenzahl

Die Bahnebene, auf der sich die Elektronen bewegen, kann eine unterschiedliche Neigung im Raum haben. Man bezeichnet das als **räumliche Orientierung** der Bahnebene.

- ▶ **Die magnetische Quantenzahl m gibt die räumliche Orientierung der Bahnebene an.**

Die Anzahl der Raumlagen ist von der Nebenquantenzahl l abhängig. Sie ist bei der ersten Ellipse ($l = 0$) 1. Bei jeder weiteren Ellipse kommen zwei Raumlagen hinzu. Für jede Bahn gibt es also $2 \cdot l + 1$ verschiedene Raumlagen. Diese werden durch die Zahlen $m = -l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$ bezeichnet.

Zum Beispiel kann die Bahnebene der Ellipse $4s$ ($l = 0$) im Raum $2 \cdot 0 + 1 =$ eine Lage einnehmen. Die Bahnebene der Ellipse $4p$ ($l = 1$) kann im Raum $2 \cdot 1 + 1 = 3$ verschiedene Lagen einnehmen (Abb. 2). Die Ellipse $4d$ ($l = 2$) besitzt $2 \cdot 2 + 1 = 5$ Raumlagen. Der Kreis $4f$ ($l = 3$) besitzt $2 \cdot 3 + 1 = 7$ Raumlagen.

- Bestimmen Sie, wieviel Raumlagen die einzelnen Ellipsen des Neon-Atoms haben!

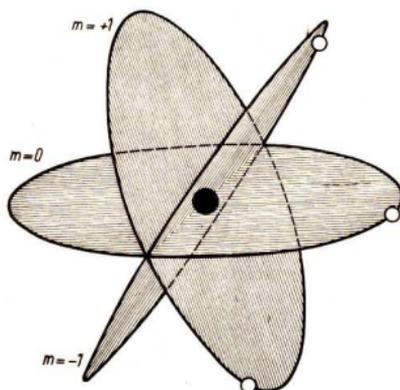


Abb. 2 Die Bahnebene $4p$ besitzt drei Raumlagen

4. Spinquantenzahl

Im Jahre 1925 empfahlen S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK auf Grund theoretischer Überlegungen die Annahme, daß die Elektronen noch einen **Eigendrehimpuls** besitzen. Die Elektronen zeigen also ein Verhalten, das wir uns anschaulich wie die Bewegungen der Planeten vorstellen können, die um die Sonne kreisen und um ihre eigene Achse rotieren. Die Eigendrehung der Elektronen wird als **Elektronenspin**¹ bezeichnet und durch die **Spinquantenzahl** s gekennzeichnet.

Aus der Physik ist bekannt, daß ein elektrischer Strom, der durch einen Leiter fließt, ein **magnetisches Feld** hervorruft. Ähnlich verhält sich das auf einer Bahn kreisende Elektron, durch dessen angenommenen Eigendrehimpuls ein magnetisches Feld entsteht (Abb. 3). Soweit die 3-Finger-Regel der rechten Hand angewendet wird, um die Richtung des Magnetfeldes zu bestimmen, muß die technische Stromrichtung zugrunde gelegt werden.

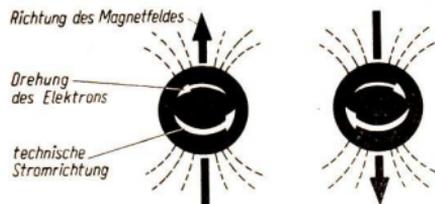


Abb. 3 Der Elektronenspin bewirkt das Auftreten eines magnetischen Feldes

- Begründen Sie die Richtung des Magnetfeldes in Abbildung 3 mit Hilfe der 3-Finger-Regel der rechten Hand!

Verläuft diese Rotation im gleichen Richtungssinn wie die Bewegung um den

¹ Spin = Drall

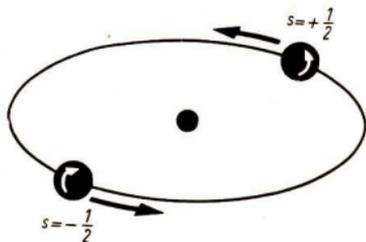


Abb. 4 Elektronenbahn und Elektronenspin

Kern, so wird sie mit $s = +\frac{1}{2}$, da sich Bahnmoment und Spinmoment addieren: verläuft sie entgegengesetzt, so wird sie mit $s = -\frac{1}{2}$ bezeichnet, da sich Bahnmoment und Spinmoment subtrahieren (Abb. 4).

► Die Spinquantenzahl s gibt die Eigendrehung der Elektronen an und hat die Werte $s = +\frac{1}{2}$ und $s = -\frac{1}{2}$.

5. Pauli-Prinzip

Im Jahre 1925 stellte der Physiker WOLFGANG PAULI folgende Regel (Pauli-Verbot) auf:

► In einem Atom dürfen niemals zwei Elektronen in allen vier Quantenbedingungen übereinstimmen.

Tabelle 1 Elektronenzustände der einzelnen Schalen

| Schale | Hauptquantenzahl n | Anzahl von Ellipsen und Kreis | Nebenquantenzahl l | Anzahl der Raumlagen | magnetische Quantenzahl m | Spinquantenzahl s | Höchstzahl der Elektronen |
|--------|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|--|---------------------------|
| K | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 2 |
| L | 2 | 2 | 0 | 1 | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 8 |
| | | | 1 | 3 | -1 0 +1 | $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ | |
| | | | 0 | 1 | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | |
| M | 3 | 3 | 0 | 1 | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 18 |
| | | | 1 | 3 | -1 0 +1 | $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ | |
| | | | 2 | 5 | -2 -1 0 +1 +2 | $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ | |

Nach Anwendung dieser Regel auf die einzelnen Quantenbedingungen erhält man die Gleichung

$$Z = 2n^2,$$

wobei Z die Höchstzahl der Elektronen ist, die auf einer Schale Platz haben. Das läßt sich an Hand der Tabelle 1 leicht erkennen.

- Stellen Sie unter Beachtung des Pauli-Prinzips für die acht Elektronen der L-Schale sämtliche Quantenbedingungen zusammen, und beweisen Sie die Richtigkeit der Formel $Z = 2n^2$!
Begründen Sie die maximale Aufnahmefähigkeit an Elektronen der einzelnen Schalen!

Grenzen des BOHRschen Atommodells und wellenmechanische Auffassung des Elektrons

Bei der Erweiterung des RUTHERFORDSchen Atommodells stellte NIELS BOHR folgende Forderungen (Postulate) auf:

1. Im Atom gibt es stationäre Bahnen, auf denen Elektronen ohne Energieabgabe umlaufen können.
2. Der Übergang von einer Bahn in eine andere erfolgt sprunghaft unter Abgabe oder Aufnahme einer äquivalenten Menge von Energiequanten.

Das erste Postulat BOHRs steht zu den bekannten Gesetzmäßigkeiten der klassischen Elektrodynamik im Widerspruch. Ein um den Atomkern kreisendes Elektron müßte elektromagnetische Wellen aussenden, Energie verlieren und schließlich in den Atomkern stürzen. Auch die Atombindung, bei der man annimmt, daß ein Elektronenpaar um zwei Atome kreist, läßt sich mit dem BOHRschen Atommodell nicht befriedigend erklären.

Durch die Forschungsarbeiten des Österreicherers ERWIN SCHRÖDINGER entstand 1926 ein neues Atommodell. Danach wird das Elektron als **stehende Welle** aufgefaßt. Zu dieser Auffassung kommt man, wenn man sich vorstellt, daß das Elektron nicht auf einer festen Bahn umläuft, sondern als kugelschalenförmige **Ladungswolke** in bestimmtem Abstand um den Atomkern verteilt ist.

Schematisch kann man diese Verhältnisse als eine stehende Welle darstellen (Abb. 5). Der Wellenzug ist in sich geschlossen, das heißt, es entfällt genau eine ganze Anzahl von Wellenlängen auf den Bahnumfang.

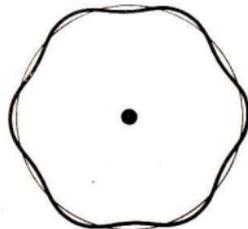


Abb. 5 Das Elektron kann als stehende Welle aufgefaßt werden

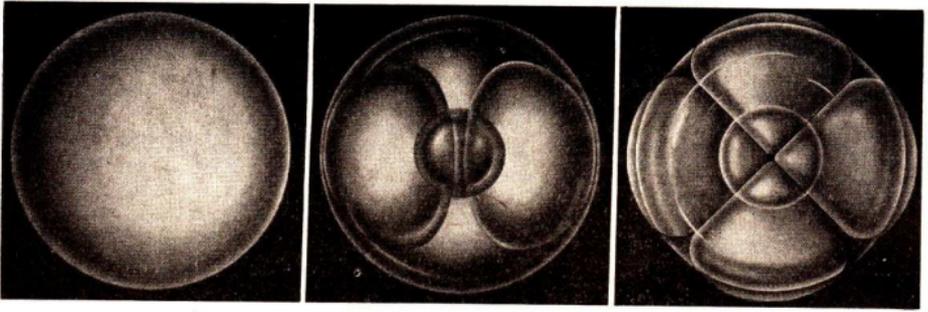


Abb. 6 Der Aufenthalt der Elektronen kann räumlich dargestellt werden. Von links nach rechts: Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff

Die räumliche Schwingung des Elektrons kommt in den wellenmechanischen Atommodellen zum Ausdruck. Das Elektron wird hier als Kugelschale mit zum Rande hin allmählich abnehmender Dichte dargestellt (Abb. 6).

► Das Elektron wird als ein in sich geschlossener Wellenzug betrachtet (stehende Welle). Die Elektronenwolken geben den wahrscheinlichen Aufenthaltsbereich des Elektrons an.

Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems der Elemente

1. Periodizität physikalischer Eigenschaften in den Hauptgruppen

a) Atom- und Ionenradius

Die periodische Änderung des Atom- und Ionenradius im Periodensystem stellt eine der Ursachen für die Periodizität der Eigenschaften der Elemente dar.

Das Atom besteht aus einem positiv geladenen Atomkern und einer negativ geladenen Elektronenhülle. Zwischen beiden besteht eine Anziehungskraft, die vom Abstand der elektrischen Ladungen in einem bestimmten Verhältnis abhängig ist. Diese Beziehung kommt mit mathematischen Mitteln formuliert im COULOMBSCHEN Gesetz zum Ausdruck und lautet:

$$K = \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2}$$

Darin bedeutet K die elektrostatische Anziehungskraft, e^+ die positive Ladung, e^- die negative Ladung

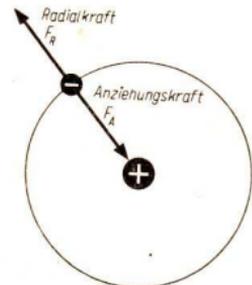


Abb. 7 Die Radialkraft wird durch die Anziehungskraft ausgeglichen

und r den Abstand der Ladungsschwerpunkte. Dieser Anziehungskraft wird durch die Radialkraft des umlaufenden Elektrons das Gleichgewicht gehalten (Abb. 7).

- *Vergleichen Sie, wie sich die Anziehungskraft ändert, wenn der Abstand der Ladungsschwerpunkte verdoppelt bzw. verdreifacht wird!*

Durch Zunahme der Ladungen steigt die Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektronenhülle; die Elektronen werden stärker zum Atomkern hingezogen, und der Atomradius verkleinert sich. Mit Beginn der dritten Periode kommt eine neue Elektronenschale hinzu, so daß der Atomradius wieder anwächst. Dann tritt ebenfalls eine Abnahme des Atomradius ein (Abb. 8).

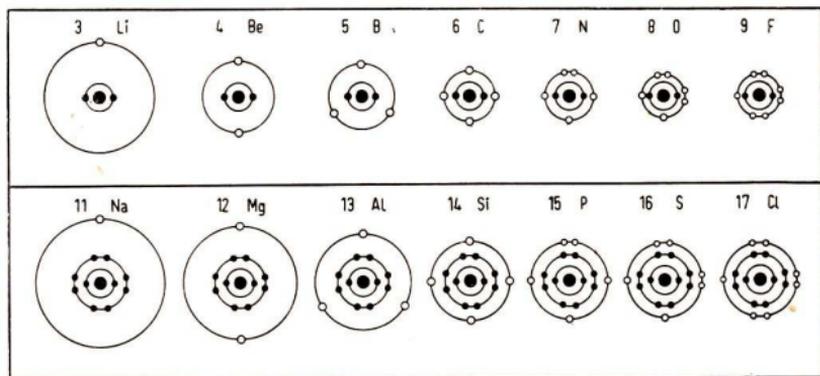


Abb. 8 Der Atomradius nimmt mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Periode ab

► **Innerhalb einer Periode des Periodensystems der Elemente nimmt der Atomradius mit steigender Ordnungszahl ab; dagegen nimmt er innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu.**

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

Trägt man die periodische Änderung der Atomradien in Abhängigkeit von den Ordnungszahlen in ein Koordinatensystem ein, so kommt man zur Kurve der Atomradien, die weitgehend der Kurve der Atomvolumen gleicht. Das Atomvolumen ist der Quotient aus Atomgewicht und Dichte. Die periodische Änderung des Atomvolumens bei den Hauptgruppenelementen (Wasserstoff bis Rubidium) ist auf dem vorderen Umschlag des Lehrbuches dargestellt.

Bildet sich aus einem Atom durch Elektronenabgabe ein positiv geladenes Ion, so wird der Radius kleiner (Tab. 2). Dagegen nimmt der Radius zu, wenn sich ein

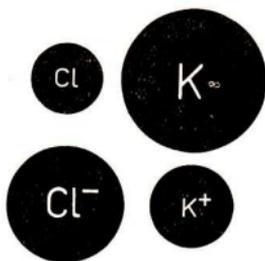


Abb. 9 Atome und Ionen der gleichen Elemente haben unterschiedliche Radien

negativ geladenes Ion bildet. Dadurch kommt es, daß das Chlorid-Ion größer als das Kalium-Ion ist (Abb. 9).

- Welche Beziehungen bestehen zwischen Atom- und Ionenradien?

Begründen Sie diese Unterschiede!

Vergleichen Sie die Ionenradien von Brom und Rubidium!

Zeichnen Sie die Kurven der Atom- und Ionenradien (Tab. 2), indem Sie die Radien auf der y-Achse und die Ordnungszahlen der Elemente auf der x-Achse eintragen!

Vergleichen Sie die beiden Kurven der Alkalimetalle in ihrem Verhältnis zueinander!

Welche Aussagen lassen sich beim Vergleich der Radien von Natrium und Magnesium machen?

Tabelle 2 Atom- und Ionenradien der Alkali- und Erdalkalimetalle

| Element | Atomradius in nm ¹ | Ionenradius in nm | Element | Atomradius in nm | Ionenradius in nm |
|---------|-------------------------------|-------------------|---------|------------------|-------------------|
| Li | 0,16 | 0,08 | Be | 0,11 | 0,03 |
| Na | 0,19 | 0,10 | Mg | 0,16 | 0,08 |
| K | 0,23 | 0,13 | Ca | 0,20 | 0,11 |
| Rb | 0,24 | 0,15 | Sr | 0,21 | 0,13 |
| Cs | 0,26 | 0,17 | Ba | 0,22 | 0,14 |

b) Elektrochemischer Charakter

Es wurde festgestellt, daß alle Elemente das Bestreben haben, die Edelgaskonfiguration zu erreichen.

- Erklären Sie den Begriff Edelgaskonfiguration!

Für die Elemente bestehen dazu zwei Möglichkeiten. Sie können die noch fehlenden Elektronen aufnehmen, um die Außenschale aufzufüllen. Dabei entstehen negativ geladene Ionen. Man bezeichnet das Bestreben, Elektronen aufzunehmen, als **elektronegativen Charakter**. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Außenelektronen abzugeben und positiv geladene Ionen zu bilden. Man spricht von **elektro-positivem Charakter**.

Wie fest die Außenelektronen gebunden sind, hängt im wesentlichen vom Atomradius ab, denn das COULOMBSche Gesetz besagt, daß die Anziehungskraft mit dem Quadrat der Entfernung der Ladungsschwerpunkte abnimmt. Das bedeutet, daß Elemente mit großem Atomradius ihre Außenelektronen leicht abgeben. Elemente

¹ 1 nm = 1 Nanometer = 10^{-9} m. 0,1 nm steht für die bisher gebräuchliche Einheit 1 Å (Ångström – Einheit = 10^{-8} cm).

mit kleinem Atomradius geben dagegen ihre Außenelektronen nur sehr schwer ab. Man kann daraus erkennen, daß sich der elektropositive Charakter genau so ändert, wie der Atomradius (Abb. 10). Der elektronegative ändert sich in entgegengesetzter Weise. Das Element mit dem größten elektropositiven Charakter hat gleichzeitig den kleinsten elektronegativen Charakter und umgekehrt.

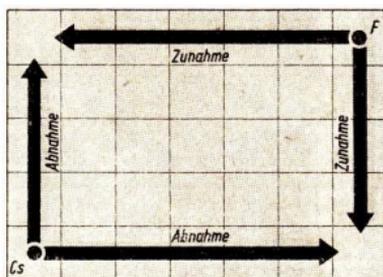


Abb. 10 Änderung des elektropositiven Charakters

- Bestimmen Sie die Elemente mit dem größten elektropositiven und mit dem größten elektronegativen Charakter!

Welche Zusammenhänge bestehen zwischen dem elektropositiven bzw. dem elektronegativen Charakter und dem Atomgewicht der Elemente?

- Im Periodensystem der Elemente nimmt der elektropositive Charakter innerhalb der Periode mit steigendem Atomgewicht ab, innerhalb der Gruppe jedoch zu. Der elektronegative Charakter nimmt demgegenüber in einer Periode von links nach rechts zu, in der Gruppe von oben nach unten ab.

c) Dichte

Die Dichte läßt sich aus dem Atomgewicht und dem Atomvolumen berechnen. Sie ist der Quotient aus diesen beiden Größen. Es ist bekannt, daß in den Gruppen des Periodensystems die Atomgewichte von oben nach unten sehr stark ansteigen (Tab. 3), während sich der Atomradius und damit die Atomvolumen nur geringfügig ändern (Tab. 2). Berücksichtigt man diese Tatsachen, so ergibt sich, daß die Dichte mit steigendem Atomgewicht innerhalb einer Gruppe zunimmt (Tab. 3).

Tabelle 3 Atomgewichte und Dichte verschiedener Elemente

| Element | Atomgewicht | Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Element | Atomgewicht | Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Element | Atomgewicht | Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|---------|-------------|---|---------|-------------|---|---------|-------------|---|
| Li | 6,94 | 0,53 | O | 16 | 1,27 | F | 19,00 | 1,11 |
| Na | 22,99 | 0,97 | S | 32,07 | 2,06 | Cl | 35,46 | 1,57 |
| K | 39,10 | 0,86 | Se | 78,96 | 4,82 | Br | 79,92 | 3,12 |
| Rb | 85,48 | 1,5 | Te | 127,61 | 6,25 | J | 126,91 | 4,94 |
| Cs | 132,91 | 1,9 | | | | | | |

- Stellen Sie die Dichte und das Atomgewicht der einzelnen Gruppen aus Tabelle 3 grafisch dar!

- Die Dichte der Elemente innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt mit steigendem Atomgewicht zu.

d) Schmelz- und Siedepunkte

Wenn man die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente untersucht, zeigt sich in der Änderung dieser Werte ein Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen (Tab. 4).

Tabelle 4 Änderung der Schmelz- und Siedepunkte der Alkalimetalle und Halogene

| Element | Schmelzpunkt in °C | Siedepunkt in °C | Änderung der Schmelz- und Siedepunkte | Element | Schmelzpunkt in °C | Siedepunkt in °C | Änderung der Schmelz- und Siedepunkte |
|---------|--------------------|------------------|---|---------|--------------------|------------------|---|
| Li | +180,0 | +1372 |  | F | -223,0 | -187,9 |  |
| Na | +97,7 | +883 | | Cl | -102,4 | -34,0 | |
| K | +63,4 | +776 | | Br | -7,3 | +58,8 | |
| Rb | +39,0 | +696 | | J | +113,7 | +184,5 | |
| Cs | +28,5 | +708 | | | | | |

- Erklären Sie die Begriffe Schmelz- und Siedepunkt!
Vergleichen Sie die Schmelz- und Siedepunkte der Alkalimetalle und Halogene! Welche Unterschiede stellen Sie fest?
Stellen Sie die Änderung der Schmelz- und Siedepunkte der Alkalimetalle und Halogene grafisch dar!

Im allgemeinen fallen die Schmelz- und Siedepunkte der Metalle innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten. Dagegen steigen die Schmelz- und Siedepunkte der Nichtmetalle innerhalb einer Gruppe von oben nach unten.

2. Periodizität chemischer Eigenschaften in den Hauptgruppen

a) Wertigkeit

Bei der Bestimmung der **Wertigkeit** muß man die Wertigkeit gegenüber Sauerstoff und gegenüber Wasserstoff unterscheiden. Das ist darauf zurückzuführen, daß Sauerstoff auf Grund des starken elektronegativen Charakters die Tendenz hat Elektronen aufzunehmen. Wasserstoff dagegen kann sowohl sein Elektron abgeben als auch noch eins aufnehmen, um zur Heliumstruktur zu kommen.

- ▶ Unter Wertigkeit versteht man die Anzahl der Elektronen, die beim Eingehen einer Verbindung betätigt werden.

Verbindet sich ein Element mit einem stark elektronegativen Element wie Sauerstoff, so gibt es seine Elektronen an das elektronegative Element ab. Dabei können die Elemente der Hauptgruppen in Höchsthülle so viel Elektronen abgeben, wie sie auf der Außenschale besitzen. Die Höchsthüllewertigkeit gegenüber Sauerstoff ist deshalb gleich der Gruppennummer (Tab. 5).

- Stellen Sie die Formeln für die Oxide der Hauptgruppenelemente der 2. Periode auf!

Tabelle 5 Periodische Änderung der Wertigkeit gegenüber Sauerstoff

| Gruppennummer | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|--|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Oxide der Hauptgruppenelemente in der 3. Periode | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Cl ₂ O ₇ |
| Höchstwertigkeit gegenüber Sauerstoff | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

Sehr häufig kommt bei den Elementen der Hauptgruppe III bis VII auch noch die um zwei Stufen niedrigere Wertigkeit vor. Die Beständigkeit der sich von der höchsten Wertigkeitsstufe ableitenden Sauerstoffverbindungen nimmt in diesen Hauptgruppen mit steigendem Atomgewicht ab, während die Beständigkeit der um zwei Stufen niedrigeren Wertigkeit zunimmt (Tab. 6).

Tabelle 6 Beständigkeit einiger Oxide der V. Hauptgruppe

| Oxide mit höchster Wertigkeitsstufe (V) | Beständigkeit der Oxide | Oxide mit niedrigerer Wertigkeitsstufe (III) | Beständigkeit der Oxide |
|--|---|--|---|
| N ₂ O ₅ P ₂ O ₅ As ₂ O ₅ Sb ₂ O ₅ Bi ₂ O ₅ |  | N ₂ O ₃ P ₂ O ₃ As ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃ |  |

Beim Eingehen einer Verbindung mit Wasserstoff geben die Elemente der Hauptgruppen I bis III ihre Elektronen an Wasserstoff ab, so daß die Wertigkeit gleich der Gruppennummer ist.

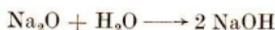
Die Elemente der IV. bis VII. Hauptgruppe nehmen das Elektron des Wasserstoffs auf bzw. benutzen es gemeinsam mit ihm, so daß hier die Wertigkeit gleich der Differenz zwischen acht und Gruppennummer ist (Tab. 7).

Tabelle 7 Periodische Änderung der Wertigkeit gegenüber Wasserstoff

| Gruppennummer | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|--|-----|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----|
| Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente | NaH | CaH ₂ | BH ₃ | SiH ₄ | PH ₃ | SH ₂ | ClH |
| Wertigkeit gegenüber Wasserstoff | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 1 |

b) Basizität und Acidität

Fast alle Elemente verbinden sich mit Sauerstoff und bilden dabei Oxide. Läßt man diese Oxide mit Wasser reagieren, bilden sich Hydroxide oder Säuren.



- Nennen Sie weitere Oxide der 3. Periode; stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion mit Wasser auf! Bestimmen Sie die Wertigkeit der Elemente!

Mit Hilfe von Indikatoren kann man feststellen, ob diese Verbindungen Basen oder Säuren sind.

1  Ein Stück Magnesiumband wird verbrannt; das entstandene Oxid wird in destilliertem Wasser gelöst und mit einem Indikator die Reaktion geprüft.

Was stellen Sie fest?

2  In einem Verbrennungsloeffel wird roter Phosphor verbrannt; das Oxid wird in Wasser gelöst und seine Reaktion mit einem Indikator geprüft.

Was können Sie feststellen?

Das Verhalten einer Verbindung als Base bzw. als Säure, kann man aus der unterschiedlichen Größe der Atom- bzw. Ionenradien und der daraus folgenden unterschiedlichen Anziehungskraft der Atome bzw. Ionen erklären.

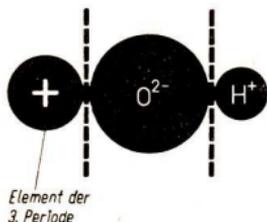


Abb. 11 Es gibt zwei Möglichkeiten der Dissoziation eines Hydroxides

Die Dissoziation dieser Verbindungen kann an zwei Stellen erfolgen. Einmal zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, zum anderen zwischen Sauerstoff und dem betreffenden Element (Abb. 11). Hierbei spielt das COULOMBSche Gesetz wieder eine Rolle.

Werden die Verbindungen zwischen Oxid und Wasser der Elemente der 3. Periode der Reihe nach untersucht, stellt man fest, daß der Radius des untersuchten Elementes immer mehr abnimmt. Die Größe der Sauerstoff- und Wasserstoffatome bleibt aber immer gleich. Es ändert sich also nur die Anziehungskraft zwischen Sauerstoff und dem Element. Die Abspaltung der Hydroxid-Gruppe wird immer schwieriger. Gleichzeitig nimmt die Ladungsdichte des Ions zu, was zu einer verstärkten Anziehung des Sauerstoffs führt. Wenn durch diese Einflüsse Sauerstoff und Wasserstoff gleich stark angezogen werden, können sich sowohl Wasserstoff- als auch Hydroxid-Ionen abspalten. Das ist beim Aluminiumhydroxid der Fall. Je nach den Versuchsbedingungen kann es sauer oder basisch reagieren.

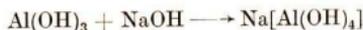
3  Aus einer Aluminiumchlorid-Lösung wird mit Natronlauge Aluminiumhydroxid ausgefällt. Den Niederschlag versetzt man a) mit verdünnter Salzsäure und b) mit konzentrierter Natronlauge.

Was beobachten Sie?

Aluminiumhydroxid löst sich in Salzsäure:



Der Versuch 3 zeigt, daß sich Aluminiumhydroxid auch in starken Laugen auflöst. Es bildet sich Natriumaluminat



Im ersten Falle hat sich Aluminiumhydroxid wie eine Base verhalten, im zweiten Falle wie eine Säure. Man bezeichnet dies als **amphoterer**¹ Verhalten.

► **Zeigt ein Oxid oder Hydroxid je nach den Versuchsbedingungen sauren oder basischen Charakter, so bezeichnet man diese Erscheinung als Amphoterie.**

Geht man in der 3. Periode noch weiter nach rechts, so verkleinert sich der Ionenradius immer mehr. Damit nimmt die Anziehungskraft zwischen Sauerstoff und dem Element immer mehr zu, so daß die Abspaltung nur noch zwischen Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt. Die Stoffe reagieren als Säure. Gleichzeitig nimmt die abstoßende Wirkung des positiven Elementes auf das Wasserstoffatom immer mehr zu, so daß die Stärke der Säuren nach rechts hin zunimmt.

► **Der basische Charakter der Oxide nimmt in einer Periode von links nach rechts ab, der saure Charakter von links nach rechts zu.**

Auch innerhalb einer Gruppe ändert sich die Stärke der Hydroxide periodisch. Die Begründung läßt sich leicht aus der Änderung der Ionenradien ableiten (Abb. 12). Der Abstand zwischen dem **Ladungsschwerpunkt**, das heißt dem Mittelpunkt des positiven Metall-Ions, und dem **Ladungsschwerpunkt** des Hydroxid-Ions nimmt immer mehr zu. Dadurch nimmt die Anziehungskraft zwischen beiden ab. In wäßriger Lösung können deshalb die Hydroxide mit einem großen Metall-Ion viel leichter dissoziieren. Da die Stärke einer Base durch die Menge der frei beweglichen Hydroxid-Ionen bestimmt ist, nimmt die Stärke der Hydroxide innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu. Dabei müssen immer die Verbindungen gleicher Wertigkeitsstufen untersucht werden.

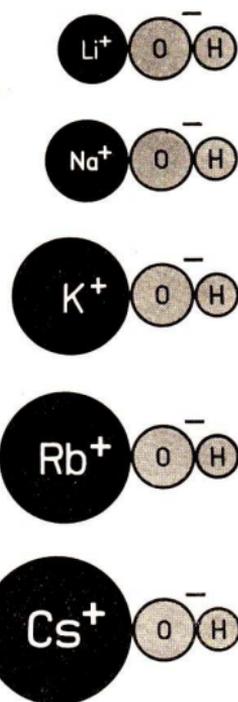


Abb. 12 Vergleich der Kationenradien bei den Hydroxiden in der I. Hauptgruppe

¹) amphoterer (gr.) = beides zugleich

- **Der basische Charakter der Oxide nimmt innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu, der saure Charakter der Oxide nimmt von oben nach unten ab.**

- *Begründen Sie Änderung des basischen und sauren Charakters in Tabelle 8!*

Tabelle 8 Änderung des sauren und basischen Charakters

| Hydroxide der I. Hauptgruppe | basischer Charakter | Säuren der VII. Hauptgruppe | saurer Charakter |
|-------------------------------------|---|--|---|
| LiOH NaOH KOH RbOH CsOH |  | HClO ₄ HBrO ₄ HJO ₄ |  |

Hieraus ergibt sich auch die Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle. Basenbildner sind Metalle, Säurebildner sind Nichtmetalle. Zieht man im Periodensystem der Elemente eine Diagonale von links oben nach rechts unten, so stehen links unten die Metalle und rechts oben die Nichtmetalle. In der Nähe dieser Diagonalen befinden sich die amphoteren Elemente.

c) Stärke der flüchtigen Wasserstoffverbindungen

Neben den sauerstoffhaltigen Säuren interessieren noch die flüchtigen Wasserstoffverbindungen.

- *Nennen Sie die Ihnen bekannten Wasserstoffverbindungen der Elemente der V., VI. und VII. Hauptgruppe!
Welche Eigenschaften haben diese?*

Auch bei den flüchtigen Wasserstoffverbindungen nimmt der Radius des Anions in den Gruppen von oben nach unten zu (Abb. 13). Aus diesem Grunde lassen sich beim Jodwasserstoff in wäßriger Lösung mehr Wasserstoff-Ionen abspalten als bei Fluorwasserstoff. Das gleiche trifft für die flüchtigen Wasserstoffverbindungen der VI. und V. Hauptgruppe zu.

Für Wasserstoffverbindungen von Elementen, die in einer Periode stehen, wie zum Beispiel PH₃, H₂S und HCl, kommt es vor allem auf die Ladungsänderung des Anions an. Sie bewirkt nach dem COULOMBSchen Gesetz eine festere Bindung der Ionen aneinander, je höher die

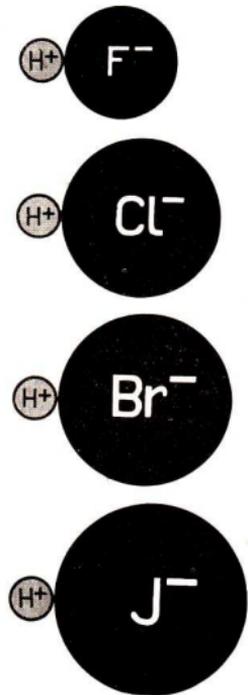


Abb. 13 Vergleich der Anionenradien bei flüchtigen Wasserstoffverbindungen in der VII. Hauptgruppe

Ladung des Anions ist. Die Vergrößerung des Anions innerhalb einer Periode von rechts nach links verkleinert diese Wirkung nur unwesentlich. Die Stärke der Dissoziation nimmt von links nach rechts zu.

- ▶ **Der saure Charakter der flüchtigen Wasserstoffverbindungen nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts und in einer Gruppe von oben nach unten zu.**

d) Sonderstellung der Spitzenelemente

Wenn man die Elemente innerhalb einer Gruppe vergleicht, so stellt man fest, daß das erste Element einer jeden Gruppe mit den übrigen weniger eng verbunden ist. In vielen Fällen besitzt es Eigenschaften, die auch in der Nachbargruppe auftreten. Man spricht deshalb von Schrägbeziehungen.

So bildet Lithium genau wie die Erdalkalimetalle schwerlösliche Carbonate. Beryllium weist ähnliche Eigenschaften wie das Aluminium auf; zum Beispiel ist auch Berylliumoxid amphoter.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion des Berylliumoxids mit Salzsäure und mit Natronlauge auf!*

In der dritten Gruppe zeigt Bor Verwandtschaft zum Silizium. Boroxid ist genau wie Siliziumdioxid feuerbeständig. Auch Kohlenstoff zeigt eine Besonderheit. Vom Kohlenstoff leitet sich die gesamte organische Chemie ab. Stickstoff bildet eine Säure, in der Stickstoff fünfwertig ist (z. B. HNO_3), während die folgenden Elemente in der fünfwertigen Stufe mehrere Säuren bilden (z. B. HPO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

- *Vergleichen Sie die Atomradien der Spitzenelemente und der zweiten Elemente der Nachbargruppen! Welche Ergebnisse können Sie feststellen?*

3. Periodizität chemischer Eigenschaften in den Nebengruppen

In den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente stehen besonders Metalle. Die Änderung der Eigenschaften innerhalb einer Periode ist bei den Nebengruppenelementen wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Hauptgruppenelementen. Daraus folgt, daß die Ähnlichkeit zwischen den Elementen der Haupt- und Nebengruppen bei den einzelnen Gruppen verschieden ist.

Das Verhalten der Nebengruppenelemente läßt sich im Zusammenhang mit dem Periodensystem durch folgende Regeln charakterisieren:

- ▶ Die Ähnlichkeit zwischen den zur gleichen Gruppe gehörenden Haupt- und Nebengruppenelementen wächst von der I. bis zur IV. Gruppe stark an und sinkt von da bis zur VIII. Gruppe wieder stark ab.
- ▶ Die Ähnlichkeit zwischen den Elementen der Haupt- und Nebengruppen ist jeweils am stärksten ausgeprägt zwischen dem zweiten Element der Hauptgruppe und dem ersten Element der Nebengruppe.
- ▶ Eine Reihe von Nebengruppenelementen bildet in wäßriger Lösung gefärbte Ionen.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Welche Bedeutung hat die Hauptquantenzahl für den Energiezustand der Elektronen?
2. Welche Bedeutung hat der Elektronenspin für die Atombindung?
3. Wie läßt sich in einer stromdurchflossenen Spule die Richtung des Magnetfeldes feststellen?
4. Warum verläuft das Magnetfeld beim rotierenden Elektron entgegengesetzt?
5. Worin bestehen die Unzulänglichkeiten des Rutherford-Bohrschen Atommodells?
6. Erläutern Sie ausführlich die Bedeutung der vier Quantenzahlen und ihren Zusammenhang!
7. Drücken Sie das COULOMBSche Gesetz in Worten aus!
8. Zeichnen Sie von den Elementen Kalium, Jod und Barium die Schalen mit sämtlichen Elektronen!
9. Welche Bedeutung hat der Ionenradius für die saure bzw. basische Reaktion?
10. Wie läßt sich das basische oder saure Verhalten von Lösungen feststellen?
11. In welcher Beziehung stehen elektrochemischer Charakter und Basizität bzw. Acidität zueinander?
12. Was läßt sich aus der Änderung des elektropositiven und des elektronegativen Charakters über die Abstufung der Eigenschaften der Elemente aussagen?
13. Begründen Sie, warum die Dichte der Elemente innerhalb einer Gruppe im Periodensystem von oben nach unten zunimmt!
14. Erläutern Sie an Hand der Tabelle 4, warum man Aussagen über die Änderung der Dichte und der Schmelzpunkte nicht absolut machen kann!
15. Vergleichen Sie die Beständigkeit der Verbindungen unterschiedlicher Wertigkeitsstufe an Beispielen!
16. Begründen Sie die unterschiedliche Wertigkeit gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff in einer Periode des Periodensystems der Elemente!
17. Worauf führen Sie die gleichen und worauf die unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente einer Gruppe zurück?
18. Was können Sie über die Stellung der amphoterer Elemente im Periodensystem sagen?
19. Untersuchen Sie das Verhalten einiger amphoterer Elemente!
20. Suchen Sie einige Eigenschaften, die Wasserstoff als Spitzenelement kennzeichnen!
21. Warum ist Jodwasserstoffsäure stärker als Salzsäure?

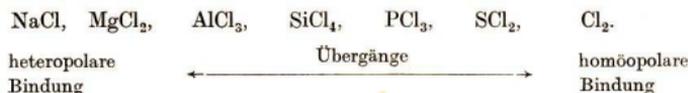
Übergänge zwischen den Arten der chemischen Bindung

Wir haben bereits verschiedene Arten der chemischen Bindung wie die heteropolare Bindung, homöopolare Bindung und metallische Bindung kennengelernt.

Die genannten Bindungsarten stellen ideale Grenzfälle dar. Zwischen ihnen gibt es eine Vielzahl von Übergangsformen. Sogar die Mehrzahl der chemischen Verbindungen trägt einen solchen Übergangscharakter.

1. Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung

Als Beispiel für die Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung werden die Eigenschaften einiger Chlorverbindungen von Elementen der 3. Periode des Periodensystems untersucht:



Einen Vergleich wichtiger physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser Verbindungen ermöglicht die Tabelle 9.

Tabelle 9 Wichtige Eigenschaften einiger Chlorverbindungen von Elementen der 3. Periode

| Verbindung | Schmelzpunkt in °C | Siedepunkt in °C | Eigenschaften |
|-------------------|--------------------|------------------|---|
| NaCl | 801 | 1440 | farblose, glänzende, würfelförmige Kristalle, leicht wasserlöslich, neutrales Salz |
| MgCl ₂ | 715 | 1418 | zerfließende monokline Kristalle, sehr leicht wasserlöslich, neutrale Reaktion |
| AlCl ₃ | sublimiert bei 183 | — | farblose, kristalline Masse, an der Luft rauchend, leicht wasserlöslich, reagiert in wäßriger Lösung stark sauer |
| SiCl ₄ | —70 | +57,5 | farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch, durch Wasser erfolgt hydrolytische Spaltung, Nebelbildung an der Luft |
| PCl ₃ | —91 | +75,9 | farblose Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend, leichte Anlagerung anderer Stoffe |
| SCl ₂ | —80 | +59 | granatrote Flüssigkeit, die leicht in S ₂ Cl ₂ und Cl ₂ zerfällt, verhält sich wie ein Gemisch dieser Stoffe; S ₂ Cl ₂ ist eine orangegelbe, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit und riecht widerlich |
| Cl ₂ | —102,4 | —34,0 | chemisch sehr aktiv, gelb-grünes, giftiges, stechend riechendes Gas |

Auf Grund von Kenntnissen über Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems und der chemischen Bindungsarten lassen sich folgende Fragen aus der Tabelle 9 beantworten:

- *Wie ändern sich Aggregatzustand, Schmelz- und Siedepunkte von NaCl zu Cl_2 ? Welche Unterschiede in den chemischen Eigenschaften bestehen zwischen den Salzen NaCl , MgCl_2 und AlCl_3 ? Wie verändert sich der Einfluß der Eigenschaften von Chlor bei den Verbindungen NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 und SCL_2 ? Welche Schlüsse lassen sich daraus für den Charakter der chemischen Bindungen ziehen?*

Man erkennt, daß zwischen der typischen heteropolaren Bindung und der typischen homöopolaren Bindung Übergänge bestehen, die sich besonders in den chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen äußern. Hieraus ergeben sich Möglichkeiten wissenschaftlicher Voraussagen über die Beziehungen zwischen dem Periodensystem und der Bindungslehre.

► **Der Vergleich der chemischen Eigenschaften von Verbindungen innerhalb einer Periode gibt die Möglichkeit, auf die Art der chemischen Bindung zu schließen. Umgekehrt kann man aus der Kenntnis der chemischen Bindungslehre und der Gesetzmäßigkeiten des Periodensystems bereits Hinweise auf die chemischen Eigenschaften einer noch unbekanntem Verbindung erhalten.**

Die typische homöopolare Bindung ist dadurch charakterisiert, daß die ungepaarten Elektronen von beiden Atomen des Moleküls gemeinsam benutzt werden. Die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte fallen bei reinen homöopolaren Bindungen zusammen (kein Dipol).

Bei den typischen heteropolaren Bindungen haben die Kationen und Anionen annähernd Kugelgestalt. Zum Beispiel im Natriumchlorid-Gitter bleibt die Kugelgestalt der Ionen erhalten, da nach allen Richtungen gleich große Bindungskräfte wirksam sind, außer bei den Ionen, die sich in der Kristallgrenzfläche befinden. Die Übergangsbindingen sind dadurch gekennzeichnet, daß zum Beispiel die Elektronenhülle eines großen Anions von einem kleinen Kation zu diesem teilweise herangezogen wird. Dadurch werden die Ionen deformiert. Es kommt zur Ausbildung von Dipolen, d. h., in einem Ion werden positive und negative Ladungsschwerpunkte getrennt.

Die Übergänge von der heteropolaren zur homöopolaren Bindung lassen sich schematisch darstellen (Abb. 14).

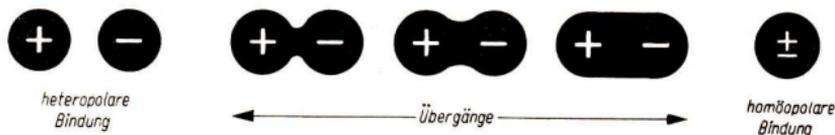


Abb. 14 Zwischen den heteropolaren und homöopolaren Bindungen gibt es Übergänge

Da die Ladungsschwerpunkte bei der heteropolaren Bindung voneinander getrennt sind, bezeichnet man diese Art der Bindung oft auch als polare Bindung, die homöopolare Bindung entsprechend als unpolare Bindung. Für homöopolare Bindungen, die Übergangscharakter zur heteropolaren Bindung zeigen, findet man auch den Begriff Atombindung mit partiellem Ionencharakter.

Die Vielzahl der Übergänge zeigt die Mannigfaltigkeit des Aufbaus der Materie und läßt die dialektische Einheit der Natur erkennen.

► Die Übergänge zwischen den Bindungsarten ist gekennzeichnet durch die Deformation der Elektronenhülle von Ionen bzw. Atomen. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Dipolen.

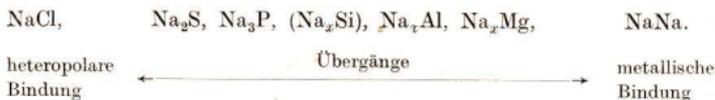
Typische Merkmale der heteropolaren und homöopolaren Bindung sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10 Gegenüberstellung der heteropolaren und homöopolaren Bindung

| heteropolare Bindung | homöopolare Bindung |
|---|---|
| Ionengitter enthält geladene Gitterbausteine | Atom- bzw. Molekülgitter enthält nur ungeladene Bausteine |
| Bindung beruht auf einseitiger Elektronenabgabe unter gegenseitiger Aufladung und elektrostatischer Anziehung | Bindung beruht auf gegenseitigem Elektronenaustausch |
| große elektrolytische Leitfähigkeit in wäßrigen Lösungen und Schmelzen | keine Leitfähigkeit, da keine Ionen vorhanden sind |
| Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, wie hoher Schmelzpunkt, große Härte usw. | unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften; niedriger Schmelzpunkt, geringe Härte |
| typische Vertreter: Metallsalze (Leiter II. Klasse) | typische Vertreter: Gase, Kohlenwasserstoffverbindungen (Nichtleiter) |

2. Übergänge zwischen heteropolarer Bindung und Metallbindung

Entsprechend den bisher dargestellten Formen der Übergänge zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung gibt es auch Übergänge zwischen heteropolarer und Metallbindung. Diese Übergänge sollen an Beispielen aus der 3. Periode des Periodensystems untersucht werden:



Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aus Tabelle 11 ersichtlich.

Tabelle 11 Eigenschaften einiger Verbindungen der 3. Periode

| Formel | Bezeichnung | Eigenschaften |
|----------------------|----------------------|--|
| NaCl | Natriumchlorid | farblose, glänzende Kristalle, leicht wasserlöslich, neutrales Salz, keine hygroskopischen Eigenschaften |
| Na ₂ S | Natriumsulfid | farblose, hygroskopische Kristalle, in reinem Zustand wasserlöslich, reagiert in wäßriger Lösung stark basisch |
| Na ₃ P | Trinatriumphosphid | Zersetzung unter Wassereinwirkung oder verdünnten Säuren zu Phosphorwasserstoff |
| (Na _x Si) | nicht bekannt | Silicide sind nur von Lithium bekannt (Li ₆ Si ₂), von den übrigen Alkalimetallen nicht. Sie stehen den intermetallischen Verbindungen sehr nahe, zeigen metallisches Aussehen und sind gegen Wasser und verdünnte Säuren beständig |
| Na _x Al | Legierungen | Legierungen, im flüssigen Zustand begrenzt mischbar, keine Verbindungsbildung der Metalle untereinander, jedoch sind intermetallische Verbindungen beispielsweise zwischen Alkalimetallen und Zinn oder Blei möglich |
| Na _x Mg | | |
| NaNa | metallisches Natrium | silberweißes Metall, oxydiert an der Luft, sehr reaktionsfähig |

- *Beschreiben Sie den Wandel der Eigenschaften von Natriumchlorid über die angeführten Beispiele für Übergangsbindungen zum metallischen Natrium? Welche der angeführten Stoffe rechnen zu den chemischen Verbindungen, zu den intermetallischen Verbindungen, zu den Legierungen und zu den reinen Metallen bzw. zu Übergängen zwischen diesen?*

Diese Übergangsverbindungen sind von großer Bedeutung für die Erklärung der verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und Metalllegierungen. Bei den Metallen sind Übergänge zwischen Gemengen und chemischen Verbindungen möglich.

- *Was verstehen Sie unter einem Gemenge und einer chemischen Verbindung?*

Die Übergänge sind derart vielgestaltig, daß sich eine besondere wissenschaftliche Disziplin, die Metallkunde oder Metallographie, der Untersuchung dieser Stoffe widmet. Unsere hochentwickelte metallurgische und metallverarbeitende Industrie, die Elektrotechnik und besonders die Entwicklung des Industriezweiges Halbleitertechnik bauen auf den Kenntnissen über die chemischen Zusammenhänge dieser Stoffe auf.

Die wichtigsten Formen der Übergänge bei den Metallen sind: **Legierungen**, **intermetallische Verbindungen** und **Mischkristalle**.

a) Legierungen

Legierungen sind gleichmäßig zusammengesetzte (homogene) Schmelzen von Metallen und deren Erstarrungsprodukte.

Die geschmolzenen Legierungen sind zum großen Teil Lösungen verschiedener Metalle ineinander. Es können aber auch geschmolzene Verbindungen enthalten sein.

- *Nennen Sie Legierungen, die in verschiedenen Industriezweigen zum Einsatz kommen!*

b) Intermetallische Verbindungen

Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Metallen untereinander nennt man **intermetallische Verbindungen**. Sie zeigen im Gegensatz zu den chemischen Verbindungen keine exakten stöchiometrischen Zusammensetzungen. Das Gesetz der konstanten Proportionen ist auf intermetallische Verbindungen nicht anwendbar.

- *Erklären Sie das Gesetz der konstanten Proportionen an Beispielen!*

Wie bei den chemischen Verbindungen weichen auch bei den intermetallischen Verbindungen die Eigenschaften von denen der einzelnen Bestandteile ab. Die Anordnung der Metallatome erfolgt nicht auf Grund der Wertigkeit, sondern nach räumlichen Anordnungsgesetzen. Dies geht auch aus Tabelle 12 hervor.

Tabelle 12 Mischbarkeit und Verbindungsbildung einiger Hauptgruppenelemente

| | K | Mg | Ca | Al |
|----|---|--|---|---|
| Na | flüssig: unbegrenzte fest: keine Mischbarkeit KNa_2 | flüssig: unbegrenzte fest: keine Mischbarkeit keine Verbindung | flüssig : begrenzte fest: keine Mischbarkeit keine Verbindung | flüssig: begrenzte fest: keine Mischbarkeit keine Verbindung |
| K | | flüssig: begrenzte fest: keine Mischbarkeit keine Verbindung | Zustands- diagramm nicht bekannt | flüssig: begrenzte fest: keine Mischbarkeit keine Verbindung |
| Mg | | | flüssig: unbegrenzte fest: keine Mischbarkeit $CaMg_2$ | flüssig : unbegrenzte fest: sehr geringe Mischbarkeit $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Al_3 |

Besonders zahlreich sind intermetallische Verbindungen zwischen Alkalimetallen und Blei (z. B.: $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$, Na_5Pb_2 , Na_2Pb , NaPb , NaPb_3).

e) Mischkristalle

Als **Mischkristalle** bezeichnet man solche Stoffe, in deren Gitter ohne Änderung der Struktur Atome oder Ionen eines anderen Stoffes eingebaut sind. Sowohl anorganische Salze als auch Metalle können Mischkristalle bilden.

Bei Mischkristallen treten die Eigenschaften der Bestandteile stärker hervor, als bei intermetallischen Verbindungen. Für metallische Mischkristalle gilt nicht das Gesetz für konstante und multiple Proportionen.

Die Arten der Bildung von Mischkristallen zeigt Abbildung 15.

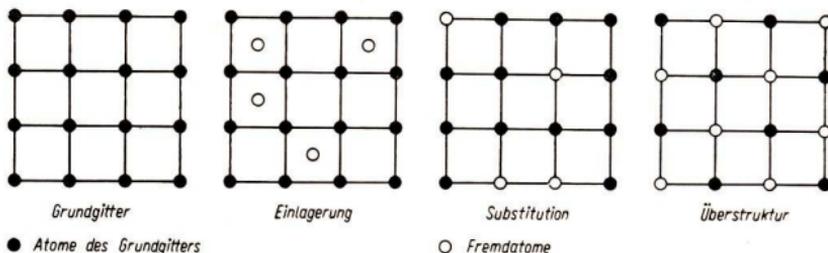


Abb. 15 Mischkristalle können auf verschiedene Arten gebildet werden

Überstrukturen sind Übergänge zwischen Mischkristallen und chemischen Verbindungen, da ihre Bestandteile in stöchiometrischem Verhältnis aufgebaut sind.

Die Erstarrung eines Metalls ist immer ein Kristallisationsvorgang. Da das Metall in seiner Gesamtheit erstarrt, können sich Kristalle nicht frei ausbilden, wie zum Beispiel bei der Kristallisation aus einer Salzlösung. Deshalb spricht man bei Metallen von **Kristalliten**.

Eine besondere Art von Kristalliten sind die **Einkristalle**, die in der Elektrotechnik und Halbleitertechnik eine immer größere Bedeutung gewinnen (z. B. Wolfram-Glühdrahte, Germanium- und Silicium-Einkristalle).

Sie bestehen aus einem einzigen Kristall, der durch sehr geringe Unterkühlung einer Metallschmelze entsteht. Dadurch geht der Kristallisationsvorgang von einem Punkt aus.

Einkristalle zeigen andere Eigenschaften als Kristallite. Bei hohen Temperaturen werden sie zum Beispiel nicht brüchig.

▶ Bei den Übergängen zwischen heteropolarer und Metallbindung gibt es Stoffe, die man als Legierungen, intermetallische Verbindungen und Mischkristalle bezeichnet. Diese Stoffe stehen zwischen den physikalischen Gemengen und chemischen Verbindungen. Sie haben eine große technische Bedeutung in der Metallindustrie, der Elektro- und der Halbleitertechnik.

Die Unterschiede zwischen Stoffen mit typisch heteropolarer Bindung und typischer Metallbindung sind in Tabelle 13 gegenübergestellt.

Tabelle 13 Gegenüberstellung der heteropolaren und metallischen Bindung

| heteropolare Bindung | Metallbindung |
|---|---|
| Ionengitter enthalten geladene Ionen | Metallgitter enthalten positiv geladene Gitterbausteine |
| Bindung beruht auf elektrostatischer Anziehung | Bindung beruht auf Elektronenabgabe (Elektronengas) und elektrostatischer Anziehung |
| große elektrolytische Leitfähigkeit in wäßrigen Lösungen und Schmelzen, geringe Leitfähigkeit in Kristallen | große elektrische und Wärmeleitfähigkeit in festen Stoffen (Kristalliten) und in Schmelzen |
| typische Vertreter: Metallsalze (Leiter II. Klasse) | typische Vertreter: Metalle der ersten bis dritten Hauptgruppe und Nebengruppenelemente (Leiter I. Klasse) |

3. Übergänge zwischen homöopolarer Bindung und Metallbindung

Die Übergänge zwischen diesen Bindungsarten beschäftigen uns bereits bei der Periodizität der physikalischen und chemischen Eigenschaften im Periodensystem. In der zweiten Periode gibt es Übergänge zwischen der Metallbindung (NaNa) und der homöopolaren Bindung (ClCl), die sich im Übergang der Elemente von Metallen zu Nichtmetallen äußern. Während Aluminium als amphoterer Element, Silizium bereits als ein Nichtmetall mit metallischen Eigenschaften und Phosphor als ein Nichtmetall angesehen werden muß, gibt es auch innerhalb der Metalle Na – Mg – Al und der Nichtmetalle P – S – Cl Abstufungen in den typischen Eigenschaften dieser Elemente.

NaNa, MgMg, AlAl, SiSi, PP, SS, ClCl.

metallische Bindung ← Übergänge → homöopolare Bindung

Die bisher besprochenen Bindungsarten und deren Übergänge haben nicht nur theoretisches Interesse. Die Kenntnisse dieses Gebietes der theoretischen Chemie gestatten viele Erscheinungen aus der chemischen Praxis und aus der Produktion anderer Industriezweige zu erklären.

Durch Anwendung der Bindungslehre auf bisher unbekannte Verbindungen können die Bindungsverhältnisse erklärt und Schlüsse auf das chemische Verhalten und die Eigenschaften der Stoffe gezogen werden.

Komplexverbindungen

Die Struktur einfach aufgebauter chemischer Verbindungen, wie Chlorwasserstoff, Ammoniak und Schwefeldioxid, läßt sich mit dem Begriff Wertigkeit eindeutig erklären. Die Bindungsverhältnisse sind durch die Bindungsarten der heteropolaren, homöopolaren oder metallischen Bindung bzw. deren Übergänge gekennzeichnet. Bei den Übergängen zwischen heteropolarer und metallischer Bindung (s. S. 29) erkannten wir schon, daß es auch noch andere Möglichkeiten der Bindung gibt. So erklärt sich die Bindung bei verschiedenen intermetallischen Verbindungen aus dem räumlichen Anordnungsbestreben der Atome. Diese Eigenschaft ist eine sehr häufige Erscheinung nicht nur bei intermetallischen Verbindungen, sondern auch bei bekannten chemischen Verbindungen, wie Schwefelsäure, Ammoniumchlorid und Natriumaluminat.

Eigentlich müßte der Stickstoff im Ammoniak auf Grund der Wertigkeit abgesättigt sein. Es besteht jedoch die Möglichkeit, Chlorwasserstoff anzulagern.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung dazu auf!

Beim Ammoniumchlorid liegt somit eine neue Möglichkeit der Verbindung vor, die man als **koordinative Bindung** oder **Komplexbindung** bezeichnet.

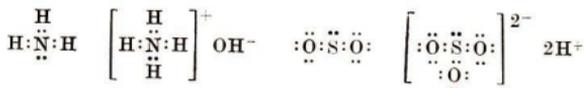
Die Bindungskräfte wirken hier zwischen den Molekülen. Demgegenüber treten bei den uns bisher bekannten Bindungsarten die Bindungskräfte innerhalb der Moleküle auf. In der Tabelle 14 sind Einzelmoleküle den Komplexverbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 14 Komplexverbindungen setzen sich aus Einzelmolekülen zusammen

| Einzelmoleküle | | Komplexverbindungen |
|-------------------|---------------------|---|
| NH ₃ | H ₂ O | NH ₄ OH |
| CuCl ₂ | 4NH ₃ | [Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂ |
| NaOH | Al(OH) ₃ | Na[Al(OH) ₄] |
| 4KCN | Fe(CN) ₂ | K ₄ [Fe(CN) ₆] |
| SO ₃ | H ₂ O | H ₂ SO ₄ |

- Welche Einzelmoleküle enthalten die Komplexverbindungen [Cu(NH₃)₄]SO₄ und Na₃[AlF₆]?

Besonders solche Verbindungen neigen zur koordinativen Bindung, die ein oder mehrere freie Elektronenpaare enthalten.



► Komplexverbindungen entstehen durch Anlagerung von Molekülen oder Ionen an Zentralatome oder -ionen. Die komplexen Gruppen zeigen charakteristische Reaktionen, die sich von den Reaktionen der Bestandteile unterscheiden.

1. Aufbau

Wie uns bekannt ist, bestehen Komplexverbindungen aus Komplexionen und Gegenionen. Ein Komplexion baut sich aus dem Zentralatom und den Liganden auf.

- Erläutern Sie die Begriffe Komplexion, Gegenion, Zentralatom und Ligand. Erklären Sie den Aufbau der Komplexverbindungen an einfachen Beispielen!

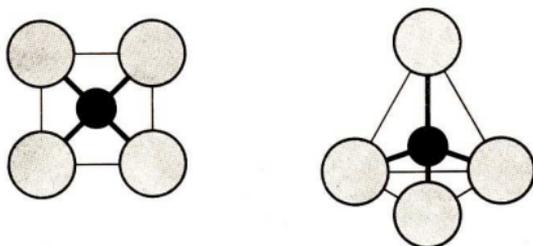


Abb. 16 Flächige und räumliche Anordnungsmöglichkeit der Liganden bei Komplexionen mit der Koordinationszahl 4

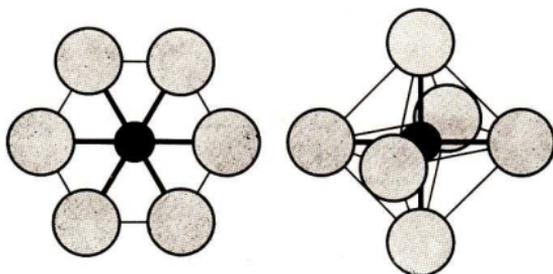


Abb. 17 Flächige und räumliche Anordnungsmöglichkeit der Liganden bei Komplexionen mit der Koordinationszahl 6

Tabelle 15 Ladungsverhältnisse bei einigen Komplexverbindungen

| Formel der Komplexverbindung | Komplexion | | | | | | Gegenion | | |
|---|-------------|---------|---------------------|---------------|---------|--------------------|----------|---------|--------------------|
| | Zentralatom | | | Liganden | | Summe der Ladungen | Sym-bol | An-zahl | Summe der Ladungen |
| | Sym-bol | La-dung | Koordi-nations-zahl | Sym-bole | La-dung | | | | |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ | Cu | 2+ | 4 | NH_3 | ± 0 | 2+ | Cl | 2 | 2- |
| $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ | N | 3- | 4 | H | 4+ | 1+ | Cl | 1 | 1- |
| $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ | P | 5+ | 4 | O | 8- | 3- | H | 3 | 3+ |
| $\text{K}[\text{MnO}_4]$ | Mn | 7+ | 4 | O | 8- | 1- | K | 1 | 1+ |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Fe | 3+ | 6 | CN | 1- | 3- | K | 3 | 3+ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | Co | 3+ | 6 | NH_3 | ± 0 | 3+ | Cl | 3 | 3- |

Sowohl Metall-Ionen als auch Nichtmetall-Ionen können als Zentralatom bzw. -ion in Komplexverbindungen auftreten. Hauptsächlich ist die Zahl der Liganden, die das Zentralatom umgeben, vier und sechs, selten zwei, drei und acht. Diese Zahl bezeichnet man als **Koordinationszahl**. Aus den verschiedenen Koordinationszahlen der Zentralatome ergeben sich verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Liganden bei Komplexionen (Abb. 16 und 17). Aus der Tabelle 15 ist die Verteilung der Ladungen bei einigen Komplexverbindungen ersichtlich.

- Erklären Sie die Ladungsverhältnisse in folgenden Komplexverbindungen: H_2CO_3 , $K_4[Fe(CN)_6]$, $KClO_4$, $[Cu(NH_4)_2]Cl_3$.

2. Nomenklatur

Bei der Vielzahl der Komplexverbindungen ist eine exakte Nomenklatur dieser Stoffe unerlässlich.

Für die Bezeichnung ist die Ladung des Komplexions entscheidend. Vergleichen wir die Summe der Ladungen der Komplexionen in der Tabelle 15, dann stellen wir fest, daß Komplexionen negative oder positive Ladung besitzen können. Entsprechend unterscheidet man **komplexe Anionen** $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und **komplexe Kationen** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

► Bei der Bezeichnung von Komplexverbindungen wird immer das Kation zuerst benannt, dann folgt der Name des Anions.

Berücksichtigt man diese Regel, so wird bei Komplexverbindungen mit komplexem Anion wie $K_4[Fe(CN)_6]$ zuerst das Gegenion K^+ und dann das Komplexion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bezeichnet. Demgegenüber ergibt sich bei Komplexverbindungen mit komplexen Kationen wie $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ die umgekehrte Reihenfolge, d. h., zuerst wird das Komplexion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, dann das Gegenion Cl^- benannt.

Bei der Bezeichnung der Komplexionen setzt sich der Name ebenfalls in einer genau festgelegten Reihenfolge zusammen. Zuerst wird die Anzahl der Liganden in griechischen Zahlwörtern genannt, dann folgt der Name des Liganden und zuletzt die Bezeichnung des Zentralatoms, wobei die Wertigkeit durch römische Ziffern in runden Klammern angegeben wird. Dabei werden folgende Zahlwörter verwendet:

| | | |
|-----------|-----------|--------------|
| mono - 1 | penta - 5 | nona - 9 |
| di - 2 | hexa - 6 | deka - 10 |
| tri - 3 | hepta - 7 | duodeka - 12 |
| tetra - 4 | okta - 8 | |

Damit man Liganden und Zentralatom unterscheiden kann, wird den Liganden die Endung „o“ angehängt. Liganden können sein:

| | | |
|--------------------|------------------|-------------------------|
| Cl^- - chloro | OH^- - hydroxo | SO_4^{2-} - sulfato |
| CN^- - cyano | H_2O - aquo | F^- - fluoro |
| NO_2^- - nitrito | NH_3 - ammin | CO_3^{2-} - carbonato |

Das Zentralatom wird bei Verbindungen mit komplexem Kation und komplexem Anion unterschiedlich bezeichnet. Bei komplexen Anionen erhält das Zentralatom die Endung „at“, wogegen das Zentralatom im komplexen Kation keine Endung erhält.

Nach diesen Richtlinien werden die Komplexverbindungen wie folgt bezeichnet:

| | | Komplexion | | | |
|--|------------|---------------------|--------------------------------------|---|---|
| Komplexverbindung mit komplexem Anion: | Gegenion – | Anzahl der Liganden | Name des Liganden mit der Endung „o“ | Name des Zentralatoms mit der Endung „at“ | Wertigkeit des Zentralatoms in Klammern |
| $K_4[Fe(CN)_6]$: | Kalium – | hexa – | cyano – | ferrat – | (II) |
| Kalium-hexacyanoferrat(II) | | | | | |

| | | Komplexion | | | | |
|---|--------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------|---|----------|
| Komplexverbindung mit komplexem Kation: | | Anzahl der Liganden | Name des Liganden mit der Endung „o“ | Name des Zentralatoms | Wertigkeit des Zentralatoms in Klammern | Gegenion |
| $[Co(NH_3)_6]Cl_3$: | Hexa – | ammin ¹ – | chrom – | (III) | – | chlorid |
| Hexamminchrom(III)-chlorid | | | | | | |

- Bezeichnen Sie folgende Komplexverbindungen: $K_2[Ni(CN)_3]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ und $K_3[Co(NO_2)_6]$!
 Notieren Sie die Formeln von folgenden Verbindungen: Trinitrium-pentacyanoamminferrat(II), Diaquotetramminkobalt(III)-nitrat und Tetramminkupfer(II)-hydroxid!

3. Arten

Auf Grund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in Komplexionen und den daraus resultierenden unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften unterteilt man die Komplexverbindungen in Anlagerungs- und Durchdringungskomplexe. Diese beiden Arten stellen ideale Grenzfälle dar, zwischen denen es Übergänge gibt. Nicht alle Komplexverbindungen lassen sich eindeutig den typischen Arten zuordnen.

a) Anlagerungskomplexe

Anlagerungskomplexe entstehen dann, wenn Ionen oder Dipolmoleküle an ein Zentralion angelagert werden. Demzufolge unterscheidet man zwischen Ionen-Ionen-Komplexen und Ionen-Dipol-Komplexen.

¹ Der Name für Ammoniak als Ligand bildet eine Ausnahme von dieser Regel.

Ein Beispiel für einen **Ionen-Ionen-Komplex** ist $[\text{AlF}_6]^{3-}$, das in der Verbindung von $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ eine große technische Bedeutung bei der Aluminiumelektrolyse hat.

- *Bezeichnen Sie die Komplexverbindung $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$!
Nennen Sie weitere Beispiele für Ionen-Ionen-Komplexe!*

Beispiele für Ionen-Dipol-Komplexe sind $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

- *Bezeichnen Sie diese Komplexionen!
Nennen Sie weitere Beispiele für Ionen-Dipol-Komplexe!*

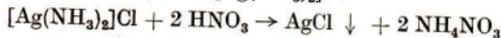
Die Bindungsverhältnisse der Anlagerungskomplexe beruhen auf elektrostatischen Anziehungskräften entsprechend dem COULOMBSchen Gesetz (s. S. 16). Es erfolgt eine ähnliche Bindung wie bei den heteropolaren Verbindungen.

Aus dieser Tatsache lassen sich wesentliche chemische und physikalische Eigenschaften ableiten. In wäßriger Lösung zerfallen zum Beispiel diese Komplexionen verhältnismäßig leicht in ihre Bestandteile und zeigen somit bei chemischen Reaktionen deren Eigenschaften.

Die geringe Beständigkeit von Anlagerungskomplexen zeigt Versuch 4.

4  Eine verdünnte Natriumchloridlösung wird im Reagenzglas tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt, bis sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid bildet. Darauf wird tropfenweise verdünntes Ammoniakwasser zugegeben, bis sich der Niederschlag wieder löst. Wird jedoch verdünnte Salpetersäure wieder hinzugefügt, dann entsteht der Niederschlag von neuem.

Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



An den Reaktionen ist zu ersehen, daß Ammoniakwasser in der Lage ist, das ausgefällte Silberchlorid unter Komplexbildung aufzulösen. Die meisten Komplexverbindungen sind wasserlöslich. Das Komplexion ist aber nicht so stabil. So kann das komplex gebundene Ammoniak mit einer Säure zu einem Salz reagieren. Dadurch fällt das Silberchlorid wieder aus.

b) Durchdringungskomplexe

Zum Unterschied zu den Anlagerungskomplexen haben die **Durchdringungskomplexe** andere Eigenschaften, die Komplexionen sind wesentlich stabiler.

5  Einige Kristalle Kaliumhexacyanoferrat(II) werden in einem Reagenzglas in etwas destilliertem Wasser aufgelöst. Einen Teil der Lösung prüft man mit verdünnter

Natronlauge auf Eisen(II)-Ionen. Bei Anwesenheit dieser Ionen entsteht ein weißer bis grünlicher Niederschlag von Eisen(II)-hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Der andere Teil wird in einem Reagenzglas tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt. Sind Cyanid-Ionen in der Lösung vorhanden, entsteht ein weißer Niederschlag von Silbercyanid AgCN .

Die Tatsache, daß weder Eisen-Ionen noch Cyanid-Ionen nachgewiesen werden können, beweist, daß das Komplexion sehr stabil ist und keine Reaktionen der Bestandteile erfolgen.

Das Verhalten der Durchdringungskomplexe, das am Beispiel des Kaliumhexacyanoferrat(II) gezeigt wurde, deutet darauf hin, daß andere Bindungsverhältnisse im Komplexion vorliegen müssen als bei den Anlagerungskomplexen. Die Bindungsverhältnisse der Durchdringungskomplexe sind der homöopolaren Bindung ähnlich. Bei den Durchdringungskomplexen treten Liganden auf, die bei abgeschlossener Achterschale freie (einsame) Elektronenpaare besitzen. Ein Beispiel dafür ist das Cyanid-Ion.



- Nennen Sie weitere Liganden, bei denen freie Elektronenpaare auftreten!

Mit Hilfe der freien Elektronenpaare der Liganden wird nun um das Zentralatom eine neue Elektronenschale ausgebildet. Durchdringungskomplexe sind besonders stabil, wenn die Elektronenzahl des nächsthöheren Edelgases erreicht wird. Dies soll am Beispiel eines typischen Durchdringungskomplexes, des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Abb. 18), gezeigt werden:

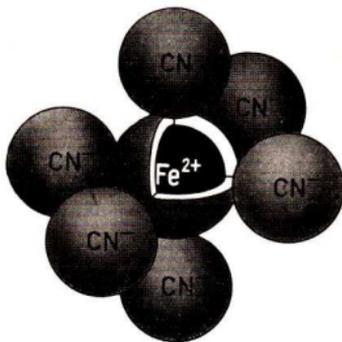


Abb. 18 Das Eisen(II)-Ion erreicht im Hexacyanoferrat(II)-Komplex die Edelgaskonfiguration des Kryptons

| | |
|---|------------------|
| Das Zentralatom Eisen hat die Ordnungszahl 26 und damit 26 Elektronen. | 26 |
| Da im Komplexion Eisen zweiwertig ist, besitzt das Eisen 2 Elektronen weniger, also 24. | $26 - 2 = 24$ |
| Das Komplexion hat 6 Liganden $(\text{CN})^-$, die je zwei freie Elektronen besitzen. Die Liganden geben also 12 Elektronen zur Komplexbildung frei. | $6 \cdot 2 = 12$ |
| Addiert man die Elektronen des Zentralatoms und die freien Elektronen der Liganden, so erhält man 36 Elektronen. | $24 + 12 = 36$ |

Damit ist die Edelgaskonfiguration des Kryptons erreicht; der Komplex ist besonders stabil.

Dagegen ist der Hexacyanoferrat(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nicht so stabil, da er nur $26 - 3 = 23$; $23 + 12 = 35$ Elektronen hat.

► **Durchdringungskomplexe, die die Edelgaskonfiguration erreichen, sind besonders stabil.**

- Berechnen Sie die Elektronenkonfiguration der Komplexionen $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$!
Stellen Sie fest, ob die Komplexionen Edelgaskonfiguration erreichen!

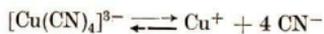
e) Übergänge zwischen Anlagerungs- und Durchdringungskomplexen

Bei den Arten der chemischen Bindung hatten wir eine Vielzahl von Übergangsverbindungen kennengelernt. Auch bei den Komplexverbindungen gibt es Übergänge zwischen typischen Anlagerungskomplexen und typischen Durchdringungskomplexen.

Die Versuche 4 und 5 haben gezeigt, daß die Einordnung der Komplexverbindungen zu Anlagerungs- bzw. Durchdringungskomplexen von der Stabilität der Komplexionen abhängt. Die Stabilität der Komplexionen ist wiederum von den Eigenschaften des Zentralatoms bzw. der Liganden abhängig. Je nach der Art des Komplexions sind die Elektronen dem Zentralatom bzw. den Liganden genähert. Die Annäherung an das Zentralatom erfolgt um so stärker, je größer dessen Anziehungskraft und die Deformierbarkeit der Liganden sind.

- Von welchen Größen ist die Anziehungskraft der Zentralatome abhängig?
Nennen Sie Beispiele für die unterschiedliche Anziehungskraft der Ionen!

Aus der unterschiedlichen Annäherung der Elektronen ist ersichtlich, daß ähnliche Übergänge wie zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung möglich sind. Die Stabilität der Komplexionen kommt in dem mehr oder weniger großen Bestreben, durch Dissoziation zu zerfallen, zum Ausdruck. Folgende Komplexionen zeigen unterschiedliches Dissoziationsbestreben:

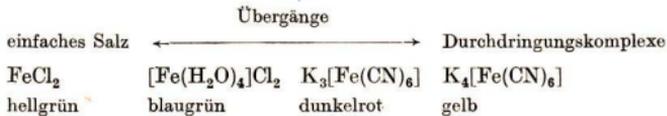


Der Tetraeyanokupfer(I)-Komplex ist beständiger als der Tetramminkupfer(II)-Komplex. Der erste gehört zu den Durchdringungskomplexen, während man den zweiten zu den Anlagerungskomplexen rechnet. Die Dissoziation des Komplexions ist bei jedem Komplex verschieden. Damit wird es möglich, die Komplexverbindungen einzuordnen und die Übergänge zu bestimmen.

Auch bei der Überprüfung der Elektronenkonfiguration dieser beiden Komplexionen zeigen sich Unterschiede.

- Welcher Komplex erreicht Edelgaskonfiguration?

Komplexverbindungen sind meist farbig. Diese Eigenschaft ist vom Zentralatom und den Liganden abhängig und wird von den Bindungsverhältnissen bestimmt. Besonders die Übergänge zwischen einfachen Salzen zu den Anlagerungs- und den Durchdringungskomplexen zeigen eine Farbvertiefung.



Charakteristische Merkmale von Anlagerungs- und Durchdringungskomplexen sind in Tabelle 16 gegenübertgestellt.

Tabelle 16 Merkmale der Anlagerungs- und Durchdringungskomplexe

| Anlagerungskomplexe | Durchdringungskomplexe |
|--|---|
| Bindung beruht auf elektrostatischer Anziehung, verursacht durch Ionen oder Deformation der Dipolmoleküle; sie ist bei Ionen-Ionen-Komplexen der heteropolaren Bindung ähnlich | Bindung beruht auf Elektronenaustausch zwischen den Liganden und dem Zentralatom und dem Bestreben, Edelgaskonfiguration zu erreichen; sie ist der homöopolaren Bindung ähnlich |
| Bestandteile des Komplexions reagieren verhältnismäßig leicht unabhängig voneinander; die Komplexionen sind weniger stabil | Bestandteile des Komplexions reagieren als einheitliches Ganzes; die Komplexionen sind sehr stabil |
| typische Vertreter: Aquokomplexe, Amminkomplexe | typische Vertreter: Cyanokomplexe, Sauerstoffsäuren |

Es gibt einige Amminkomplexe, wie beispielsweise $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, die auf Grund der erreichten Edelgaskonfiguration das Verhalten der Durchdringungskomplexe zeigen.

- *Überprüfen Sie, ob dieser Amminkomplex Edelgaskonfiguration erreicht!*

4. Bedeutung

In der chemischen Industrie werden Komplexverbindungen häufig als Katalysatoren bei Oxydationsprozessen angewendet. Metall- und Fotoindustrie sowie andere Industriezweige sind bei wichtigen Produktionsverfahren auf Komplexverbindungen angewiesen. So wird bei der Schmelzflußelektrolyse von Aluminium durch Zusatz von Natriumhexafluoroaluminat $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Kryolith) der Schmelzpunkt von Aluminium herabgesetzt. Komplexverbindungen verwendet man auch bei der Feinreinigung in der Ammoniaksynthese.

- *Was verstehen Sie unter Feinreinigung des Synthesegases bei der Ammoniaksynthese?*

Die Reste Kohlenmonoxid werden mit Hilfe von ammoniakalischen Kupfer(I)-salzlösungen, wie Triamminkupfer(I)-chloridlösung, beseitigt. Der Reinigungsvorgang ist notwendig, da Kohlenmonoxid ein Kontaktgift ist. Es wird in der Kupferverbindung zu der Komplexverbindung $[\text{Cu}(\text{CO})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ gebunden. Bei der Herstellung von Kupferkunstseide wird Tetramminkupfer(II)-hydroxid $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{OH})_2]$ (Schweizers Reagens) als Dispersionsmittel für Cellulose verwendet. Damit ist es möglich, eine Spinnlösung herzustellen. Durch Schwefelsäure und saure Salze neutralisiert man das Fällbad und zerstört dabei den Komplex wieder.

Komplexionen des Chroms wie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ werden in der Gerberei verwendet und ersetzen organische Gerbstoffe, wie zum Beispiel Tannin. Auch zur Herstellung von Farbstoffküpen in der Färberei verwendet man Komplexverbindungen des Chroms, Kupfers, Aluminiums und anderer Metalle.

In der Metallindustrie haben Cyanokomplexe Bedeutung, da sie beispielsweise eine gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Zinn ermöglichen (Vermessungsgang).

Beim Fixiervorgang in der Fotografie löst Natriumthiosulfat unbelichtetes Silberchlorid oder Silberbromid unter Komplexbildung aus der fotografischen Schicht heraus. Dadurch wird eine nachträgliche Schwärzung des Fotomaterials vermieden.

Komplexverbindungen wie Hämoglobin, Chlorophyll und Vitamin B 12 sind für biochemische Prozesse im lebenden Organismus lebensnotwendig.

- *Erläutern Sie die Aufgabe dieser Stoffe im lebenden Organismus!*

Eine mannigfaltige Anwendung von Komplexverbindungen erfolgt in der analytischen Chemie, wie zum Beispiel die Nachweisreaktion von Monosacchariden mit Fehlingscher Lösung.

In letzter Zeit nehmen auch Verbindungen immer mehr an Bedeutung zu, die man als **Komplexe** bezeichnet. Das sind organische komplexbildende Stoffe, mit denen besonders hochempfindliche gewichtsanalytische und kolorimetrische Bestimmungen durchgeführt werden. Komplexe sind meist farblose Komplexe. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Komplexverbindungen dissoziieren sie auch nicht in Verbindung mit Metall-Ionen.

5. Doppelsalze

Doppelsalze bestehen aus mehreren Kationen und Anionen. Sie kommen häufig in der Natur als Mineralien vor (Tab. 17).

Tabelle 17 Einige Doppelsalze

| Formel | Wissenschaftliche Bezeichnung | Trivialname |
|--|---------------------------------|-------------|
| $\text{K Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ | Kaliumaluminiumsulfat-12-Wasser | Kaliumalaun |
| $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | Calciummagnesiumcarbonat | Dolomit |
| $\text{K MgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | Kaliummagnesiumchlorid-6-Wasser | Carnallit |

- *Nennen Sie Verwendungsmöglichkeiten dieser Doppelsalze!*

Im Gegensatz zu den Komplexverbindungen dissoziieren die Doppelsalze in wäßriger Lösung vollständig in ihre Bestandteile. Die Bestandteile geben die gleichen Reaktionen wie die Einzel-Ionen.

6



In zwei Reagenzgläsern wird eine verdünnte Kaliumalaunlösung tropfenweise mit Ammoniakwasser bzw. Bariumchloridlösung versetzt.

Was können Sie in den zwei Reagenzgläsern feststellen?

Zum Nachweis der Kalium-Ionen wird ein Tropfen Kaliumalaunlösung auf einen Objektträger gebracht und dazu ein Tropfen Perchlorsäure gegeben. Es entstehen charakteristische weiße Kristalle, die mit der Lupe erkannt werden können.

- *Stellen Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen auf!*

Der Versuch zeigt, daß alle Ionen einzeln nachgewiesen werden können. Das Alaun ist demnach nur eine Addition der am Aufbau befindlichen zwei Salze.

Doppelsalze können ihrem Aufbau nach nichtmetallische Mischkristalle sein (s. S. 32). Sie weisen in ihrem Gitteraufbau Gemische von Kationen verschiedener Metalle nach einem stöchiometrischen Verhältnis auf. Auch bei den Doppelsalzen sind Übergänge zu den Komplexverbindungen möglich.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie an Beispielen, warum sich mit Hilfe des Periodensystems, des Atombaus und der chemischen Bindungslehre Schlußfolgerungen auf die Bindungsverhältnisse in den chemischen Elementen und Verbindungen ableiten lassen!
2. Begründen Sie, warum Edelgase atomar vorkommen!
3. Wodurch kommt eine Deformation von Ionen bzw. Atomen zustande?
4. Welche Unterschiede bestehen zwischen einem Atomgitter, einem Ionengitter und einem Metallgitter?
5. Erläutern Sie mit Hilfe der chemischen Bindungslehre die Unterschiede zwischen Leitern I. Klasse, Leitern II. Klasse und Nichtleitern des elektrischen Stromes!
6. Warum sind Metalle gute elektrische Leiter?
7. Welche Übergänge gibt es zwischen metallischer und heteropolarer Bindung?
8. Erklären Sie die Unterschiede zwischen Mischkristallen und intermetallischen Verbindungen!
9. Welches sind die typischen Eigenschaften von Metallegierungen?
10. Kennzeichnen Sie die Arten der Mischkristalle!
11. Welcher Unterschied besteht zwischen Kristallen und Kristalliten?
12. Welche Bedeutung haben Einkristalle in der Halbleitertechnik?
13. Erläutern Sie den Aufbau eines Komplexions!

14. Erklären Sie die Ladungsverhältnisse in den Komplexverbindungen $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$!
15. Welche Regeln sind bei der Nomenklatur der Komplexverbindungen zu beachten?
16. Unterscheiden Sie Anlagerungskomplexe und Durchdringungskomplexe!
17. Prüfen Sie, ob Kaliumtetracyanozinkat(II) Edelgaskonfiguration erreicht!
18. Begründen Sie, warum das Eisen(II)-Ion verschiedene stabile Komplexionen bilden kann! Nennen Sie Beispiele dafür!
19. Welche Bedeutung hat die Dissoziation für die Beständigkeit eines Komplexes?
20. Erläutern Sie die Bedeutung der Komplexverbindungen an wichtigen technischen Prozessen der chemischen Industrie!
21. Was sind Komplexe?
22. Wodurch unterscheiden sich Doppelsalze von Komplexverbindungen?
23. Stellen Sie in einer Tabelle wichtige Merkmale von Doppelsalzen, Anlagerungs- und Durchdringungskomplexen entsprechend der Tabelle 16 gegenüber! Vergleichen Sie wesentliche Merkmale miteinander! Welche Schlußfolgerungen lassen sich ziehen?

Konzentrationsmaße

Es werden im wesentlichen vier **Konzentrationsmaße** unterschieden: **Masseprozent**, **Volumenprozent**, **Molarität** und **Normalität**.

1. Masseprozent

Diese Konzentrationsangabe wird sehr häufig verwendet. Man spricht beispielsweise von einer 40% igen Natriumchloridlösung und meint damit, daß in 100 g Natriumchloridlösung 40 g 100% iges Natriumchlorid enthalten sind.

- *Wieviel Gramm Lösungsmittel (Wasser) enthält die Lösung?*

Die Masseprozent geben also an, wieviel Gramm gelöster Stoff sich in 100 g Lösung befinden.

Deshalb gilt:

$$\blacktriangleright \text{Masseprozent (Masse- \% oder \%)} = \frac{\text{gelöster Stoff in g}}{\text{Lösung in g}} \cdot 100 \%$$

Beispiel: Wieviel Gramm wasserfreies Natriumhydroxid sind in 300 ml Wasser zu lösen, um eine 20% ige Natronlauge herzustellen?

100 g 20% ige Natronlauge enthalten 20 g 100% iges Natriumhydroxid und 80 g Wasser.

Also sind: in 80 g Wasser 20 g 100% iges Natriumhydroxid zu lösen,
in 300 g Wasser sind x 100% iges Natriumhydroxid zu lösen.

$$80 \text{ g} : 300 \text{ g} = 20 \text{ g} : x$$

$$x = \frac{300 \text{ g} \cdot 20 \text{ g}}{80 \text{ g}}$$

$$x = 75 \text{ g}$$

Zur Herstellung einer 20%igen Natronlauge sind 75 g 100%iges Natriumhydroxid in 300 ml Wasser zu lösen.

Beispiel: Wieviel Gramm Kaliumcarbonat, das 24% Wasser enthält, muß man in 100 g Wasser lösen, damit die Lösung 8%ig wird?

100 g Lösung enthalten 8 g 100%iges Kaliumcarbonat und 92 g Wasser.

Wieviel Gramm 76%iges Kaliumcarbonat sind anstelle von 8 g 100%igem Kaliumcarbonat zu verwenden?

- Überlegen Sie, ob mehr oder weniger als 8 g Kaliumcarbonat zu lösen sind!

$$\left| \begin{array}{l} 8 \text{ g Kaliumcarbonat} \hat{=} 100\% \uparrow \\ x \text{ Kaliumcarbonat} \hat{=} 76\% \end{array} \right|$$

- Begründen Sie die Pfeilrichtung und die Aufstellung der Proportion!

$$8 \text{ g} : x = 76\% : 100\%$$

$$x = \frac{8 \text{ g} \cdot 100\%}{76\%}$$

$$x = 10,5 \text{ g } 76\% \text{iges Kaliumcarbonat}$$

Welche Zusammensetzung weist eine 8%ige Lösung auf, die mit 76%igem Kaliumcarbonat hergestellt wird?

In 89,5 g Wasser sind 10,5 g 76%iges Kaliumcarbonat zu lösen,
in 100 g Wasser sind x 76%iges Kaliumcarbonat zu lösen.

$$89,5 \text{ g} : 100 \text{ g} = 10,5 \text{ g} : x$$

$$x = \frac{100 \text{ g} \cdot 10,5 \text{ g}}{89,5 \text{ g}}$$

$$x = 11,7 \text{ g}$$

In 100 g Wasser sind 11,7 g 76%iges Kaliumcarbonat zu lösen, damit die Lösung 8%ig wird.

Eine Lösung mit einem bestimmten Prozentgehalt läßt sich u. a. durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung oder durch Mischen zweier Lösungen mit verschiedener Konzentration herstellen. Das Mischungsverhältnis berechnet man mit Hilfe des **Mischungskreuzes**.

Diese Berechnung soll an folgendem Beispiel erläutert werden (Tab. 18).

Beispiel: Es soll eine 30%ige Natronlauge durch Mischen einer 40%igen mit einer 20%igen Natronlauge hergestellt werden.

Wie lautet das Mischungsverhältnis?

Tabelle 18 Teiloperationen beim Rechnen mit Hilfe des Mischungskreuzes

| Teiloperation | Beispiel |
|---|---|
| 1. Die Konzentrationen der zu mischenden Lösungen werden untereinander geschrieben | 40% 30% |
| 2. Zwischen beide, aber rechts herausgerückt, notiert man die Konzentration der herzustellenden Lösung | 40% 20% 30% |
| 3. Die Prozentzahl der herzustellenden Lösung wird von jeder Prozentzahl der beiden Ausgangslösungen subtrahiert. Die Differenzen werden über Kreuz gebildet und auf der rechten Seite niedergeschrieben. Sie geben die zu mischenden Masseile an | $ \begin{array}{r} 40\% \quad \left. \begin{array}{l} 30 - 20 = 10 \\ 30 - 20 = 20 \end{array} \right\} 20\% \\ 30\% \end{array} $ |
| 4. Aus den beiden Differenzen wird durch Division nach eventueller Vereinfachung (Kürzen) das Mischungsverhältnis angegeben | Das Mischungsverhältnis lautet 10 : 20 – gekürzt 1 : 2 |

Es sind also 2 Masseile 30%ige Natronlauge mit 1 Masseil 40%iger Natronlauge zu mischen.

Abbildung 19 zeigt eine allgemeine Darstellung des Mischungskreuzes.

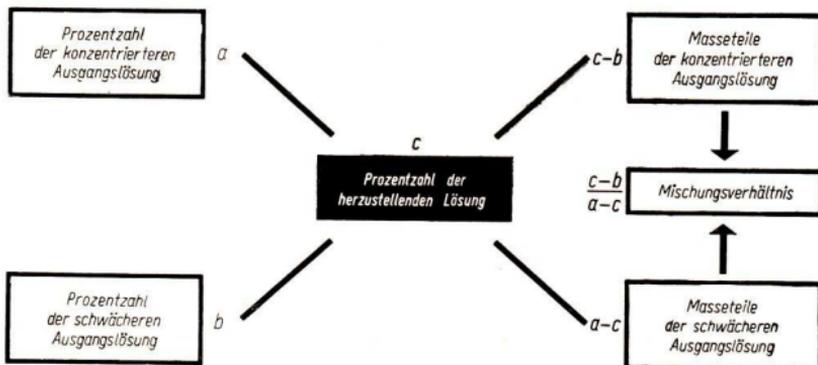


Abb. 19 Mischungskreuz

- In welchem Verhältnis ist eine 46%ige Lauge mit einer 22%igen Lauge zu mischen, damit man eine 30%ige Lauge erhält?
 Wieviel Kilogramm einer 10%igen Schwefelsäure muß man 1,6 t einer 90%igen Schwefelsäure zusetzen, um eine 80%ige Schwefelsäure zu erhalten?
 Wieviel Wasser wird gebraucht, wenn
 a) 500 g einer 20%igen Lösung auf eine 5%ige und
 b) 60 g einer 75%igen Salpetersäure auf eine 15%ige verdünnt werden sollen?

Neben dem Mischungskreuz wendet man noch die **Mischungsgleichung** an, mit deren Hilfe sich sämtliche Aufgaben des Mischungsrechnens lösen lassen. Sie soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

Wie hoch ist die Konzentration einer Säure, die durch Mischen von 300 g einer 60%igen Säure und 200 g einer 20%igen hergestellt wurde?

Die Gesamtmenge der gelösten Substanz ergibt sich aus dem Gehalt der einzelnen Säuren, der sich folgendermaßen ermitteln läßt:

$$g \text{ gelöster Stoff} = \frac{\text{Masse der Lösung in g} \cdot \text{Prozentsatz}}{100\%}$$

In dem genannten Beispiel werden auf diese Weise folgende Werte ermittelt:

$$\frac{300 \text{ g} \cdot 60\%}{100\%} + \frac{200 \text{ g} \cdot 20\%}{100\%} = \frac{(300 \text{ g} + 200 \text{ g}) \cdot x}{100\%}$$

Man multipliziert die gesamte Gleichung mit 100%:

$$300 \text{ g} \cdot 60\% + 200 \text{ g} \cdot 20\% = (300 \text{ g} + 200 \text{ g}) \cdot x$$

- Berechnen Sie die Konzentration der unbekanntenen Säure!

Für die Zahlen werden allgemeine Buchstaben eingesetzt und man erhält die Mischungsgleichung, indem statt für den Prozentsatz der Endkonzentration x P_E eingeführt wird.

$$m_1 \cdot p_1 + m_2 \cdot p_2 = (m_1 + m_2) \cdot p_E$$

Darin bedeuten:

m_1 = Masse der Lösung I, p_1 = Prozentsatz der Lösung I,
 m_2 = Masse der Lösung II, p_2 = Prozentsatz der Lösung II,
 p_E = Endkonzentration.

- Zu 120 kg einer 38%igen Natronlauge werden 60 l Wasser zugegeben. Wieviel prozentig ist die neue Lösung?
 10,5 t einer 12%igen Lauge werden 6,4 t Wasser entzogen. Wieviel prozentig ist die Lauge?
 400 g einer 15%igen Natriumchloridlösung werden 25 g reines Natriumchlorid zugesetzt. Wieviel Prozent Natriumchlorid enthält die Lösung?

2. Volumenprozent

Man gibt die Konzentration von Gasen in Gasgemischen und von alkoholischen Lösungen meist in Volumenprozent an.

Unter **Volumenprozent** versteht man die Anzahl Volumeneinheiten eines Stoffes, die in 100 Volumeneinheiten eines Gemisches (Lösung) enthalten sind.

► $\text{Volumenprozent (Vol.-\%)} = \frac{\text{ml gelöster Stoff}}{\text{ml Lösung}} \cdot 100\%$

Beispielsweise enthält ein 35 Vol.-%iges Äthanol-Wasser-Gemisch in 100 ml Lösung 35 ml 100%iges Äthanol.

- Drücken Sie folgende Angaben in Volumenprozent aus:
140 ml Äthanol-Wasser-Gemisch enthalten 40 ml reines Äthanol; 50 ml eines Gasgemisches enthalten 10 ml Kohlendioxyd, 20 ml Wasserstoff, das Restvolumen bezieht sich auf Sauerstoff!
Welcher Unterschied besteht zwischen Masse- und Volumenprozent?

3. Molarität

Unter der **Molarität m** versteht man die Anzahl der Mole eines Stoffes, die in einem Liter Lösung enthalten sind. Zum Unterschied zu Masseprozenten wird hier die Masse des gelösten Stoffes mit dem Volumen der Lösung in das Verhältnis gesetzt.

► **Molarität m = $\frac{\text{Anzahl der Mole des gelösten Stoffes}}{\text{1 Liter Lösung}}$**

- Was verstehen Sie unter einem Mol?
Erläutern Sie den Begriff Grammatom!

Eine 1-molare (1 m) Schwefelsäure enthält demnach in einem Liter Lösung 1 Mol Schwefelsäure gelöst, eine 0,1-molare (0,1 m) Natronlauge 0,1 Mol Natriumhydroxid gelöst, d. h. 4,0 g Natriumhydroxid in einem Liter.

Für die Berechnung der Anzahl der Mole eines Stoffes gilt:

► **Anzahl der Mole = $\frac{\text{Masse des Stoffes in g}}{\text{Molekulargewicht}}$**

- Wieviel Mol sind: 98 g H_2SO_4 , 120 g NaOH, 10,6 g Na_2CO_3 ?
Geben Sie den Gehalt an gelöster Substanz in folgenden Lösungen an:
1 l 2 m HCl, 1 l 3 m HNO_3 , 1 l 0,1 m NaOH und 1 l 0,5 m Na_2CO_3 !

Beispiel: 20 ml Natronlauge enthalten 0,25 g reines Natriumhydroxid. Geben Sie die Konzentration der Natronlauge in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ an!

20 ml Lösung enthalten 0,25 g 100%iges Natriumhydroxid
1000 ml Lösung enthalten x 100%iges Natriumhydroxid

$$x = \frac{1000 \text{ ml} \cdot 0,25 \text{ g}}{20 \text{ ml}}$$

x = 12,5 g 100%iges Natriumhydroxid

1 Mol NaOH $\hat{=}$ 40 g NaOH

x NaOH $\hat{=}$ 12,5 g NaOH

$$x = \frac{12,5 \text{ g} \cdot 1 \text{ Mol}}{40 \text{ g}}$$

x = 0,31 Mol

Die Lösung enthält 0,31 Mol Natriumhydroxid je Liter.



In einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gibt man 10 ml 0,1 m Salzsäure und einige Tropfen Methylorange. Dann wird so lange aus einer Bürette 0,1 m Kalilauge zugegeben, bis sich die Lösung orange färbt. Das gleiche führt man mit 10 ml 0,1 m Schwefelsäure durch.

- *Ermitteln Sie die zur Neutralisation notwendige Menge Kalilauge!*

Der Versuch 7 zeigt, daß zur Neutralisation von 10 ml 0,1 m Schwefelsäure 20 ml 0,1 m Kalilauge benötigt werden, wogegen zur Umsetzung von 10 ml 0,1 m Salzsäure nur 10 ml 0,1 m Kalilauge verbraucht werden.

- *Begründen Sie dieses Versuchsergebnis!*

4. Normalität

Der Versuch 7 zeigt, daß es beispielsweise bei Neutralisationsreaktionen nicht immer gelingt, gleiche Volumina von Lösungen gleicher Molarität miteinander umzusetzen. Um das erreichen zu können, muß das **Äquivalentgewicht** des Stoffes berücksichtigt werden, der zur Herstellung der Lösung aufgelöst werden soll. Das Äquivalentgewicht eines Elementes oder einer Verbindung erhält man, indem das Molekular- bzw. Atomgewicht durch die Wertigkeit geteilt wird.

$$\blacktriangleright \text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Molekulargewicht (bzw. Atomgewicht)}}{\text{Wertigkeit}}$$

Die Tabelle 19 stellt die Molekular- und Äquivalentgewichte einiger Verbindungen gegenüber.

Tabelle 19 Molekular- und Äquivalentgewichte einiger Verbindungen

| Verbindung | Formel | Molekulargewicht | Wertigkeit | Äquivalentgewicht |
|-----------------|---------------------------------|------------------|------------|-------------------|
| Salzsäure | HCl | 36,5 | 1 | 36,5 |
| Schwefelsäure | H ₂ SO ₄ | 98,0 | 2 | 49,0 |
| Salpetersäure | HNO ₃ | 63,0 | 1 | 63,0 |
| Natronlauge | NaOH | 40,0 | 1 | 40,0 |
| Kalilauge | KOH | 56,1 | 1 | 56,1 |
| Natriumcarbonat | Na ₂ CO ₃ | 106,0 | 2 | 53,0 |
| Kaliumcarbonat | K ₂ CO ₃ | 138,2 | 2 | 69,1 |

- *Berechnen Sie mit Hilfe des Periodensystems die Molekular- und Äquivalentgewichte folgender Verbindungen: H₃PO₄, Na₂SO₄, NaCl, H₂S₂O₈!*

Dividiert man die Masse eines Stoffes in Gramm durch das Äquivalentgewicht, so erhält man die Anzahl der **Grammäquivalente (Val)**.

$$\blacktriangleright \text{Anzahl der Grammäquivalente (Val)} = \frac{\text{Masse eines Stoffes in g}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

- *Wieviel Val sind: 80 g NaOH; 5,3 g Na₂CO₃; 112 g KOH; 7,3 HCl; 2 g NaOH; 4,9 g H₂SO₄?*

Gibt man die Masse eines gelösten Stoffes in Val an und bezieht sie auf 1 l Lösung, so erhält man die **Normalität**.

► **Die Normalität gibt an, wieviel Val eines Stoffes in 1 l Lösung enthalten sind.**

$$\text{Normalität } n = \frac{\text{Anzahl Val}}{1 \text{ l Lösung}}$$

- *Drücken Sie folgende Normalitäten in Gramm gelöste Substanz je Liter Lösung aus: 1n NaOH, 0,5n HCl, 0,1n H₂SO₄, 0,01n Na₂CO₃!*

Eine Lösung, deren Konzentration in Val angegeben wird, bezeichnet man als **Normallösung**.

► **Eine Normallösung enthält in 1 l Lösung einen Bruchteil oder ein Vielfaches eines Grammäquivalents irgendeines Stoffes gelöst.**

- *Geben Sie an, wieviel $\frac{\text{Val}}{\text{l}}$ eine 0,1n, 0,5n und 3n Lösung gelöst enthält! Stellen Sie 1 l 0,2n Kalilauge her!*

Die gebräuchlichsten Lösungen sind die ein- (1n) bzw. einzehntelnormale (0,1n) Lösungen. Sie werden vorwiegend in der Maßanalyse verwendet.

8



10 ml 0,1n Natronlauge werden mit 10 ml 0,1n Schwefelsäure bei Anwesenheit eines Indikators neutralisiert.

- *Begründen Sie, daß Normallösungen einander äquivalent sind!*

Beispiel: Wieviel ml einer 50%igen Kalilauge ($\rho = 1,511$) sind abzumessen, um 1 l 0,2n Kalilauge herzustellen?

1 l 0,2n Kalilauge enthält 11,22 g reines Kaliumhydroxid.

- *Beweisen Sie die Richtigkeit dieser Aussage!*

Wieviel Gramm 50% ige Kalilauge sind anstelle des reinen Kaliumhydroxids einzusetzen?

$$11,22 \text{ g KOH} \triangleq 100\% \text{ ige Substanz}$$

$$x \text{ g KOH} \triangleq 50\% \text{ ige Substanz}$$

$$x = \frac{11,22 \text{ g} \cdot 100\%}{50\%}$$

$$x = 22,44 \text{ g } 50\% \text{ ige Kalilauge}$$

Welches Volumen nehmen 22,44 g 50% ige Kalilauge ein?

$$V = \frac{m}{\rho} \quad V = \frac{22,44 \text{ g}}{1,511 \text{ g/ml}} = 14,8 \text{ ml}$$

Es sind 14,8 ml 50% ige Kalilauge abzumessen.

Die Tabelle 20 verschafft uns einen Überblick über die behandelten Konzentrationsmaße.

Tabelle 20 Übersicht über einige Konzentrationsmaße

| Konzentrationsmaß | Angabe des gelösten Stoffes | Angabe der Lösung |
|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| Masseprozente | Masse in g | 100 g Lösung |
| Volumenprozente | Volumen in ml | 100 ml Lösung |
| Molarität | Masse in Mol | 1 l Lösung |
| Normalität | Masse in Val | 1 l Lösung |

Der Gebrauch verschiedener Konzentrationsmaße ist auf Grund unterschiedlicher Anwendungen notwendig. Für die Herstellung von Lösungen sind Masseprozente und Volumenprozente besonders bequem. Im allgemeinen ist die volumetrische Messung rascher durchzuführen als die Massebestimmung. Werden Lösungen für stöchiometrisch erfaßbare Untersuchungen gebraucht, dann sind molare oder Normalösungen zweckmäßiger (z. B. Titration).

Massenwirkungsgesetz

1. Chemisches Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit

Die meisten chemischen Reaktionen sind umkehrbar. Bei **umkehrbaren** Reaktionen, zum Beispiel bei der Ammoniaksynthese, reagieren in einem **abgeschlossenen System** die Ausgangsstoffe miteinander, und gleichzeitig setzen sich die Reaktionsprodukte zu den Ausgangsstoffen um. Es laufen also zwei Reaktionen ab, die **Hinreaktion** und die **Rückreaktion**.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Hin- und Rückreaktion bei der Ammoniaksynthese an!*

Die entsprechenden Gleichungen lauten in allgemeiner Form zum Beispiel:



Zu einer Gleichung zusammengefaßt ergibt sich:



Bei Beginn dieser umkehrbaren Reaktion ist die **Reaktionsgeschwindigkeit** der Hinreaktion (1) größer als die der Rückreaktion (2). Es setzen sich dann in einer Zeiteinheit insgesamt mehr Teilchen A und B um, als durch Zerfall von Teilchen C entstehen. Mit zunehmender Reaktionszeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion kleiner, die der Rückreaktion dagegen größer, bis ein Gleichgewichts-

zustand erreicht ist (3). Beide Reaktionen (1 und 2) laufen dann mit der gleichen Geschwindigkeit ab, d. h., in einer Zeiteinheit ist die Anzahl der entstandenen Teilchen C der Anzahl der zerfallenen Teilchen C gleich. Folglich sind im Gleichgewichtszustand die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte gleichbleibend. Das chemische Gleichgewicht ist aber kein Zustand der Ruhe, denn Hin- und Rückreaktion laufen ständig ab. Man spricht daher von einem **dynamischen Gleichgewicht**. Bei Gleichgewichtsreaktionen läßt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts verändern, wenn man die Reaktionsbedingungen ändert. Dann stellt sich ein neues chemisches Gleichgewicht ein, bei dem ein anderes Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte vorliegt. Die allgemeine Gesetzmäßigkeit, die beim Verschieben der Lage eines chemischen Gleichgewichtes wirkt, ist im **Prinzip von LE CHATELIER** ausgedrückt:

► **Wird auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, durch Änderung der äußeren Bedingungen ein Zwang ausgeübt, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, daß das System dem äußeren Zwang ausweicht.**

Die Auswirkungen dieser Gesetzmäßigkeit auf das Konzentrationsverhältnis bei der Reaktion von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei verändertem Druck und veränderter Temperatur sind in Tabelle 21 veranschaulicht.

Tabelle 21 Einfluß von Temperatur und Druck auf die Zusammensetzung eines Gemisches aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak (Angaben in Vol.-%)

| Druck | 1 at | | 200 at | | 1000 at | |
|-------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | N ₂ + H ₂ % | NH ₃ % | N ₂ + H ₂ % | NH ₃ % | N ₂ + H ₂ % | NH ₃ % |
| 200 | 84,70 | 15,30 | 14,2 | 85,8 | 1,7 | 98,3 |
| 300 | 97,82 | 2,18 | 37,2 | 62,8 | 7,4 | 92,6 |
| 400 | 99,56 | 0,44 | 63,7 | 36,3 | 20,2 | 79,8 |
| 500 | 99,87 | 0,13 | 82,4 | 17,6 | 42,5 | 57,5 |
| 600 | 99,95 | 0,05 | 91,7 | 8,3 | 69,6 | 31,4 |
| 700 | 99,98 | 0,02 | 95,9 | 4,1 | 87,1 | 12,9 |

- *Stellen Sie die Angaben in Tabelle 21 grafisch dar!
Erklären Sie mit Hilfe des Le Chatelierschen Prinzips, daß die Konzentration des Ammoniaks mit steigendem Druck größer wird!
Weshalb nimmt mit steigender Temperatur die Menge des Ammoniaks ab?*

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes kann bei Reaktionen, die temperatur- bzw. druckabhängig sind, wie folgt verschoben werden:

- **Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme Reaktion. Temperaturerniedrigung fördert die exotherme Reaktion.**
Druckerhöhung begünstigt die mit Volumenabnahme verbundene Reaktion.
Druckverminderung fördert die mit Volumenzunahme verbundene Reaktion.

Ein eingestelltes chemisches Gleichgewicht wird gestört, wenn man die Konzentration eines Reaktionsteilnehmers ständig verändert. Beispielsweise kann sich das Gleichgewicht bei der Veresterung von Äthansäure mit Äthanol



nicht einstellen, wenn ständig Wasser abdestilliert wird. Die Hinreaktion läuft dann fortwährend mit größerer Geschwindigkeit als die Rückreaktion ab. Auf diesem Wege kann eine vollständige Umsetzung erfolgen.

2. Ableitung des Massenwirkungsgesetzes

Wir untersuchen im folgenden den Einfluß der Konzentration der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Gleichgewichtsreaktion quantitativ. Dazu wird angenommen, daß die Temperatur, der Druck und die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer konstant bleiben. Dadurch ist es möglich, sich in der Untersuchung nur auf ein bestimmtes Gleichgewicht zu beziehen. Die Reaktion soll außerdem in einem **homogenen System** ablaufen.

In einem homogenen System sind die Reaktionsteilnehmer im Gegensatz zum heterogenen System nicht durch Phasengrenzflächen getrennt; ein homogenes System ist daher gleichartig beschaffen. Im Gemisch, das aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak besteht, sind die Bestandteile völlig durchmischt, das heißt, sie befinden sich in einem homogenen System.

● *Nennen Sie andere Gasgemische!*

Als homogene Systeme bezeichnet man auch Flüssigkeitssysteme, wenn die eine Flüssigkeit von der anderen vollkommen gelöst wird. Das ist zum Beispiel beim Äthansäure-Äthanol-Gemisch der Fall. Zu den homogenen Systemen gehören auch echte Lösungen und feste Körper einheitlicher Zusammensetzung.

Ein Beispiel für eine Reaktion in einem heterogenen System ist die thermische Zersetzung von Calciumcarbonat.



Hier liegen zwischen den Bestandteilen Phasengrenzflächen vor, an denen sich die Reaktionen abspielen.

Den Einfluß, den die Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, kann man in einem homogenen System einfacher erfassen als in einem heterogenen, weil dort die Reaktionsgeschwindigkeit unter anderem auch von der Größe der Oberfläche, an der die Stoffe miteinander reagieren, abhängig ist.

Unsere Überlegungen beziehen sich auf die allgemeine Gleichgewichtsreaktion



die in einem homogenen System abläuft.

● *Erläutern Sie qualitativ, wie sich die Konzentrationen der Stoffe A, B, C und D bei der Hin- und Rückreaktion verändern!*

Bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, nimmt die Geschwindigkeit der Hinreaktion (v_H) in dem Maße ab, wie die Konzentration der Stoffe A und B abnimmt. Allgemein gilt:

► Die Reaktionsgeschwindigkeit einer einseitig verlaufenden Reaktion wächst mit der Konzentration der Reaktionsteilnehmer.

Gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeit der Rückreaktion (v_R) in dem Maße zu, wie die Konzentrationen der Stoffe C und D als Ergebnis der Hinreaktion zunehmen.

► Im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion.

$$v_H = v_R \quad (1)$$

Die Beziehungen zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit werden deutlich, wenn man davon ausgeht, daß Teilchen des Stoffes A mit Teilchen des Stoffes B zusammenstoßen müssen, damit die Stoffe C und D entstehen. Danach ist die Reaktionsgeschwindigkeit v_H der Anzahl der Zusammenstöße Z proportional

$$v_H \sim Z \quad (2)$$

Der Zusammenhang, der zwischen der Anzahl der möglichen Zusammenstöße und der Konzentration der Ausgangsstoffe besteht, ist in Abbildung 20 veranschaulicht. Die dort getroffenen Feststellungen gelten im Prinzip auch für größere Teilchenzahlen, wie sie zum Beispiel bei molarer Konzentration vorliegen.

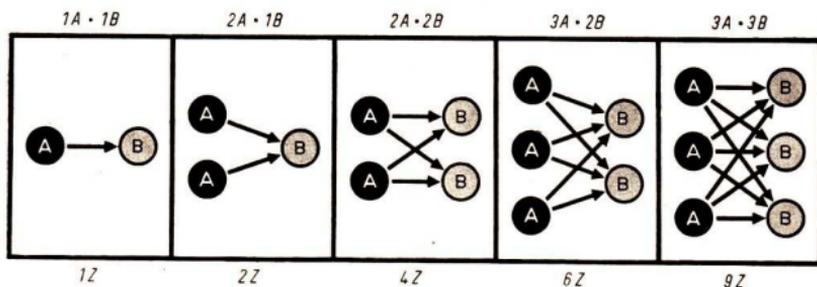


Abb. 20 Die möglichen Zusammenstöße hängen von der Anzahl der Teilchen ab

Daraus kann abgeleitet werden, daß die Anzahl der Zusammenstöße (Z) dem Produkt der molaren Konzentration der Stoffe A und B proportional ist. Die molare Konzentration der Reaktionsteilnehmer wird gekennzeichnet, indem das chemische Zeichen in eckige Klammer gesetzt wird. Dann gilt:

$$Z \sim [A] \cdot [B] \quad (3)$$

Das Produkt aus den beiden Konzentrationen ist aber der Reaktionsgeschwindigkeit nicht gleich, da nicht alle Zusammenstöße zur Reaktion führen. Die Zahl der zur Reaktion führenden Zusammenstöße hängt noch von der Temperatur ab. Sie ist bei einer bestimmten Temperatur für jedes Reaktionsgemisch eine konstante Größe, die als **Proportionalitätsfaktor** k eingeführt wird. Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion gilt dann:

$$v_H = k_H \cdot [A] \cdot [B] \quad (4)$$

- Wann setzt bei einer chemischen Umsetzung die Rückreaktion ein?

Die gleichen Überlegungen treffen auf die Geschwindigkeit der Rückreaktion v_R zu:

$$v_R = k_R \cdot [C] \cdot [D] \quad (5)$$

Der Gleichgewichtszustand wird ausgedrückt, indem man in die Gleichung (1) die Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Gleichungen (4) und (5) einsetzt:

$$k_H \cdot [A] \cdot [B] = k_R \cdot [C] \cdot [D]$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$\blacktriangleright \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_H}{k_R} = K \quad (6)$$

In diesem Ausdruck ist das **Massenwirkungsgesetz** für die untersuchte allgemeine Gleichgewichtsreaktion wiedergegeben. Mit dem Buchstaben K wird hier die Gleichgewichtskonstante bezeichnet.

- ▶ Das Massenwirkungsgesetz sagt aus, daß bei einer Reaktion im Gleichgewichtszustand der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen konstanten Wert annimmt.

Das Massenwirkungsgesetz wurde von dem norwegischen Mathematiker CATO MAXIMILIAN GULDBERG und seinem Landsmann, dem Chemiker PETER WAAGE, im Jahre 1867 entdeckt und in dieser Form ausgedrückt.

Die Gleichgewichtskonstante K gilt nur für eine bestimmte Reaktion und für eine bestimmte Temperatur. Es muß also immer die Temperatur und die Art der Reaktion angegeben werden, für die die Konstante ermittelt worden ist. Damit von der Gleichgewichtskonstanten auf die Konzentration der Reaktionsprodukte geschlossen werden kann, steht deren Konzentration in der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes im Zähler des Bruches.

- Schätzen Sie die Konzentration der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten ein!

Nehmen an einer chemischen Reaktion mehrere Mole bzw. Grammatome des gleichen Stoffes teil, so schreibt man in der Reaktionsgleichung vor das Zeichen dieses Stoffes einen entsprechenden Koeffizienten, zum Beispiel:



Das Gleichgewicht kann auch folgendermaßen geschrieben werden:



- Geben Sie die Anzahl der möglichen Zusammenstöße zwischen den Teilchen A und B an!

Für diese Reaktion gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[C] \cdot [C] \cdot [D] \cdot [D] \cdot [D]}{[A] \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] \cdot [B]} = K$$

oder

$$\frac{[C]^2 \cdot [D]^3}{[A]^3 \cdot [B]^2} = K$$

► Die Koeffizienten in der Reaktionsgleichung erscheinen im Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes als Exponenten der jeweiligen Konzentration.

- Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die Ammoniaksynthese!

3. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf homogene Reaktionen von Flüssigkeiten und Lösungen

Die Esterbildung,



ein Beispiel für die Reaktion zweier Flüssigkeiten, genügt dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Alkanol}] \cdot [\text{Säure}]} = K_c$$

Mit Hilfe analytischer Untersuchungen kann man hier die Masse der einzelnen Stoffe im Gleichgewichtszustand feststellen und daraus die Gleichgewichtskonstante K_c errechnen.

Beispiel: Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_c der Veresterung, wenn aus 1 Mol Äthanol und 1 Mol Äthansäure $\frac{2}{3}$ Mol Äthyläthanat und $\frac{2}{3}$ Mol Wasser entstehen?

Im Gleichgewicht sind vorhanden:

$$\frac{2}{3} \text{ Mol Äthyläthanat} \quad \left(1 - \frac{2}{3}\right) \text{ Mol Äthansäure} = \frac{1}{3} \text{ Mol}$$

$$\frac{2}{3} \text{ Mol Wasser} \quad \left(1 - \frac{2}{3}\right) \text{ Mol Äthanol} = \frac{1}{3} \text{ Mol}$$

$$\frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = K_c \quad K_c = 4$$

Beispiel: Wieviel Mole Ester sind im Gleichgewicht ($K_c = 4$) vorhanden, wenn 1 Mol Säure und 3 Mole Alkanol als Ausgangsstoffe gewählt wurden?

Für die Masse der Stoffe im chemischen Gleichgewicht gilt:

Reaktionsprodukte: x Mol Ester x Mol Wasser
 Ausgangsstoffe: $(1-x)$ Mol Säure $(3-x)$ Mol Alkanol

$$4 = \frac{x \cdot x}{(3-x) \cdot (1-x)}$$

$$x^2 = 12 - 16x + 3x^2$$

$$x^2 - \frac{16}{3}x + 4 = 0$$

$$x_{1/2} = \frac{8}{3} \pm \sqrt{\frac{64}{9} - \frac{36}{9}}$$

$$x_{1/2} = \frac{8}{3} \pm \frac{5,3}{3}$$

$$x_1 = 4,4$$

$$x_2 = 0,9$$

Die Konzentration des Esters beträgt $0,9 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

- Begründen Sie, warum der Wert $x_1 = 4,4$ Mol nicht verwendbar ist!

Wieviel Mole Ester entstehen, wenn 5 Mole Äthanol mit 2 Molen Äthansäure umgesetzt werden ($K_c = 4$)?

Wieviel Mole Äthanol entstehen, wenn 3 Mole Ester, 5 Mole Wasser und 1 Mol Äthansäure gemischt werden und sich das Gleichgewicht gebildet hat ($K_c = 4$ für Veresterung)?

4. Beeinflussung chemischer Gleichgewichte

Der prozentuale Anteil der Endprodukte im Reaktionsgemisch ist bei Gleichgewichtsreaktionen von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängig. Dieser Umstand muß bei chemisch-technischen Verfahren mit Gleichgewichtsreaktionen besonders beachtet werden, damit die Ausbeute optimal ist.

- Zeigen Sie an Beispielen, daß die Höhe der Ausbeute bei der Ammoniaksynthese infolge veränderten Druckes und veränderter Temperatur bei vorgegebenem Katalysator beeinflußt wird!

Die Konzentrationen der Stoffe, die sich im Gleichgewicht befinden, sind voneinander abhängig. Ändert man die Konzentration nur eines Stoffes, so ändern sich auch die Konzentrationen der anderen Stoffe im Gleichgewicht. Setzt man zum Beispiel dem im Gleichgewicht befindlichen System



weitere Mengen des Stoffes B zu, so stört diese Konzentrationsänderung den Gleichgewichtszustand. Entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER setzen sich weitere Mengen des Stoffes B mit dem Stoff A zu C und D um.

Im genannten Beispiel wurde die Konzentration des Stoffes B erhöht, so daß im Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[D] \cdot [C]}{[A] \cdot [B]} = K$$

der Nenner des Bruches größer wird. Da der Wert der Gleichgewichtskonstanten erhalten bleibt, muß im Zähler des Bruches das Produkt $[C] \cdot [D]$ ebenfalls größer werden; im Nenner wird der Wert für $[A]$ kleiner. Die Hinreaktion läuft also mit Beginn der Konzentrationsänderung mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit ab, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. In ihm ist die Konzentration des Stoffes A kleiner als im Gleichgewicht, das bestand, bevor die Konzentration des Stoffes B erhöht wurde.

Bei geeigneten chemisch-technischen Prozessen wendet man die Methode, das chemische Gleichgewicht durch Konzentrationsänderung zu beeinflussen, an, damit sich der teure Ausgangsstoff – im angenommenen Beispiel A – weitgehend umsetzt. Bei der Herstellung von Schwefeltrioxid nach dem Kontaktverfahren zum Beispiel ist entgegen dem durch die Gleichung gegebenen Molverhältnis der Anteil an Sauerstoff im Synthesegas wesentlich größer als der des Schwefeldioxids. Der deutsche Chemiker RUDOLPH THEOPHIL KNIETSCH gab diesen für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtigen Hinweis, nachdem er in den Jahren 1891 bis 1900 das chemische Gleichgewicht



eingehend untersucht hatte. Für dieses homogene Gasgemisch gilt:

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2} = K$$

Daraus ergibt sich für die Konzentration des Schwefeltrioxids:

$$[\text{SO}_3] = \sqrt{K \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]}$$

Für die Quadratwurzel der Konstanten K wird die neue Konstante K' eingesetzt, und man erhält:

$$[\text{SO}_3] = \sqrt{[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2] \cdot K'}$$

► Die Ausbeute an Schwefeltrioxid steigt bei der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxids bei konstantem Druck und konstanter Temperatur proportional der Quadratwurzel der Sauerstoffkonzentration an.

- *Vergleichen Sie an Hand der Abbildung 21 den prozentualen Umsatz eines im stöchiometrischen Verhältnis zusammengesetzten Synthesegases mit dem eines Gasgemisches, das im Überschuß Sauerstoff enthält, bei verschiedenen Temperaturen! Welche Möglichkeiten bestehen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck das Gleichgewicht zugunsten von Schwefeltrioxid zu verschieben? Begründen Sie, weshalb durch erhöhte Konzentration eines Ausgangsstoffes die Ausbeute an Schwefeltrioxid vergrößert wird!*

Abb. 21 Prozentualer Umsatz von Gemischen aus Schwefeldioxid, Sauerstoff und Stickstoff

Ein chemisches Gleichgewicht läßt sich auch stören, wenn ein Reaktionsprodukt ständig aus dem System entfernt wird. Im mathematischen Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[D][C]}{[A][B]} = K$$

wird dann der Zähler kleiner. Damit der Wert des Bruches konstant bleibt, muß auch der Nenner kleiner werden. Die Ausgangsstoffe A und B müssen sich also quantitativ umsetzen, wenn das Reaktionsprodukt C oder D ständig entnommen wird.

- Nennen Sie Beispiele!

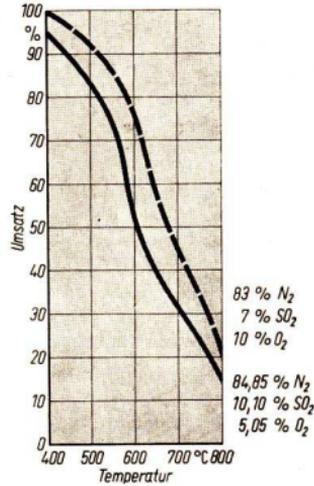
▶ Entfernt man bei einer Gleichgewichtsreaktion ein Reaktionsprodukt ständig, so setzen sich die Ausgangsstoffe quantitativ um.

- Wie kann man das Gleichgewicht



beeinflussen, damit das Kohlenmonoxid vollständig umgesetzt wird?

Welche Bedeutung hat die zusätzliche Wasserstoffgewinnung durch Konvertierung bei der Ammoniaksynthese?



5. Massenwirkungsgesetz und elektrolytische Dissoziation

a) Dissoziationskonstante

Die elektrolytische Dissoziation von Salzen, Säuren und Basen führt zu einem Gleichgewicht zwischen den in der Lösung vorhandenen Ionen und den undissoziierten Molekülen.

- Erläutern Sie das Dissoziationsgleichgewicht!

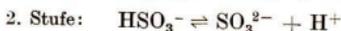
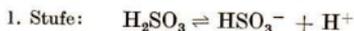
Der Dissoziationsvorgang wird daher in Gleichungen als Gleichgewichtsreaktion geschrieben, zum Beispiel:



- Schreiben Sie die Dissoziation von Natriumhydroxid und Salpetersäure als Gleichgewichtsreaktionen auf!

Mehrwertige Säuren oder Basen dissoziieren stufenweise.

Auf jeder Stufe stellt sich ein Gleichgewicht ein, zum Beispiel



- Stellen Sie die Dissoziationsgleichungen für die Dissoziation der Schwefelsäure und der Phosphorsäure auf!

Auf die Dissoziationsgleichgewichte schwacher Elektrolyte und sehr verdünnter Lösungen starker Elektrolyte trifft das Massenwirkungsgesetz zu. Die Dissoziation der Äthansäure läßt sich daher folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{D}_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{D} bezeichnet man als **Dissoziationskonstante**; sie besitzt für die Äthansäure bei 25 °C den Wert $1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

► Die elektrolytische Dissoziation ist ein Gleichgewichtsvorgang, für den das Massenwirkungsgesetz gelten kann:

$$\frac{[\text{Kat}^+][\text{An}^-]}{[\text{KatAn}]} = K_{\text{D}}^1)$$

- Wenden Sie die Aussage des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Calciumhydroxid an!

Der Wert für die Dissoziationskonstante K_{D} spiegelt das Verhältnis der freien Ionen zu den undissoziierten Teilchen im Gleichgewichtszustand wider. Es ist daher möglich, ausgehend von der Dissoziationskonstanten, die Elektrolyte nach ihrer Stärke einzuteilen.

- Nennen Sie starke und schwache Elektrolyte!

Salzsäure ist ein starker Elektrolyt. In einer Chlorwasserstofflösung ist also das Dissoziationsgleichgewicht sehr stark zugunsten der Wasserstoff- und Chlorid-Ionen verschoben:



In der entsprechenden mathematischen Formulierung des Dissoziationsgleichgewichtes

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = K_{\text{D}_{\text{HCl}}}$$

ist daher der Zähler des Bruches sehr groß, der Nenner dagegen sehr klein. Daraus folgt eine sehr große Dissoziationskonstante. Im allgemeinen gibt man für starke Elektrolyte keine Konstanten an, sondern beschränkt sich dabei meist auf die

¹⁾ Kat⁺ = Kation; An⁻ = Anion; KatAn = Verbindung, die in eine Art Kationen und in eine Art Anionen dissoziiert.

schwächeren Elektrolyte. In der Tabelle 22 sind einige Beispiele für Dissoziationskonstanten angegeben.

Tabelle 22 Dissoziationskonstanten einiger Verbindungen bei 25 °C

| Stoff | Dissoziationsgleichgewicht | Dissoziationskonstante $K_D \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ |
|--|--|--|
| schweflige Säure H_2SO_3 | $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ |
| | $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ |
| Schwefelwasserstoff-säure H_2S | $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ | $5,7 \cdot 10^{-8}$ |
| | $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ | $1,7 \cdot 10^{-15}$ |
| Kohlensäure H_2CO_3 | $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ | $4,3 \cdot 10^{-7}$ |
| | $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ | $5,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Äthansäure CH_3COOH | $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ | $1,75 \cdot 10^{-5}$ |
| Ammoniumhydroxid NH_4OH | $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | $1,75 \cdot 10^{-5}$ |
| Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ | $3,7 \cdot 10^{-3}$ |

- Welche Schlüsse ergeben sich aus einem Vergleich der Dissoziationskonstanten in Tabelle 22 für die Stärke der Elektrolyte?

Die Säuren und Basen können auf Grund der Dissoziationskonstanten nach ihrer Stärke exakt eingeteilt werden:

schwache Elektrolyte $K_D < 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

mittelstarke Elektrolyte $K_D > 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

starke Elektrolyte $K_D \rightarrow \infty \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

- Die Stärke einer Säure oder Base läßt sich an der Dissoziationskonstanten erkennen. Je größer die Dissoziationskonstante ist, um so stärker ist die Säure oder Base.

Es soll die unterschiedliche Stärke zweier bekannter Säuren demonstriert werden.

9  In einen Erlenmeyerkolben der Versuchsanordnung nach Abbildung 22 gibt man 10 ml 0,1n H_2SO_4 , in den anderen 10 ml Äthansäure. Zu beiden Säuren werden zu gleicher Zeit je ein Gramm Magnesiumspäne zugesetzt. Die nach bestimmten Zeiten erhaltenen Gasmengen werden abgelesen.

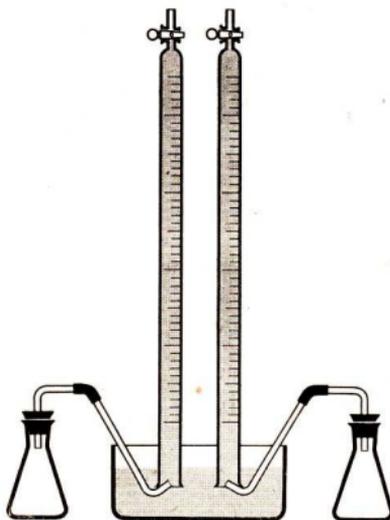


Abb. 22 Die Wirkung von Säuren wird ermittelt

Die beiden Reaktionen von Versuch 9 laufen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit ab.

- Erklären Sie, warum beide Reaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen!

In der von uns abgeleiteten Form gilt das Massenwirkungsgesetz nicht für die Dissoziation von Salzen und folglich auch nicht für jede Ionenreaktion. In den konzentrierten Lösungen der starken Elektrolyte zum Beispiel sind die Ionen näher benachbart als in verdünnten Lösungen. Die elektrostatischen Anziehungskräfte verringern daher unter anderem die Beweglichkeit der Ionen in solchen hochkonzentrierten Lösungen wesentlich stärker. Diese Erscheinung trägt dazu bei, daß die Anzahl der möglichen Zusammenstöße zwischen den Ionen geringer wird. Im Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen starker Elektrolyte müßte dieser Umstand berücksichtigt werden. Der besonderen Problematik wegen wollen wir uns in diesem Lehrbuch damit nicht beschäftigen.

Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Ionen in Lösungen schwacher Elektrolyte und in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte sind derartig schwach, daß man sie im Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes vernachlässigen kann.

► Das Massenwirkungsgesetz trifft in der von uns abgeleiteten Form unter den Elektrolytlösungen nur auf schwache Elektrolyte bzw. auf sehr verdünnte Lösungen starker Elektrolyte zu.

b) Zusammenhang zwischen Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad (OSTWALDSches Verdünnungsgesetz)

Der Dissoziationsgrad α ist gleich dem Verhältnis aus Anzahl der dissoziierten Moleküle zur Gesamtzahl der Moleküle. Er kann als Dezimalzahl oder Prozentsatz angegeben werden.

► Dissoziationsgrad α (in %) = $\frac{x \cdot 100}{n}$ (1)

Wenn von 1000 Molekülen 10 Moleküle dissoziieren, so beträgt

$$\alpha = \frac{10}{1000}$$

$$\alpha = 0,01 \text{ oder } 1\%$$

Bei einer vollständigen Dissoziation kann der Dissoziationsgrad den Wert 1 oder 100% annehmen. Das trifft auf die starken Elektrolyte, besonders auf die Salze, zu. Die Konzentrationen im Ausdruck für die Dissoziationskonstante eines schwachen Elektrolyten, der in ein Kation und ein Anion dissoziiert,

$$\frac{[\text{Kat}^+][\text{An}^-]}{[\text{KatAn}]} = K_D \quad (2)$$

¹ x = Anzahl der gelösten dissoziierten Anteile
 n = Anzahl der ursprünglich vorhandenen Moleküle

läßt sich mit Hilfe des Dissoziationsgrades (1) angeben. Danach muß die Konzentration der einzelnen Ionen

$$\blacktriangleright x = \alpha \cdot n \quad (3)$$

betragen. Dabei ist n die Ausgangskonzentration dieses Elektrolyten. Aus der Gleichung (3) ergibt sich:

$$[\text{Kat}^+] = \alpha \cdot n \quad (4)$$

$$[\text{An}^-] = \alpha \cdot n \quad (5)$$

Die Konzentration der undissoziierten Moleküle ergibt sich als Differenz aus der ursprünglichen Konzentration (n) und der Masse der dissoziierten Moleküle $\alpha \cdot n$

$$[\text{KatAn}] = n - \alpha n = n(1 - \alpha) \quad (6)$$

Die Werte (4), (5) und (6) werden in die Gleichung (2) eingesetzt:

$$\frac{\alpha n \cdot \alpha n}{n(1 - \alpha)} = K_D \quad (7)$$

oder

$$\blacktriangleright \frac{\alpha^2 n}{1 - \alpha} = K_D \quad (8)$$

In der Gleichung (8) (OSTWALDSches Verdünnungsgesetz) ist der Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstanten und dem Dissoziationsgrad ausgedrückt. Damit ist es möglich, für Lösungen schwacher Elektrolyte, die in ein Kation und ein Anion dissoziieren, Dissoziationskonstanten oder Dissoziationsgrade zu errechnen.

Beispiel: Die Dissoziationskonstante K_D bei 18°C einer 0,01 n Ammoniaklösung ist zu berechnen. Der Dissoziationsgrad wurde aus Leitfähigkeitsmessungen mit 4,1 % ermittelt. Die gegebenen Werte werden in die Gleichung (8) eingesetzt:

$$\frac{0,041^2 \cdot 0,01}{1 - 0,041} = K_{D_{\text{NH}_3\text{OH}}}$$

Daraus ergibt sich für die Dissoziationskonstante der Ammoniaklösung bei 18°C der Wert $1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Beispiel: Der Dissoziationsgrad einer 2n Äthansäure ist zu berechnen. Die Dissoziationskonstante beträgt $1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Wir gehen von der allgemeinen Gleichung (8) aus und setzen die gegebenen Werte ein:

$$\alpha^2 n + K_D \alpha - K_D = 0$$

$$2\alpha^2 + 1,75 \cdot 10^{-5} \alpha - 1,75 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha^2 + 0,87 \cdot 10^{-5} \alpha - 0,87 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\alpha_{1/2} = -0,43 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(0,43 \cdot 10^{-5})^2 + 0,87 \cdot 10^{-5}}$$

$$(0,43 \cdot 10^{-5})^2 \text{ entfällt - zu kleiner Wert}$$

$$\alpha_{1/2} = -0,43 \cdot 10^{-5} \pm 29,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_1 = 2,91 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_1 = 0,00291 \approx 0,003 \text{ bzw. } 0,3\%$$

Der Dissoziationsgrad der Äthansäure beträgt etwa 0,3%.

- Bestimmen Sie die Normalität einer Äthansäure, deren Dissoziationsgrad 0,2% und deren Dissoziationskonstante $1,86 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt!

Wie groß ist die Dissoziationskonstante einer Äthansäure, die 1 Mol in 175 l Lösung enthält und deren Dissoziationsgrad 16,4% beträgt?

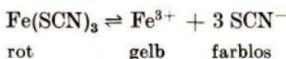
Zwischen der Konzentration und dem Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten bestehen ebenfalls Zusammenhänge. Diese Aussage läßt sich experimentell untersuchen.

10

 5 ml Eisen(III)-chloridlösung werden mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung NH_4SCN (Ammoniumrhodanid) versetzt. Es entsteht eine rote Färbung. 1 ml der rot gefärbten Lösung wird mit Wasser so stark verdünnt, bis die rote Färbung gerade verschwindet und eine schwache Gelbfärbung auftritt.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!

Die rote Färbung entsteht durch undissoziierte Moleküle von Eisen(III)-thiocyanat. Beim Verdünnen mit Wasser dissoziiert die entstandene Verbindung nach der folgenden Gleichung:



- Begründen Sie die Farbänderung!

Aus dem Versuch 10 folgt, daß das Dissoziationsgleichgewicht durch Zugabe von Wasser, d. h., wenn die Konzentration der Lösung kleiner wird, zugunsten der dissoziierten Bestandteile verschoben wird.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man den Einfluß der Konzentrationsänderung auf den Dissoziationsgrad an Hand der Gleichung (8) untersucht.

Das n ist definiert durch:

$$n = \text{Mol je l (V)}$$

Also gilt:

$$\frac{\alpha^2 \cdot \text{Mol}}{(1 - \alpha)V} = K_D \quad (9)$$

Beim Verdünnen nimmt das Volumen der Lösung zu und die Anzahl Mole des gelösten Stoffes bleibt konstant. Das Verdünnen einer Elektrolytlösung wird in Gleichung (9) durch einen größeren Wert für V wiedergegeben. Damit wird auch der Nenner des Bruches größer. Die Dissoziationskonstante K_D bleibt erhalten, wenn auch der Wert des Zählers größer wird. Dazu ist ein höherer Dissoziationsgrad nötig.

Der Ausdruck $1 - \alpha$ kann dabei vernachlässigt werden, weil er bei einem sehr kleinen Dissoziationsgrad (schwacher Elektrolyt) fast den Wert 1 ergibt.

▶ **Beim Verdünnen von Elektrolytlösungen nimmt der Dissoziationsgrad zu (OSTWALDSches Verdünnungsgesetz).**

Die Verdünnung starker Elektrolyte läßt sich jedoch mit dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz nicht erfassen, denn diese Elektrolyte sind bereits in konzentrierten Lösungen nahezu 100% dissoziiert.

e) Wirkung gleichioniger Zusätze

Das Dissoziationsgleichgewicht wird beeinflußt, wenn man die Konzentration einer Ionenart erhöht.

11

△ Die im Versuch 10 durch Verdünnen erhaltene schwach gelbliche Lösung wird auf 3 Reagenzgläser verteilt. Der Lösung setzt man je eine Spatelspitze Eisen(III)-chlorid, Natriumsulfat bzw. Ammoniumthiocyanat zu.

Beobachten Sie die Farbänderungen!

Setzt man der gelblichen Lösung von Versuch 10, die Eisen(III)-Ionen und Thiocyanat-Ionen enthält, Eisen(III)-chlorid bzw. Ammoniumthiocyanat zu, so tritt eine rote Färbung auf. Daraus läßt sich schließen, daß die Konzentration an undissoziiertem Eisen(III)-thiocyanat zugenommen hat, indem sich Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen vereinigen.

Bei Zugabe von Eisen(II)-Ionen oder Thiocyanat-Ionen vergrößert sich die Konzentration dieser Ionen in der Lösung und das Dissoziationsgleichgewicht

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]} = K_{\text{D}_{\text{Fe}(\text{SCN})_3}}$$

wird gestört. Der Zähler des Bruches wird folglich größer. Das Gleichgewicht stellt sich nun bei gleichbleibender Dissoziationskonstante in der angegebenen Weise neu ein, so daß der Nenner des Bruches ebenfalls größer wird. Für alle Dissoziationsgleichgewichte gilt:

▶ **Die Dissoziation von Elektrolyten wird durch gleichionigen Zusatz zurückgedrängt.**

- *Warum ändert sich die Farbe der Eisen(III)-thiocyanatlösung nicht, nachdem Natriumsulfat zugesetzt wurde?*

12

△ Einige Milliliter 0,1n Äthansäure werden auf 2 Reagenzgläser verteilt und mit einigen Tropfen Methylorange versetzt. Dann gibt man in das eine Reagenzglas eine Spatelspitze Natriumchlorid, in das andere Reagenzglas eine entsprechende Menge festes Natriumäthanat.

Der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation der Äthansäure lautet:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{D}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (10)$$

Durch die Zugabe von Äthanat-Ionen (gleichioniger Zusatz) wird die Dissoziation der Äthansäure zurückgedrängt.

- *Erläutern Sie die Vorgänge, die sich in dem Reagenzglas nach Zugabe von Natriumäthanat abspielen!*
Wie verändert sich die Konzentration der Wasserstoff-Ionen?
Erklären Sie damit den Farbumschlag des Indikators!
Was geschieht, wenn man zu verdünnter Ammoniaklösung etwas Ammoniumchlorid zusetzt?

Wir berechnen den Wert für die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, der nach Zusatz von Natriumäthanat zu 0,1n Äthansäure erreicht wird. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in einer 0,1n Äthansäure ist gleich der Konzentration der Äthanat-Ionen. Sie beträgt:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x$$

Im Gleichgewicht beträgt die Konzentration an undissoziierter Äthansäure bei einer Ausgangskonzentration von $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$$

Wir setzen in Gleichung (10) ein

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{und erhalten:}$$

$$x^2 + 1,75 \cdot 10^{-5} x = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1$$

$$x = [\text{H}^+] \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

- *Überprüfen Sie die Rechnung!*

Nunmehr wird die Konzentration an Wasserstoff-Ionen für den Fall berechnet, daß die Konzentration des zugegebenen Natriumäthanats in der Lösung $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt. Da Äthansäure im Unterschied zu Natriumäthanat nur sehr gering dissoziiert, ist die Konzentration der Äthanat-Ionen in der Säure wesentlich niedriger als in der Salzlösung. Die Konzentration der Äthanat-Ionen der Säure kann daher vernachlässigt werden. Dann gilt:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Aus dem gleichen Grunde schreibt man:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

In die Gleichung (10) eingesetzt, ergibt sich

$$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{1 \cdot x}{0,1}$$

$$x = [\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen verringert sich auf rund ein Tausendstel. Damit nimmt infolge gleichionigen Zusatzes die saure Wirkung, die **Azidität**, der Äthansäure ab.

Die Basizität von Hydroxidlösungen läßt sich ebenfalls durch gleichionigen Zusatz herabsetzen.

► **Durch Zusatz entsprechender Kationen zu schwachen Basen oder Anionen zu schwachen Säuren kann man die Basizität bzw. Azidität wesentlich herabsetzen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Abstumpfen.**

Das Abstumpfen spielt in der qualitativen und quantitativen Analyse, im lebenden Organismus und im Ackerboden eine große Rolle.

Starke Säuren und starke Basen werden abgestumpft, wenn man ihnen Salze zufügt, die aus schwachen Säuren oder aus schwachen Basen entstanden sind. Beispielsweise läßt sich Salzsäure mit Natriumäthanat abstumpfen.

- *Womit kann Natronlauge abgestumpft werden?
Erklären Sie die Vorgänge beim Abstumpfen von Salzsäure und Natronlauge!*

Setzt man einem Gemisch von schwacher Säure (z. B. Äthansäure) und gleichionigem Salz (z. B. Natriumäthanat) einige Milliliter verdünnte Säure zu, so ändert sich die Wasserstoff-Ionenkonzentration kaum.

- *Weisen Sie diese Erscheinung experimentell nach und begründen Sie, daß die Wasserstoff-Ionenkonzentration kaum ansteigt.*

► **Eine durch gleichionigen Zusatz abgestumpfte schwache Säure (Base) wird als Puffersystem bezeichnet. Bei Zugabe von geringen Mengen Säure oder Base bleibt in diesem Gemisch die Wasserstoff-Ionenkonzentration konstant.**

- *Nennen Sie basische Puffersysteme!*

6. pH-Wert

Wasser dissoziiert in geringem Maße in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen:



Die Dissoziationskonstante des Wassers hat einen sehr kleinen Wert:

$$K_{\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

Sie ist stark temperaturabhängig (Tab. 23).

Tabelle 23 Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des Wassers

| Temperatur °C | Dissoziations- konstante K_D $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ | Ionenprodukt des Wassers $\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$ |
|---------------|---|--|
| 0 | $2,3 \cdot 10^{-17}$ | $0,13 \cdot 10^{-14}$ |
| 20 | $1,5 \cdot 10^{-16}$ | $0,86 \cdot 10^{-14}$ |
| 25 | $1,8 \cdot 10^{-16}$ | $1,0 \cdot 10^{-14}$ |
| 40 | $6,8 \cdot 10^{-16}$ | $3,8 \cdot 10^{-14}$ |
| 60 | $2,3 \cdot 10^{-15}$ | $12,6 \cdot 10^{-14}$ |
| 80 | $6,1 \cdot 10^{-15}$ | $34 \cdot 10^{-14}$ |
| 100 | $1,3 \cdot 10^{-14}$ | $74 \cdot 10^{-14}$ |

Die Konzentration der undissoziierten Wassermoleküle kann bei allen Vorgängen als konstant angesehen werden, weil sie stets bedeutend größer als die der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen ist. Daher bezieht man die Konzentration der Wassermoleküle in die Gleichgewichtskonstante ein und erhält dann aus Gleichung (1):

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} [\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

Die molare Konzentration des Wassers ergibt sich aus der in einem Liter enthaltenen Anzahl Mole Wasser. 1 Liter Wasser (1000 g) enthält, wenn das Molekulargewicht für Wasser 18 beträgt, 55,6 Mole Wasser.

- Nach welcher allgemeinen Formel wird die molare Konzentration des Wassers errechnet?

Dieser Wert wird in die Gleichung (2) eingesetzt:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,6 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Man erhält dann als eine neue Konstante das **Ionenprodukt des Wassers** k_W bei der Temperatur von 25 °C:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} = k_W \quad (3)$$

► **Im Wasser ist das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionenkonzentration konstant. Man bezeichnet es als Ionenprodukt des Wassers k_W .**

Das Ionenprodukt des Wassers ist temperaturabhängig (Tab. 23). Für die folgenden Betrachtungen wird die Raumtemperatur von 25 °C angenommen.

Wasser reagiert neutral. Hier ist die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gleich groß:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Man kann deshalb schreiben:

$$k_W = 1,0 \cdot 10^{-14} = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Wasserstoff-Ionenkonzentration im neutralen Wasser beträgt demnach $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Bei saurer Reaktion ist sie größer, bei basischer kleiner. Die Stärke der sauren oder basischen Reaktion einer Lösung läßt sich daher mit der Wasserstoff-Ionenkonzentration quantitativ erfassen. Sie wird durch den **pH-Wert**¹, das heißt durch den Exponenten der Maßzahl der molaren Wasserstoff-Ionenkonzentration mit positivem Vorzeichen angegeben. Der pH-Wert wird mathematisch folgendermaßen ausgedrückt:

► Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Maßzahl der Wasserstoffionenkonzentration, wenn diese in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ angegeben wird.

Die Reaktionen von Lösungen werden nach dem pH-Wert eingeteilt:

pH-Wert < 7 saure Reaktion

pH-Wert = 7 neutrale Reaktion

pH-Wert > 7 alkalische (basische) Reaktion

In den wäßrigen Lösungen, gleich welche Reaktion sie besitzen, sind neben Wasserstoff-Ionen auch Hydroxid-Ionen vorhanden; das Verhältnis ihrer Konzentration ist für jeden pH-Wert charakteristisch. Beispielsweise beträgt in einer 0,1n Salzsäure die Wasserstoff-Ionenkonzentration:

$$[\text{H}^+] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Durch das Ionenprodukt des Wassers ist der Wert für die Hydroxid-Ionenkonzentration festgelegt:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

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

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Weitere Beispiele für die unterschiedliche Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in wäßrigen Lösungen sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Den pH-Wert einer Lösung kann man mit Indikatoren bestimmen, die bei einer bestimmten Wasserstoff-Ionenkonzentration ihre Farbe ändern. Mit Unitestpapier läßt sich eine Einteilung in ganze pH-Wertstufen vornehmen. Mit besonderem Indikatorpapier, wie Lyphanpapier, ist eine genauere Ermittlung des pH-Wertes möglich. Auf diesen Papierstreifen befindet sich neben dem kleinen, mit Indikator getränkten Abschnitt noch eine Farbskala mit einer feineren Unterteilung.

- Ermitteln Sie mit Hilfe des Lyphanpapiers den pH-Wert folgender Lösungen: 0,1n Salzsäure, 0,1n Äthansäure, 0,1n Natronlauge und 0,1n Ammoniaklösung.

¹ pondus hydrogenii (= Masse des Wasserstoffs)

Tabelle 24 Wasserstoff- und Hydroxid-Ionenkonzentration in verschiedenen Lösungen

| Reaktion | Lösung | $\frac{[\text{H}^+]}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}$ | $\frac{[\text{OH}^-]}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}$ | $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = k_w \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$ |
|----------|--------------------|--|---|--|
| sauer | 1 n Salzsäure | 1 | 10^{-14} | 10^{-14} |
| | 0,1 n Salzsäure | 10^{-1} | 10^{-13} | 10^{-14} |
| | 0,01 n Salzsäure | 10^{-2} | 10^{-12} | 10^{-14} |
| neutral | Wasser | 10^{-7} | 10^{-7} | 10^{-14} |
| basisch | 0,01 n Natronlauge | 10^{-12} | 10^{-2} | 10^{-14} |
| | 0,1 n Natronlauge | 10^{-13} | 10^{-1} | 10^{-14} |
| | 1 n Natronlauge | 10^{-14} | 1 | 10^{-14} |

13

 Es soll der pH-Wert eines Ackerbodens bestimmt werden. 10 g einer lufttrockenen Bodenprobe werden in 25 ml 1 n Kaliumchloridlösung aufgeschlämmt. Der pH-Wert wird bestimmt, wenn sich die unlöslichen Bestandteile abgesetzt haben.

Der pH-Wert kann aber auch mathematisch ermittelt werden, wenn die Wasserstoff-Ionenkonzentration bekannt ist.

Beispiel: Welchen pH-Wert besitzt eine Lösung, deren $[\text{H}^+] 5,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt?

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg 5,9 \cdot 10^{-3}$$

Nach den Logarithmengesetzen folgt:

$$\text{pH} = -[\lg 5,9 + \lg 10^{-3}]$$

$$\text{pH} = -[0,77 - 3]$$

$$\text{pH} = 2,23$$

Der pH-Wert der Lösung beträgt 2,23.

Aus einem bekannten pH-Wert kann mit Hilfe der Gleichung (5) die Wasserstoff-Ionenkonzentration und dann mit Hilfe der Gleichung (3) die Hydroxid-Ionenkonzentration berechnet werden.

Beispiel: Wie groß ist die Hydroxid-Ionenkonzentration einer Lösung, deren pH-Wert 10,65 beträgt?

Zunächst berechnet man die Wasserstoff-Ionenkonzentration dieser Lösung:

$$\lg[\text{H}^+] = -10,65$$

$$\lg[\text{H}^+] = -0,35 - 11$$

$$[\text{H}^+] = 2,24 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Der erhaltene Wert wird in Gleichung (3) eingesetzt:

$$1,0 \cdot 10^{-14} = [\text{OH}^-] \cdot 2,24 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,24 \cdot 10^{-11}}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

In der Lösung beträgt die Hydroxid-Ionenkonzentration $4,47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

- Berechnen Sie den pH-Wert folgender Lösungen:
a) 0,1n Äthansäure, b) 0,01n Natriumhydroxid, c) 0,2n Salzsäure!
- Wie groß ist die Wasserstoff-Ionenkonzentration einer 0,2n Ammoniaklösung, die bei einer bestimmten Temperatur zu 1,6% dissoziiert?
Wie groß ist die Wasserstoff-Ionenkonzentration einer Lösung mit dem pH-Wert 9,15? 300 ml verdünnte Natronlauge enthalten 2,5 g Natriumhydroxid.
Wie groß sind Molarität und pH-Wert der Lösung, wenn der Dissoziationsgrad 100% beträgt?
Ermitteln Sie die Hydroxid-Ionenkonzentration und den pH-Wert von Bariumhydroxid-lösung, wenn 0,5 g Bariumhydroxid zu 250 ml Lösung aufgelöst werden!

7. Hydrolyse

Die wäßrigen Lösungen von Salzen reagieren basisch, sauer bzw. neutral.

14



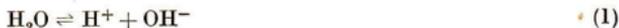
Man löst Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumäthanat, Ammoniumchlorid und Aluminiumsulfat in destilliertem Wasser auf und bestimmt den pH-Wert der Lösungen mittels Unitestpapier.

- Fertigen Sie über das Versuchsergebnis eine Tabelle an. Richten Sie dazu folgende Spalten ein: Reaktionsbereich, untersuchte Lösung!

In wäßrigen Salzlösungen, die sauer oder basisch reagieren, läuft die **Hydrolyse** ab. Die Hydrolyse kann als Umkehrung der **Neutralisation** aufgefaßt werden.

- Überprüfen Sie Ihre Kenntnisse über die Hydrolyse!

Bei diesem Vorgang wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gestört, weil die Ionen des Wassers mit den dissoziierten Ionen in Beziehung treten. In einer Lösung von Natriumäthanat sind für die Hydrolyse folgende Gleichgewichtsreaktionen entscheidend:



Äthanat-Ionen und Wasserstoff-Ionen aus der Dissoziation des Wassers (1) verbind-

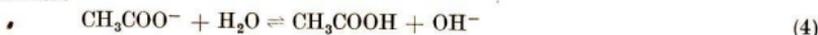
den sich zu undissoziierter Äthansäure (2), und es stellt sich ein Dissoziationsgleichgewicht ein:



Dazu reicht aber die anfangs vorhandene Wasserstoff-Ionenkonzentration nicht aus. Als Folge der Vereinigung von Wasserstoff-Ionen mit den Äthanat-Ionen wird das Dissoziationsgleichgewicht (1) gestört und weitere Wassermoleküle dissoziieren.

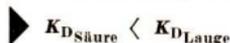
- Erklären Sie diesen Vorgang mit der mathematischen Formulierung des Dissoziationsgleichgewichtes!

Zwischen den Dissoziationsvorgängen entsteht ein Gleichgewicht, das **Hydrolysen-gleichgewicht**, in dem freie Hydroxid-Ionen bestehen. Folglich reagiert die Lösung basisch.

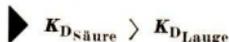


- Erklären Sie die saure Reaktion einer Ammoniumchloridlösung!
Weshalb scheidet sich bei längerer Aufbewahrung von Eisen(III)-chloridlösung ein rotbrauner Niederschlag ab?
Weshalb hydrolysiert Natriumchloridlösung nicht?

Aus diesen Überlegungen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:
Eine Salzlösung reagiert **basisch**, wenn das Salz aus den Anteilen einer schwachen Säure und einer starken Base besteht. Dann gilt:



Eine Salzlösung reagiert **sauer**, wenn das Salz aus den Anteilen einer starken Säure und einer schwachen Base besteht. Dann gilt:



Eine Salzlösung reagiert **neutral**, wenn das Salz aus den Anteilen einer starken Säure und gleich starken Base besteht. Dann gilt:



Besteht ein Salz aus den Anteilen einer schwachen Säure und einer schwachen Base, dann tritt auch Hydrolyse ein. Sie wirkt sich aber nur nach außen hin aus, wenn sich die Dissoziationskonstanten der beiden Anteile unterscheiden. So reagiert Ammoniumäthandiat schwach sauer, Ammoniumcarbonat schwach basisch.

- ▶ Die Stärke der Hydrolyse ist abhängig von der unterschiedlichen Größe der Dissoziationskonstanten der Säure oder Lauge, aus der das Salz entstanden ist.

Die Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für das Hydrolysen-gleichgewicht (4) lautet:



Die Konzentration des Wassers verändert sich bei der Hydrolyse nur unwesentlich und kann daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Man erhält dann die Hydrolysenkonstante K_H :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_H \quad (6)$$

Die Formulierung der Hydrolysenkonstante ist für Salzlösungen, die infolge der Hydrolyse sauer oder basisch reagieren, unterschiedlich. Für den ersten Fall gilt:

$$\frac{[\text{KatOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Kat}^+]} = K_H,$$

für den zweiten gilt dagegen:

$$\frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = K_H$$

8. Löslichkeitsprodukt

Zur qualitativen und quantitativen Analyse werden Fällungsreaktionen benutzt.

14



Einige Milliliter Natriumchloridlösung gibt man in ein Reagenzglas. Dann säuert man die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure an, um eventuell vorhandene Carbonate zu beseitigen und setzt einige Tropfen verdünnte Silbernitratlösung zu.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!

Bei Versuch 14 fällt Silberchlorid auf Grund seiner geringen Löslichkeit in Wasser aus.

- Was verstehen Sie unter Löslichkeit?
Wovon ist die Löslichkeit abhängig?

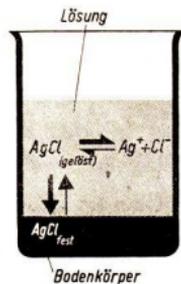
Die Lösung über dem Bodenkörper im Reagenzglas ist demnach an Silberchlorid gesättigt.

- Entscheiden Sie, ob ein homogenes oder heterogenes System vorliegt!

Ihre Konzentration ist sehr klein, da sich in 100 g Wasser nur $1,7 \cdot 10^{-4}$ g Silberchlorid lösen. Das gelöste Silberchlorid dissoziiert fast vollständig. In der gesättigten Silberchloridlösung ist deshalb nur wenig undissoziiertes Silberchlorid vorhanden. In diesem System bestehen folgende Gleichgewichte (Abb. 23):



Abb. 23 In einer gesättigten Silberchloridlösung mit Bodenkörper bestehen zwei Gleichgewichte



Für die Dissoziationskonstante des Silberchlorids gilt:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = K_{D_{\text{AgCl}}}$$

Durch das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gelöstem Silberchlorid bleibt die Konzentration des gelösten, undissoziierten Silberchlorids konstant. Sie kann daher in die Dissoziationskonstante einbezogen werden:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{D_{\text{AgCl}}} \cdot [\text{AgCl}]$$

Der Wert für die Dissoziationskonstante ist sehr groß, der Wert für die Konzentration an gelöstem undissoziiertem Silberchlorid dagegen sehr klein. Das Produkt beider ergibt einen Wert mittlerer Größenordnung, den Wert für das Löslichkeitsprodukt. Somit ist das Löslichkeitsprodukt L_{AgCl} gleich dem Produkt aus der Silber- und Chlorid-Ionenkonzentration:

► $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L_{\text{AgCl}}$

Diese Überlegungen sind auf andere gesättigte Salzlösungen übertragbar, wenn die Konzentration der Ionen so klein ist, daß keine merkliche gegenseitige Beeinflussung auftritt. Diese Bedingung ist bei schwer löslichen Salzen erfüllt. Das Löslichkeitsprodukt ist wie die Dissoziationskonstante ebenfalls temperaturabhängig (Tab. 25).

Tabelle 25 Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids in Abhängigkeit von der Temperatur

| Temperatur °C | Löslichkeitsprodukt $L_{\text{AgCl}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$ |
|------------------|---|
| 5 | $0,2 \cdot 10^{-10}$ |
| 10 | $0,4 \cdot 10^{-10}$ |
| 25 | $1,6 \cdot 10^{-10}$ |
| 50 | $13,2 \cdot 10^{-10}$ |
| 100 | $21,5 \cdot 10^{-10}$ |

► Das Produkt aus den Maßzahlen der molaren Konzentrationen der Ionen eines Salzes in einer gesättigten Lösung bei konstanter Temperatur wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet.

$$[\text{Kat}^+][\text{An}^-] = L_{\text{KatAn}}$$

Das Löslichkeitsprodukt ist eine wichtige Angabe für die qualitative und quantitative Analyse.

15



Zu einer Bleiäthanatlösung setzt man tropfenweise verdünnte Salzsäure zu und filtriert. Zu einem Teil des Filtrates (gesättigte Blei(II)-chloridlösung) gibt man verdünnte Salzsäure, zum anderen Bleiäthanatlösung.

Das Löslichkeitsprodukt für Blei(II)-chlorid lautet:

$$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = L_{\text{PbCl}_2} = 4,6 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

Fügt man der gesättigten Blei(II)-chloridlösung Blei(II)-Ionen zu, so wird der Wert für das Löslichkeitsprodukt überschritten. Der Wert bleibt konstant, wenn sich Blei(II)-Ionen mit Chlorid-Ionen zu undissoziiertem Blei(II)-chlorid vereinigen. Es entsteht ein Niederschlag von Blei(II)-chlorid.

► **In einer gesättigten Lösung wird ein schwer lösliches Salz durch gleichionigen Zusatz gefällt.**

Diese Gesetzmäßigkeit ermöglicht es, ein Ion durch einen Überschuß an Fällungsmittel vollständig auszufällen. So können beispielsweise Silber-Ionen weitgehend entfernt werden, wenn man Chlorid-Ionen im Überschuß zusetzt. Nach dem Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid beträgt die Silber-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung rund $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,10 \cdot (10^{-5} \cdot 10^{-5}) = 1,10 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

Erhöht man die Chlorid-Ionenkonzentration von 10^{-5} auf $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, dann muß die Silber-Ionenkonzentration auf $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ absinken, der Wert für das Löslichkeitsprodukt bleibt dann erhalten:

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,10 \cdot (10^{-6} \cdot 10^{-4}) = 1,10 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

► **Ein Überschuß an Fällungsmittel führt zu einer vollständigeren Ausfällung eines Ions.**

In der **Gravimetrie**, einem Teilgebiet der quantitativen Analyse, werden einzelne Ionen dadurch quantitativ ermittelt, daß man sie in einen schwer löslichen Niederschlag überführt. Der Niederschlag wird getrocknet oder geglüht und anschließend gewogen. Verwendet man Fällungsmittel im Überschuß, so erhält man hier ein genaueres Analysenergebnis.

Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes kann man errechnen, wie hoch die Konzentration eines Fällungsmittels sein muß, damit eine Ionenart gefällt wird.

Aus der Größe des Löslichkeitsproduktes für Blei(II)-chlorid und für Silberchlorid ist abzuleiten, daß die Silber-Ionen bei Salzsäurezugabe wesentlich eher ausfallen als die Blei(II)-Ionen.

● *Begründen Sie diese Aussage!*

Im folgenden soll berechnet werden, wie groß die Chlorid-Ionenkonzentration sein muß, um Silber- und Blei(II)-Ionen aus einer 0,1 n Lösung auszufällen. Die Konzentration beträgt für die Ionen:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die notwendige Chlorid-Ionenkonzentration wird aus den Löslichkeitsprodukten ermittelt.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-]^2 = \frac{4,6 \cdot 10^{-5}}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{4,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Blei(II)-Ionen fallen bei einer Chlorid-Ionenkonzentration von $10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ aus, Silber-Ionen werden dagegen bereits bei einer Chlorid-Ionenkonzentration von $10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gefällt.

► Aus dem Löslichkeitsprodukt läßt sich die für Fällungsreaktionen notwendige Menge Fällungsmittel errechnen.

16



Einige Milliliter verdünnte Nickelsulfatlösung werden auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu einem Teil der Lösung gibt man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, dem anderen Teil setzt man frisch hergestellte Ammoniumsulfidlösung zu.

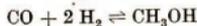
- Beobachten Sie die Ausfällung von Nickelsulfid!
Wie lauten die Reaktionsgleichungen für die Fällungsreaktion?

In der salzsauren Lösung wird die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs zurückgedrängt, so daß die Sulfid-Ionenkonzentration nicht ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des Nickelsulfids zu überschreiten. Das gelingt erst durch Zugabe von Ammoniumsulfidlösung, weil infolge der beinahe vollständigen Dissoziation des Salzes die Sulfid-Ionenkonzentration sehr groß ist.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Wieviel Gramm 100% iges Kaliumchlorid enthalten 20 kg einer 0,8% igen Kaliumchloridlösung?
2. 60 ml absolutes Äthanol sind in 260 ml eines Äthanol-Wasser-Gemisches enthalten. Wieviel Volumenprocente Äthanol enthält die Lösung?
3. Wie groß ist die Konzentration (Masseprozent) einer Natronlauge, die in 1 l Lauge 32,5 g Natriumhydroxid enthält $\left(\rho = 1,042 \frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)$?
4. Geben Sie die Molarität und Normalität von Lösungen an, die in 1 l folgende Stoffmengen enthalten:
 - a) 7,3 g HCl, b) 60,0 g NaOH, c) 9,8 g H_2SO_4 , d) 106,0 g Na_2CO_3 !

5. Wieviel Gramm 100% iges Natriumcarbonat benötigt man zur Herstellung von 750 ml 0,2n Natriumcarbonatlösung?
6. Geben Sie die Konzentration einer 7,1% igen Natriumcarbonatlösung $\left(\rho = 1,075 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \right)$ in $\frac{\text{Val}}{\text{l}}$ an!
7. Zu 260 kg einer 40% igen Kaliumchloridlösung werden 1,6 m³ Wasser gegeben. Welche Konzentration besitzt die verdünnte Lösung?
8. Beschreiben Sie das Wesen des dynamischen Gleichgewichts!
9. Was verstehen Sie unter dem Prinzip von LE CHATELIER?
10. Wodurch kann ein chemisches Gleichgewicht beeinflußt werden?
11. Wieviel Mol Ester entstehen im Gleichgewicht, wenn 3 Mol Alkohol und 2 Mol Säure umgesetzt werden ($K_G = 4$)?
12. Stellen Sie für folgende Reaktionen das Massenwirkungsgesetz auf!



13. Weshalb gilt das Massenwirkungsgesetz nur für die elektrolytische Dissoziation schwacher Säuren und schwacher Basen?
14. Weshalb ist die Dissoziationskonstante ein Maß für die Stärke eines Elektrolyten?
15. Wie groß ist der Dissoziationsgrad einer 0,1n Äthansäure, deren Dissoziationskonstante $1,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt?
16. Weisen Sie anhand der Formel: $K_D = \frac{\alpha^2 n}{1 - \alpha}$ nach, daß der Dissoziationsgrad mit wachsender Verdünnung ansteigt!
17. Wie groß ist die Hydroxid-Ionenkonzentration einer Ammoniaklösung, deren pH-Wert 8,5 beträgt?
18. Weshalb sinkt der pH-Wert einer verdünnten Äthansäure bei Zugabe von Natriumäthanat?
19. Weshalb reagiert eine wäßrige Eisen(III)-chloridlösung sauer?
20. Begründen Sie qualitativ, weshalb Magnesiumhydroxid nicht ausfällt, wenn zu einer Magnesiumchloridlösung verdünnte Ammoniaklösung zugegeben wird, die mit Ammoniumchlorid abgestumpft ist!
21. Unter welchen Bedingungen entstehen bei der Reaktion zweier Elektrolyte sichtbare Reaktionsprodukte?

Zur Elektrolyse

1. Elektrolytische Leitfähigkeit

a) Wesen der elektrolytischen Leitfähigkeit

Elektrolytische Leitfähigkeit eines Stoffes liegt vor, wenn elektrische Ladungen durch Ionen transportiert werden. Dabei ist es für das Wesen der elektrolytischen Leitfähigkeit gleichgültig, ob eine Lösung, eine Schmelze oder ein fester Körper vorliegt. Die Voraussetzung für den Transport elektrischer Ladungen ist, daß bewegliche Ionen vorhanden sind. Unter Ionen versteht man elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen. Je nachdem, ob sie positiv oder negativ geladen sind, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zur Katode oder Anode wandern, heißen sie **Kationen** oder **Anionen**.

- *Nennen Sie Beispiele für Kationen und Anionen!*
Wodurch unterscheiden sich Kationen und Anionen von den Atomen?
Wie erklären sich die unterschiedlichen Eigenschaften zwischen den Atomen und Ionen?

Während bei der **metallischen Leitfähigkeit** nur eine Ladungsträgerform, das Elektron, den Ladungstransport übernimmt, sind bei der elektrolytischen Leitfähigkeit stets Kationen und Anionen beteiligt.

▶ **Die elektrolytische Leitfähigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß Kationen und Anionen etwa anteilig den Ladungstransport übernehmen.**

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse in der wäßrigen Lösung. Die Kraft (\mathfrak{F}), die auf ein Ion während der Elektrolyse einwirkt und seine Bewegung verursacht, ist durch das Produkt aus der Feldstärke (\mathfrak{E}) und der Ladung des Ions (Q) gegeben:

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \cdot Q \quad (1)$$

Die Geschwindigkeit (v), mit der ein Ion infolge der Kraft (\mathfrak{F}) durch die Lösung gezogen wird, hängt von dem Widerstand (W) ab, der die Bewegung zu hemmen sucht:

$$v = \frac{\mathfrak{F}}{W} \quad (2)$$

Der Widerstand wird von den Lösungsmittelmolekülen geleistet. Wenn man die Ionen mit ihrer Hydrathülle als kugelförmige Teilchen betrachtet, kann man das STOKESCHES Gesetz anwenden. Danach gilt für den Strömungswiderstand:

$$W = 6\pi r \eta \quad (3)$$

Darin bedeuten r den Teilchenradius und η die Viskosität der Lösung. In Verbindung mit den Gleichungen (1) und (2) folgt daraus für die Geschwindigkeit der Ionen:

$$v = \frac{\mathfrak{E} \cdot Q}{6\pi \cdot r \cdot \eta} \quad (4)$$

Beispiel: Die Geschwindigkeit der Ionen soll aus folgenden Werten berechnet werden:
 Ionenradius mit Hydrathülle: $r = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, Elektrodenabstand: $l = 10$ cm, Spannung:
 $U = 10$ V, Ladung: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, Viskosität: $\eta = 10^{-2} \frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2}$

$$v = \frac{10 \text{ V} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul} \cdot \text{cm}^2}{6 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 10^{-2} \cdot \text{dyn} \cdot \text{s} \cdot 10 \text{ cm}}$$

Berücksichtigt man, daß $W_s = 10^7 \text{ erg} = 10^7 \text{ dyn} \cdot \text{cm}$ ist, so ergibt sich:

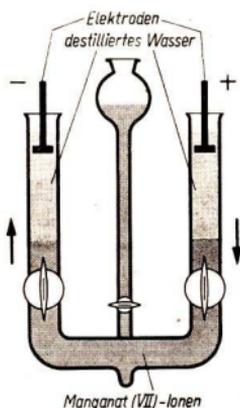
$$v = \frac{10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ dyn} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot 10^7}{6 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 10^{-2} \cdot \text{dyn} \cdot \text{s} \cdot 10 \text{ cm}}$$

$$v = \frac{1,6}{6 \cdot 3,14 \cdot 4} \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$v = 2,12 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mm}}{\text{min}}$$

Die Geschwindigkeiten der Ionen lassen sich experimentell im Apparat nach NERNST bestimmen (Abb. 24). Dieser Apparat besteht aus einem U-Rohr, in das in der Mitte ein Niveaugefäß mit Hahn eingeschmolzen ist und dessen Schenkel mit Hähnen versehen sind.

Abb. 24 Die Geschwindigkeit von Ionen in wässriger Lösung wird gemessen



17



Vom Niveaugefäß aus wird zunächst so viel des Elektrolyten in das U-Rohr eingelassen, bis die Flüssigkeit die Hahnbohrungen in den U-Schenkeln füllt. Nun werden alle Hähne geschlossen. In beide Schenkel füllt man darauf so viel destilliertes Wasser, daß es gleich hoch in den Schenkeln etwa 4 cm steht. Jetzt werden sehr langsam die beiden Schenkel geöffnet und darauf so viel Elektrolyt vom Niveaugefäß aus langsam nachgefüllt, bis die in die U-Schenkel reichenden Elektroden voll in das destillierte Wasser eintauchen. An die Elektroden wird eine Gleichspannung von 220 V gelegt. Die Wanderungsgeschwindigkeit einer der Grenzflächen wird als Maß für die Geschwindigkeit der Ionen betrachtet.

Daß die Ionen auf ihrem Wege im elektrischen Feld tatsächlich von den Flüssigkeitsmolekülen gebremst werden, zeigt Versuch 18.

18



Nach Abbildung 25 wird in eine Abdampfschale mit geraden Wänden eine Kupferingelektrode und eine Kupfermittelelektrode gebracht. Als Elektrolyt dient 20% ige Kupfersulfatlösung. Wenn eine Spannung angelegt wird, bewegen sich die Kupfer(II)-Ionen radial von außen zu der als Minuspol geschalteten Mittelelektrode (Abb. 26). Man läßt nun senkrecht durch die Lösung ein Magnetfeld wirken. Die Ionen werden, entsprechend der 3-Finger-Regel der rechten Hand, abgelenkt und erreichen die Mittelelektrode auf Spiralbahnen.

Durch einen Schwimmer (vgl. Abb. 25) wird die Bewegung der Flüssigkeit besonders deutlich sichtbar.

Daß die gesamte Flüssigkeit strömt, beweist das Auftreten von Reibung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

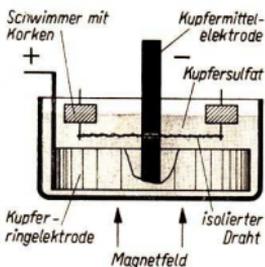


Abb. 25
Nachweis der Ionenreibung

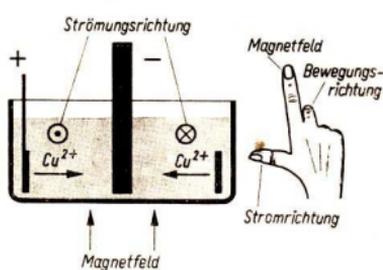


Abb. 26 Die Kupfer(II)-Ionen bewegen sich zur Mittelelektrode

► **Bei der Ionenwanderung tritt Reibung zwischen Lösungsmittelmolekülen und Ionen auf.**

In nichtwässrigen Lösungsmitteln und in Schmelzen, in denen elektrolytische Leitfähigkeit auftritt, liegen weitgehend ähnliche Verhältnisse vor wie in wässrigen Lösungen.

Bei Festkörpern, zum Beispiel aus Ionengittern aufgebauten Salzen, ist jedoch der Anteil der Kationen und Anionen am Ladungstransport meist sehr unterschiedlich. Dies führt man auf die unterschiedliche Beweglichkeit der beiden Ionenarten zurück. Bei bestimmten Temperaturen kann eine Ionenart fast den gesamten Ladungsaustausch übernehmen. Diese Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß man jeder Ionenart ein eigenes Gitter zuschreibt. Eines der beiden Gitter kann bei einer bestimmten Temperatur schon geschmolzen vorliegen. Die Ionen dieses Gitters haben dann natürlich die größere Beweglichkeit und damit den größeren Anteil am Ladungstransport.

Gegenüber metallischen Leitern ist die Leitfähigkeit der elektrolytischen Leiter sehr viel geringer. Maßgebend dafür ist die geringe Beweglichkeit der schweren Ionen gegenüber den in einem Metall vorhandenen leicht beweglichen Elektronen.

b) Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur

Bei Metallen sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Der Widerstand eines metallischen Leiters wächst mit steigender Temperatur, weil durch die stärker werdenden Wärmeschwingungen der ortsgelassenen Metall-Ionen die Beweglichkeit der Elektronen beeinträchtigt wird.

Bei Elektrolyten wird der mechanische Widerstand (s. S. 78), den die wandernden Ionen zu überwinden haben, durch die Viskosität der Flüssigkeit verursacht. Mit steigender Temperatur wird aber die Viskosität einer Flüssigkeit im allgemeinen kleiner. So beträgt die Viskosität von Wasser bei 20 °C etwa $10^{-2} \text{ dyn} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2} = 1 \text{ cP}$ (1 Centipoise), bei 50 °C etwa nur die Hälfte. Demzufolge nimmt auch die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur bei den Elektrolyten zu. Das zeigt auch Versuch 19.



In ein U-Rohr (Abb. 27) füllen wir 20% ige Kupfersulfatlösung und hängen in jeden Schenkel einen Kupferblechstreifen als Elektrode. Eine Glühlampe von 6 V und 0,1 A wird mit der Spannungsquelle geschaltet. Die Spannung wählen wir so, daß die Lampe gerade glimmt. Erwärmt man jetzt das U-Rohr, dann leuchtet die Lampe mit steigender Temperatur immer heller, d. h., der Strom steigt an. Bei konstant bleibender Spannung ist dies aber nur möglich, wenn der Widerstand entsprechend kleiner geworden ist.

► Die elektrolytische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

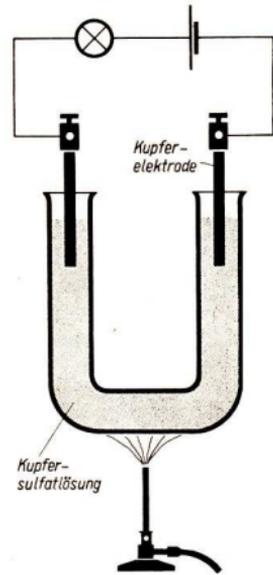


Abb. 27 Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit

c) Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Konzentration

Nach den bisher gewonnenen Vorstellungen vom Wesen der elektrolytischen Leitfähigkeit müßte man annehmen, daß die Leitfähigkeit um so besser ist, je mehr Ionen in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung stehen. Tatsächlich steigt auch die Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Konzentration. Allerdings wird dieser Anstieg mit wachsender Konzentration geringer.

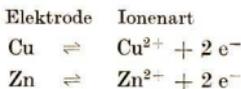
Bei praktisch zu 100% dissoziierten Stoffen, wie den Salzen, beruht diese Erscheinung darauf, daß die in immer stärkerer Konzentration auftretenden Ionen sich gegenseitig behindern. Durch die von den Ionen ausgehenden elektrischen Felder beeinflussen sie sich gegenseitig. Bei schwachen Säuren und Laugen kommt verstärkend hinzu, daß deren Dissoziation mit steigender Konzentration abnimmt.

► Im allgemeinen steigt die Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit der Konzentration.

2. Elektrolyse ohne und mit Polarisation

Nachdem die Ionen den Weg zur Katode oder Anode zurückgelegt haben, folgen an den Elektroden Entladungsvorgänge.

Betrachten wir zunächst den Fall, bei dem die Elektrode und die Ionenart dem gleichen Element angehören.



Ist die Elektrode als Katode geschaltet, verläuft der Prozeß von rechts nach links, bei Schaltung der Elektrode als Anode umgekehrt. Nach der Spannungsreihe der Metalle ist bei jedem Metall ein unterschiedliches Potential erforderlich, um es vom Atomzustand in den Ionenzustand zu versetzen. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat mit Kupferelektroden laufen folgende Elektrodenprozesse ab:



Beide Vorgänge unterscheiden sich also nur in ihrer Richtung. Daraus läßt sich schließen, daß sie sich bezüglich des Energieaustausches gegenseitig ausgleichen.

Trägt man für diese Elektrolyse den Strom in Abhängigkeit von der Spannung auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 28). Daraus folgt die Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes für elektrolytische Leiter. Da die Gerade durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft, der Stromfluß also bei beliebiger niedriger Spannung beginnt, müssen die Ionen schon vorhanden gewesen sein, bevor die Spannung angelegt wurde. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man beispielsweise Wasser an Platinelektroden elektrolysiert. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird dem Wasser etwas Schwefelsäure zugegeben. An den Elektroden laufen dabei folgende Prozesse ab:

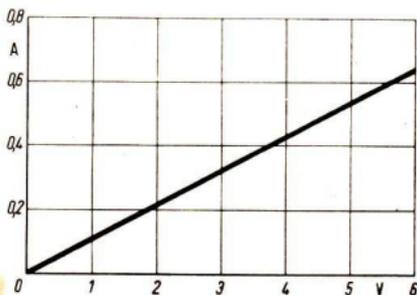
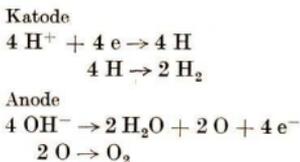


Abb. 28 Strom-Spannungs-Diagramm bei einer Elektrolyse ohne Polarisation

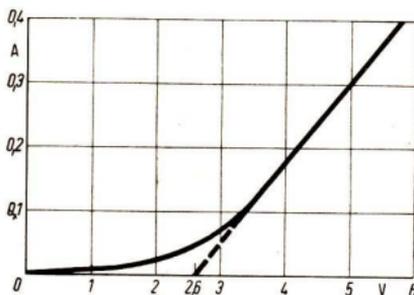


Abb. 29 Strom-Spannungs-Diagramm bei einer Elektrolyse mit Polarisation

Die Katode wird daher nach kurzer Anlaufzeit zur Wasserstoff-, die Anode zur Sauerstoffelektrode. Diesen Vorgang nennt man **Polarisierung** der Elektroden. Beide Elektrodenvorgänge sind verschieden und gleichen sich nicht energetisch aus.

Bei einer Strom-Spannungs-Kurve dieser Art beginnt der geradlinige Anstieg erst, nachdem eine **Mindestspannung** erreicht ist (Abb. 29). Mit dem Beginn der Elektrolyse hat sich ein galvanisches Wasserstoff-Sauerstoff-Element gebildet, dessen Spannung der außen angelegten entgegengerichtet ist. Verlängert man den geradlinigen Teil der Strom-Spannungs-Kurve bis zum Schnitt mit der Abszisse, so ergibt sich als Abszissenabschnitt die **Zersetzungsspannung** des Wassers.

Die Spannung des gebildeten Wasserstoff-Sauerstoff-Elementes bezeichnet man als **Polarisationsspannung**. Sie läßt sich nachweisen, wenn man nach dem Abschalten der Spannungsquelle ein möglichst hochohmiges Voltmeter an die Elektroden anschließt. Der Betrag der so gemessenen Potentialdifferenz ist natürlich kleiner als die aus dem Diagramm gefundene Zersetzungsspannung, weil ein Teil der Spannung innerhalb des Elementes infolge des großen Innenwiderstandes abfällt.

► **Das Strom-Spannungs-Diagramm gibt Auskunft darüber, ob die Elektroden während der Elektrolyse an ihrer Oberfläche qualitativ verändert werden, ob sie polarisiert werden oder nicht. Man unterscheidet daher Elektrolysen ohne und mit Polarisation.**

Bei Elektrolysen mit Polarisation ist stets eine Mindestspannung bis zum geradlinigen Anstieg der Strom-Spannungs-Kurve nötig.

Vollzieht sich die Wanderung der Ionen langsamer als die Umsetzung an den Elektroden, dann wird dadurch eine Konzentrationsänderung des Elektrolyten im Bereich der Elektroden verursacht. Bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösung mit Kupferelektroden bedeutet das, daß im Bereich der Katode die Kupfer-Ionenkonzentration sinkt, wogegen im Bereich der Anode ein Anstieg festzustellen ist. Besonders bei hoher Stromdichte (Strom pro Flächeneinheit der Elektrode) bildet sich zwischen der Katode und der Anode ein **Konzentrationsgefälle**, das eine **Gegenspannung** zur Folge hat. Diese Erscheinung heißt **Konzentrationspolarisation**.

Schließlich kann an einem bestimmten Elektrodenmaterial der Umsetzungsprozeß einer Ionenart gehemmt sein. Dadurch ist für den Elektrodenprozeß eine größere Spannung erforderlich als entsprechend dem Normalpotential zu erwarten wäre. Dieser Effekt, der besonders für die Abscheidung des Wasserstoffs bedeutsam ist, heißt **Überspannung**.

● *Nennen Sie Beispiele für die technische Anwendung der Elektrolyse!*

Was versteht man unter einem Normalpotential?

Begründen Sie die Notwendigkeit der Raffination von Rohkupfer!

Erläutern Sie die entscheidenden Bedingungen für die Funktion des Quecksilberverfahrens bei der Alkalichlorid-Elektrolyse!

Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Elektrodenprozesse des Quecksilberverfahrens bei der Alkalichlorid-Elektrolyse auf!

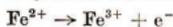
Erläutern Sie das Prinzip der Schmelzflußelektrolyse von Aluminium!

3. Redoxvorgänge

a) Elektrolyse als Redoxvorgang

Unter **Oxydationsvorgängen** werden alle Prozesse verstanden, bei denen von einem Stoff Elektronen abgegeben werden.

Beispiele: Oxydation des Eisen(II)-Ions zum Eisen(III)-Ion



Oxydation von Kupfer zum Kupfer(II)-Ion



Bei **Reduktionsvorgängen** werden von einem Stoff Elektronen aufgenommen.

Beispiele: Reduktion des Silber(I)-Ions zum metallischen Silber



Reduktion des Nickel(III)-Ions zum Nickel(II)-Ion



Bei allen elektrolytischen Prozessen erfolgen an der **Katode** Reduktionsvorgänge, an der **Anode** Oxydationsvorgänge. Eine Reduktion und eine Oxydation sind also miteinander gekoppelt. Derartige Prozesse nennt man **Redoxvorgänge**. Die daran beteiligten Stoffe bezeichnet man als **Redoxsystem**.

Bei der Elektrolyse lassen sich drei Typen unterscheiden:

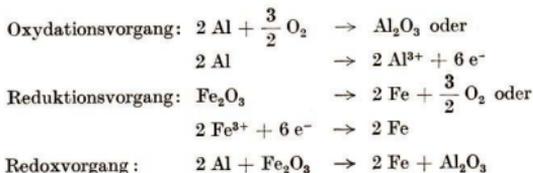
1. Die Energie, die durch Oxydation gewonnen wird, ist genauso groß wie die für die Reduktion erforderliche. Die angelegte Spannung ist daher nur zur Überwindung des ohmschen Widerstandes im Stromkreis erforderlich. Ein Beispiel dafür ist die Elektrolyse von Kupfersulfatlösung an Kupferelektroden, eine Elektrolyse ohne Polarisierung.
2. Die für die Reduktion erforderliche Energie ist größer als die Energie, die durch die Oxydation gewonnen wird. Die zugeführte elektrische Energie muß diesen Mehrbetrag decken und darüber hinaus den ohmschen Widerstand überwinden helfen. Ein Beispiel dafür ist die Elektrolyse von angesäuertem Wasser an Platinelektroden, eine Elektrolyse mit Polarisierung. Hier liegt ein unfreiwilliger oder erzwungener Prozeß vor.
3. Die durch den Oxydationsprozeß gewonnene Energie übersteigt die erforderliche Reduktionsenergie. Das System kann nach außen elektrische Energie abgeben. Beispiele dafür sind galvanische Elemente, Sammler im geladenen Zustand. Hier liegt ein freiwilliger Prozeß vor.

Alle freiwillig verlaufenden Prozesse von Redoxsystemen lassen sich auch als rein chemische Vorgänge durchführen. Zum Unterschied zur Elektrolyse finden dabei Oxydation und Reduktion praktisch ohne räumliche Trennung statt. Entscheidend dafür, ob ein Redoxvorgang freiwillig verläuft, ist die Lage der Normalpotentiale des Oxydations- bzw. Reduktionsvorganges.

b) Redoxvorgänge — Redoxgleichungen

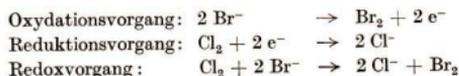
An Beispielen sollen einige Redoxvorgänge behandelt und dabei nacheinander Oxydationsprozeß, Reduktionsprozeß und Bruttovorgang geschrieben werden.

Beispiel: Aluminothermische Erzeugung von Eisen



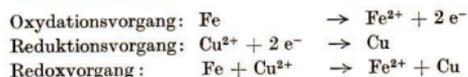
Dieser Prozeß hat beim aluminothermischen Schweißen Bedeutung.

Beispiel: Einwirkung von Chlor auf Bromidlösung



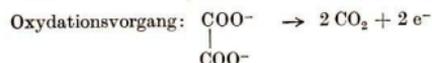
Diesen Vorgang kann man zum Erkennen von Bromid-Ionen anwenden. Das gebildete Brom wird dabei besonders deutlich, wenn der Lösung Tetrachlormethan hinzugefügt wird. Das Brom löst sich dann mit gelb- bis rotbrauner Farbe.

Beispiel: Zementationsprozeß

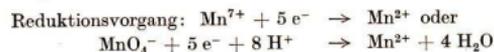


Zementationsprozesse sind bedeutungsvoll für die Gewinnung von Edelmetallen.

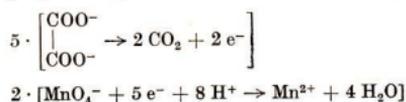
Beispiel: Titration von Äthandisäure mit Kaliumpermanganat

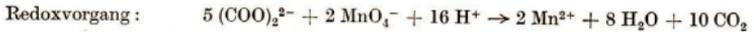


Im Ion MnO_4^- ist Mangan positiv 7wertig. Nach Ablauf des Vorganges liegen doppelt positiv geladene Mangan-Ionen vor.



Werden beide Reaktionen gekoppelt, so ist die oben angegebene Oxydationsgleichung mit dem Faktor 5, die Reduktionsgleichung mit dem Faktor 2 zu multiplizieren. Dies ist notwendig, weil die Zahl der abgegebenen gleich der Zahl der aufgenommenen Elektronen sein muß, da für alle Redoxvorgänge das sogenannte Elektronenneutralisationsprinzip gilt.

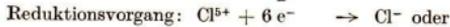
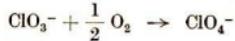




Dieser Vorgang findet allgemein Anwendung bei der quantitativen Bestimmung (Maßanalyse) von Äthandisäure durch Kaliumpermanganat oder umgekehrt.

Beispiel: Disproportionierung von Chlorat

Außer den bisherigen Beispielen gibt es einen Reaktionstyp, bei dem der zu oxydierende und der zu reduzierende Stoff der gleiche ist. So kann beispielsweise Chlorat gleichzeitig sowohl in Perchlorat als auch in Chlorid überführt werden. In Chlorat ist Chlor positiv 5wertig, im Perchlorat positiv 7wertig, im Chlorid negativ 1wertig.



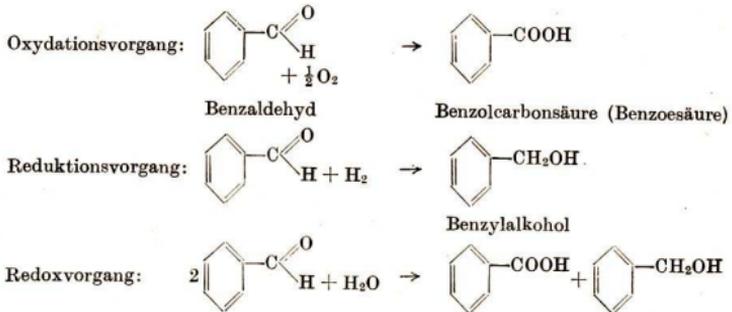
Die Oxydationsgleichung ist hier mit dem Faktor 3 zu multiplizieren, damit abgegebene und aufgenommene Elektronenzahl übereinstimmen. Als Bruttogleichung ergibt sich:



Chlorat ist gleichzeitig zu Perchlorat oxydiert und zu Chlorid reduziert worden. Einen solchen Vorgang, bei dem ein Element gleichzeitig in einen höheren und in einen niedrigen Oxydationszustand übergeht, nennt man gekoppelte Reaktion oder Disproportionierung. Die Disproportionierung ist ein Spezialfall des Redoxvorganges.

Beispiel: CANNIZZAROSCHE¹ Reaktion

Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine Disproportionierung aus dem Bereich der organischen Chemie.



Besonders bei aromatischen Aldehyden verläuft diese Reaktion mit guter Ausbeute.

e) Regeln für das Aufstellen von Redoxgleichungen

Voraussetzung dafür, daß eine Redoxgleichung aufgestellt werden kann, ist die

¹ Diese Reaktion wurde nach seinem Entdecker CANNIZZARO genannt.

Kenntnis der Ausgangsstoffe sowie der Endprodukte. Die Aufstellung der Gleichung erfolgt nach den gleichen 4 Teilschritten, die bei den vorangegangenen Beispielen angewendet wurden:

1. Aufstellung der Gleichung des Oxydationsvorganges
2. Aufstellung der Gleichung des Reduktionsvorganges
3. Gegebenenfalls sind eine oder beide Gleichungen mit Faktoren zu multiplizieren, damit je nach Art des Prozesses eine der folgenden Bedingungen erfüllt wird:
 - a) aufgenommene Elektronen = abgegebene Elektronen
 - b) aufgenommener Sauerstoff = abgegebener Sauerstoff
 - c) aufgenommener Wasserstoff = abgegebener Wasserstoff
 - d) aufgenommener Sauerstoff $\left(\frac{1}{2} \text{O}_2\right) \triangleq$ abgegebener Wasserstoff (H_2) bzw. abgegebener Sauerstoff $\left(\frac{1}{2} \text{O}_2\right) \triangleq$ aufgenommener Wasserstoff (H_2).

Die Bedingungen b), c), d) lassen sich stets auf die Bedingung a) zurückführen; denn das Aufnehmen von Sauerstoff ist formal gleichbedeutend mit der Abgabe von Elektronen; das Aufnehmen von Wasserstoff ist formal gleichbedeutend mit der Elektronenaufnahme.

4. Summierung der beiden Gleichungen.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Nennen Sie Beispiele für unterschiedliche Eigenschaften von Atomen und davon abgeleiteten Ionen!
2. In einem U-Rohr wird 0,02 n Kaliumpermanganatlösung in bei den Schenkeln mit 0,02 n Kaliumnitratlösung vorsichtig gleich hoch überschichtet, so daß keine Vermischung eintritt. Die Spannung soll 110 Volt, der Elektrodenabstand 30 cm betragen. Nach 15 Minuten weisen die Trennflächen eine Höhendifferenz von 3,7 cm auf. Wie groß ist die Geschwindigkeit der hydratisierten Permanganationen?
3. Was geschieht, wenn man beim Versuch über den Nachweis der Ionenreibung a) die Pole der Spannungsquelle vertauscht, b) die Richtung des Magnetfeldes umkehrt?
4. Erläutern Sie die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Temperatur bei metallischen und elektrolytischen Leitern! Begründen Sie die Unterschiede!
5. Warum ist ein Bleiakкумуляtor eines Kraftwagens in der kalten Jahreszeit weniger leistungsfähig?
6. Welche Zusammenhänge bestehen zwischen Konzentration und Leitfähigkeit bei Elektrolyten?
7. Verläuft die Elektrolyse von verdünnter Salzsäure an Platinelektroden mit oder ohne Polarisation? Begründen Sie ihre Aussagen!

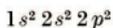
8. Warum sinkt die Spannung eines Sammlers, wenn ihm kurze Zeit ein starker Strom entnommen wird?
9. Worauf beruht der Reinigungsprozeß bei der elektrolytischen Kupferraffination?
10. Warum müssen die Rohrleitungen, die bei der Kupferraffination zum Umpumpen des Elektrolyten dienen, aus einem nichtleitenden Material sein?
11. Berechnen Sie die Stromausbeute, wenn je Tonne Kupfer 290 kWh elektrische Energie benötigt werden und die Badspannung 0,35 V beträgt (Faradaysche Gesetze)!
12. Welchen Vorteil bringt Quecksilber als Katodenmaterial bei der Alkalichlorid-Elektrolyse?
13. Was ist bei einem höheren Gehalt als 0,5% Natrium im Amalgam zu befürchten?
14. Warum ist für die Gewinnung von Aluminium ein anderes Verfahren nötig als für Eisen?
15. Wie erzeugt man die für die Schmelzflußelektrolyse erforderliche Temperatur?
16. Wie groß ist die Energieausbeute, wenn für 1 Tonne Aluminium 18000 kWh benötigt werden?
17. Berechnen Sie die Stromwärme, die bei der Erzeugung von 1 Tonne Aluminium erzeugt wird!
18. Was versteht man unter einem Redoxvorgang?
19. Was ist eine Disproportionierung?
20. Was geschieht, wenn man einen blanken Kupferblechstreifen in eine verdünnte Silbernitratlösung taucht?
Stellen Sie die entsprechende Redoxgleichung auf!
Begründen Sie die Erscheinung!
21. Bei der Gewinnung von Blei wird teilweise so gearbeitet, daß der Röstprozeß des Bleisulfids unterbrochen wird, wenn ein bestimmtes Verhältnis von Bleioxid zu Bleisulfid vorliegt. Ohne Luftzufuhr, nur durch Erhitzen wird der Rest an Bleisulfid durch Bleioxid reduziert. Stellen Sie für dieses Verfahren die Reaktionsgleichung auf! Bei welchem Verhältnis von Bleioxid zu Bleisulfid ist das Rösten zu unterbrechen, damit das reduzierende Rösten zum Ziele führt?
22. Maßanalytisch bestimmt man die Konzentration von Eisen(II)-Ionen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Wie lautet die Reaktionsgleichung, wenn Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxydiert und die Manganat(VII)-Ionen zu Mangan(II)-Ionen reduziert werden?
23. Beim Einleiten von Chlorgas in verdünnte Natronlauge tritt Proportionierung zu Chlorid und Hypochlorid auf. Wie lautet die Redoxgleichung?
24. Leitet man Chlor in eine Jodidlösung, dann wird zunächst elementares Jod ausgeschieden; beim weiteren Einleiten wird das Jod weiter zum JO_3^- -Ion oxydiert.
Stellen Sie die Reaktionsgleichung für beide Vorgänge auf!

Ergänzungen zur organischen Chemie

Struktur der organischen Verbindungen

1. Einfachbindung

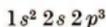
Der charakteristische Bestandteil der organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. Ein Kohlenstoffatom besitzt 6 Elektronen. Davon befinden sich im Grundzustand zwei auf der $1s$ -Bahn, zwei auf der $2s$ - und zwei auf der $2p$ -Bahn. Man schreibt dies folgendermaßen:



Die hochgestellte Zahl gibt die Anzahl der Elektronen an.

- *Auf welcher Schale befinden sich die $2s$ - und $2p$ -Elektronen?*

Geht das Kohlenstoffatom eine Verbindung ein, muß es erst in einen angeregten Energiezustand überführt werden. Das kommt darin zum Ausdruck, daß ein Elektron von der Bahn $2s$ auf die Bahn $2p$ gehoben wird. Es ergibt sich folgender höherer Energiezustand:

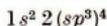


Das Kohlenstoffatom hat auf der äußersten Schale 4 Einzelelektronen und ist in der Lage, vier Atombindungen einzugehen.

- *Wie kommt es zu einer Atombindung?*

Da sich ein Elektron von den anderen unterscheidet, müßte auch die eine Atombindung unterschiedlich sein. Da das aber nicht der Fall ist, nimmt man an, daß sich die Bahnunterschiede ausgleichen und alle vier Elektronen auf ein neues Energieniveau gebracht werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als **Bastardisierung**¹ oder **Hybridisation**.

Beim Kohlenstoffatom spricht man von einer **sp^3 -Hybridisation**, das heißt, ein s -Elektron und 3 p -Elektronen haben den gleichen Energiezustand. Im Kohlenstoffatom liegt daher folgender Elektronenzustand vor:



Dadurch entstehen im Methanmolekül vier völlig gleiche Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Sie bestehen immer aus einem s -Elektron des Wasserstoffatoms und aus einem hybridisierten Elektron des Kohlenstoffatoms. Die Bereiche dieser beiden

¹ Bastard = Mischling

Elektronen überlappen sich teilweise. Die so entstandenen Atomverbindungen heißen **Sigma-Bindungen (σ -Bindungen)**; die beiden Elektronen werden als **σ -Elektronen** bezeichnet. Räumlich kann man sich das Methanmolekül als Tetraeder vorstellen (Abb. 30), in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom liegt und die Bindungskräfte nach den vier Ecken gerichtet sind.

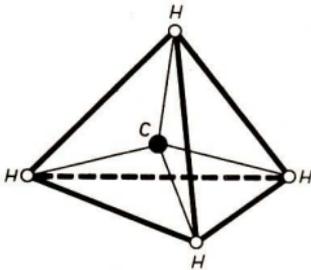
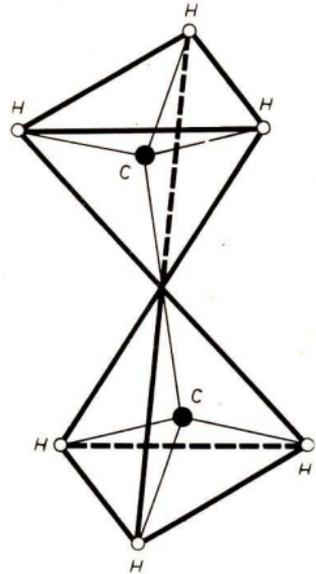
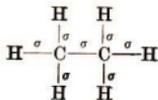


Abb. 30 Tetraedermodell des Methans

Abb. 31 Molekülmodell des Äthans



Im Tetraedermodell des Äthans berühren sich die zwei Tetraeder mit einer Spitze (Abb. 31). Dabei ändert sich nichts an der Art und der Richtung der Bindungen. Deshalb ist auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine σ -Bindung. Sie besteht aus zwei sp^3 -hybridisierten Elektronen, die je einem Kohlenstoff entstammen und sich gleichfalls überlappen. Im Äthanmolekül bestehen also sieben σ -Bindungen. Eine solche Bindung ist verhältnismäßig reaktionsträge.



► Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung entsteht durch Kopplung zweier hybridisierter Elektronen.

2. Doppelbindung

Das typische Kennzeichen der Alkene ist eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen.

● Nennen Sie wichtige Alkene und schreiben Sie die Strukturformeln dazu auf!

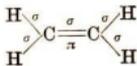
Man müßte eigentlich annehmen, daß eine solche Doppelbindung die Kohlenstoffatome fester zusammenhält als eine Einfachbindung. Das chemische Verhalten der Alkene zeigt jedoch, daß gerade die Doppelbindung die reaktionsfähigste Stelle im Molekül ist.

- Was können Sie beobachten, wenn in Bromwasser Äthen eingeleitet wird?
Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Auf welche Änderung der Bindungsverhältnisse ist diese Reaktion zurückzuführen?
Was verstehen Sie unter einer Additionsreaktion?
Stellen Sie für eine solche Additionsreaktion Reaktionsgleichungen auf!

Zu einer Erklärung dieses chemischen Verhaltens kommt man, wenn man die Doppelbindung mit Hilfe der Elektronentheorie deutet. Man hat festgestellt, daß zwischen den Kohlenstoffatomen tatsächlich zwei Elektronenpaare vorhanden sind. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Bindungsenergie. Man nimmt an, daß in diesem Falle nur eine sp^2 -Hybridisation vorliegt. Ein p -Elektron ist also übriggeblieben.

- Erklären Sie den Begriff sp^2 -Hybridisation!

Wenn sich nun zwei p -Elektronen aus zwei Kohlenstoffatomen miteinander verbinden, entsteht eine neue Bindung, die man als π -Bindung bezeichnet. Die daran beteiligten Elektronen nennt man π -Elektronen. Im Äthenmolekül liegen also 5 σ -Bindungen und eine π -Bindung vor.



Die Winkel zwischen den σ -Bindungen betragen 120° . Alle σ -Bindungen befinden sich in einer Ebene. Das Wirkungsfeld der π -Bindung steht senkrecht dazu (Abb. 32). Im Tetraedermodell berühren sich dann beide Tetraeder mit den Kanten (Abb. 33).

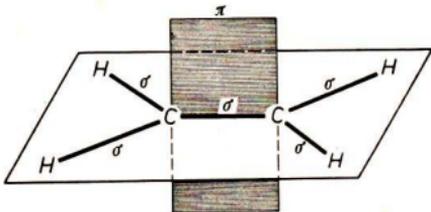


Abb. 32 Das Wirkungsfeld der π -Elektronen beim Äthen steht senkrecht zur Ebene der σ -Bindungen

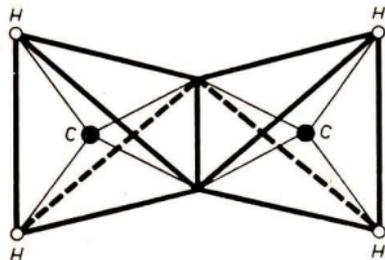


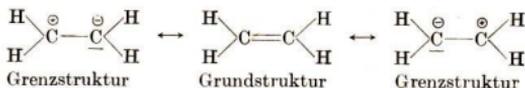
Abb. 33 Molekülmodell des Äthens

Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen befindet sich also eine σ - und eine π -Bindung. Das eigentliche bindende Elektronenpaar ist das σ -Elektronenpaar. Das π -Elektronenpaar ist viel lockerer gebunden, da das σ -Elektronenpaar fast die gesamte positive

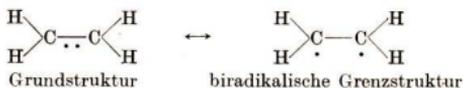
Ladung der Atomkerne abschirmt. Dadurch sind diese π -Elektronen sehr beweglich und im Molekül weniger ortsgebunden.

► Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung besteht aus einem bindenden σ -Elektronenpaar und einem lockernden π -Elektronenpaar.

Durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise Zuführung von Energie oder Anwesenheit insbesondere polarisierter Verbindungen, kann das π -Elektronenpaar, das bei der Grundstruktur zwischen den beiden Kohlenstoffatomen steht, zu einem Kohlenstoffatom wandern. Aus der Grundstruktur entstehen zwei polare Grenzstrukturen, d. h., in dem Molekül ist eine Ladungstrennung verursacht worden.



Da hier in einem Molekül zwei entgegengesetzte Ladungen räumlich getrennt auftreten, spricht man auch von Zwitterionen. Neben dieser Art der Aktivierung besteht noch die Möglichkeit, das π -Elektronenpaar zu „entkoppeln“. Es entsteht dann eine biradikalische Grenzstruktur.



Der Name Grenzstruktur sagt schon, daß sie die äußerste Grenze der Verschiebung darstellt. Dieser Zustand wird in Wirklichkeit aber nie ganz erreicht. Diese Modellvorstellungen dienen nur dazu, daß chemische Erscheinungen einsichtig erklärt werden können.

► Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen sind durch das bewegliche π -Elektronenpaar sehr reaktionsfähig und gehen besonders leicht Additionsreaktionen ein.

3. Dreifachbindung

Ähnlich wie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung müssen wir uns auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung aufgebaut denken. Bei der Dreifachbindung sind eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen vorhanden. Hier haben in jedem Kohlenstoffatom ein s - und ein p -Elektron ein gemeinsames Energieniveau bezogen. Es liegt also eine sp -Hybridisation vor. Die beiden sp -hybridisierten Elektronen bilden die σ -Bindung. Demnach bleiben in jedem Kohlenstoffatom zwei p -Elektronen übrig, die dann die zwei π -Bindungen bilden.

Am Tetraedermodell des Äthins sind die zwei Tetraeder mit den Grundflächen zusammengestellt (Abb. 34). Alle vier Atome liegen dann auf einer Geraden.

Die Wirkungsfelder der beiden π -Bindungen stehen senkrecht zueinander (Abb. 35).

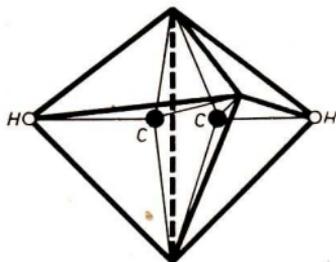


Abb. 34 Molekülmodell des Äthins

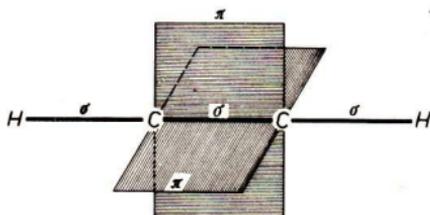


Abb. 35 Die Wirkungsfelder der beiden π -Elektronenpaare beim Äthin stehen senkrecht zueinander

Das zweite π -Elektronenpaar ist noch lockerer gebunden als das erste. Bei chemischen Reaktionen werden die π -Bindungen nacheinander aktiviert. Alle Additionsvorgänge verlaufen deshalb stufenweise. Auch hier bilden sich wieder die gleichen Grenzstrukturen wie bei der Doppelbindung.

- Zeichnen Sie die möglichen Grenzstrukturen!

► Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung besteht aus einem σ - und zwei π -Elektronenpaaren.

4. Bindung im Benzolring

Benzol hat die Summenformel C_6H_6 . Es bereitete jedoch große Schwierigkeiten, eine Strukturformel aufzustellen, die allen Eigenschaften und Reaktionen gerecht wird. Die heute noch gebräuchliche Strukturformel stammt von dem deutschen Chemiker AUGUST KEKULÉ.

- Schreiben Sie die Ihnen bekannte Strukturformel für Benzol nieder!

Auf Grund der Doppelbindungen müßte man eigentlich erwarten, daß Benzol eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigt, wie die Alkene. Benzol ist jedoch relativ reaktionsträge. Dies zeigt sich beispielsweise bei der Addition von Brom.

Es hat Versuche gegeben, dieses Verhalten durch bestimmte Strukturformeln zum Ausdruck zu bringen. Alle diese Versuche konnten aber nicht die Besonderheiten des Benzols und seiner Derivate klären. Erst durch die quantenmechanische Auffassung des Atombaus konnten alle Besonderheiten dieser Bindung geklärt werden. Besonderes Verdienst gebührt den Forschern ERNST HÜCKEL, G. W. WHELAND und LINUS PAULING. Bei den Kohlenstoffatomen im Benzol liegt eine sp^2 -Hybridisation der Elektronen vor.

- Erklären Sie den Begriff sp^2 -Hybridisation!

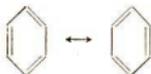
Von jedem Kohlenstoffatom gehen also 3 σ -Bindungen aus: eine zum Wasserstoffatom und je eine zu den benachbarten Kohlenstoffatomen. An jedem Kohlenstoff-

atom bleibt ein p -Elektron übrig; es sind also 6 π -Elektronen vorhanden. Diese sind aber nicht an einen bestimmten Platz gebunden, sondern können untereinander in Wechselwirkung treten. Um dieser Tatsache formelmäßig gerecht zu werden, kann man das π -Elektronensextett und damit das aromatische Bindungssystem durch einen Kreis im Ring symbolisieren.



► Das π -Elektronensextett ist das Kennzeichen des aromatischen Systems. Es hat eine stabilisierende Wirkung, da es einen energiearmen Zustand darstellt.

Diese Annahme wurde durch physikalische Messungen bestätigt. Man hat festgestellt, daß der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen beim Benzol (0,140 nm) zwischen den Werten für eine reine Doppelbindung (0,134 nm) und eine Einfachbindung (0,154 nm) liegt, und daß diese Atome ein regelmäßiges Sechseck bilden. Das ganze Molekül hat flächenhafte Struktur. Bei Strukturformeln wird aber meist der Benzolring (Benzolkern) durch eine der mesomeren Grenzstrukturen von KEKULÉ wiedergegeben, meist in der vereinfachten Schreibweise.



► Im Benzolkern liegt das aromatische Bindungssystem vor. Sein Kennzeichen ist das π -Elektronensextett. Die Besonderheit des Benzols liegt in der Beständigkeit gegenüber einer Addition.

Isomerie

Bei den Alkanen trat zum ersten Mal die Erscheinung auf, daß für eine Verbindung zwei oder mehrere Möglichkeiten von Strukturen bestehen. Man bezeichnet diese Erscheinung als Isomerie. Die Isomerie ist ein wesentlicher Grund für die Existenz einer Vielzahl von organischen Verbindungen.

● *Zeichnen Sie alle möglichen Strukturformeln für Butan, Pentan und Hexan!*

1. Struktur- oder Kettenisomerie

a) Begriff

Die bekannteste Art der Isomerie tritt bei den Alkanen auf und besteht darin, daß ein Alkan entweder eine gestreckte oder eine verzweigte Kette besitzt.

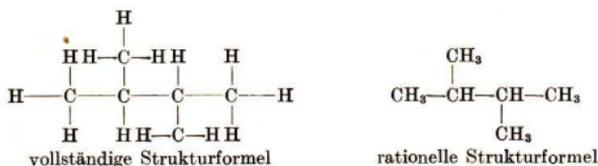
Die Anzahl der möglichen isomeren Verbindungen steigt dabei mit der Anzahl der Kohlenstoffatome. So besitzen zum Beispiel Dodecan 355, Tridecan 802 und Tetradecan 1855 isomere Verbindungen.

- Stellen Sie die Summenformeln der genannten Alkane auf!

Unterscheiden sich Verbindungen mit gleicher Summenformel nur im Aufbau der Kohlenstoffkette, so spricht man von Struktur- oder Kettenisomerie.

b) Nomenklatur

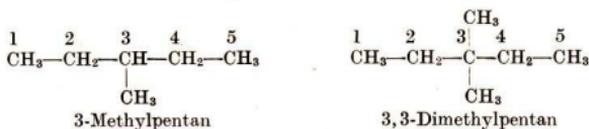
Bei der Vielzahl dieser isomeren Verbindungen ist es unbedingt notwendig, die Strukturformel anzugeben. Bei längeren Ketten wird es aber sehr unübersichtlich, wenn man sämtliche Bindungen angibt. Man wendet deshalb die rationelle Strukturformel an. Bei ihr werden die Wasserstoffatome mit den Kohlenstoffatomen zu Gruppen zusammengefaßt.



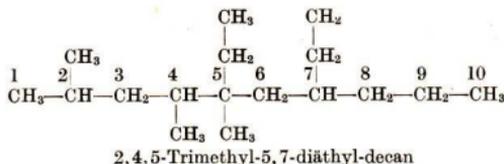
Die Struktur der isomeren Verbindungen wird durch den Namen gekennzeichnet. Neben der Kohlenstoffkette werden die vorhandenen **Radikale** zusätzlich benannt.

- Erläutern Sie den Begriff des Radikals!
Wie werden die Namen der Radikale gebildet?

Diese Radikale und die längste Kohlenstoffkette (**Hauptkette**) bilden die Grundlage für den Namen der Verbindung.

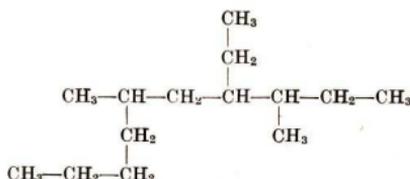
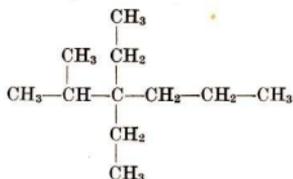


Die Hauptkette wird fortlaufend numeriert. Dann werden die Stellung der Radikale an der Kette, die Anzahl der gleichartigen Radikale und die Art des Radikals vor den Grundkohlenwasserstoff geschrieben. Die Anzahl der Radikale wird durch die griechischen Zahlwörter angegeben.

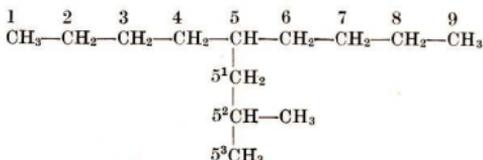


Bei der Bildung des Namens will man die Ziffern möglichst niedrig halten. Deshalb beginnt man an der Seite, die dem ersten Substituenten am nächsten ist.

- Stellen Sie die rationellen Strukturformeln für die Verbindungen 2,2,3-Trimethylpentan und 3-Methyl-4,4-diäthyl-octan auf! Bestimmen Sie die Namen folgender Verbindungen:



Bei den Verbindungen kann noch der Fall eintreten, daß die Seitenkette eine Verzweigung aufweist.



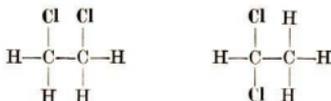
Hier wird die verzweigte Seitenkette numeriert, wobei die laufende Nummer immer als Exponent zur Ziffer des Kohlenstoffatoms von dem die Seitenkette abzweigt, geschrieben wird (5^1 , 5^2 , 5^3). Das Radikal der zweiten Verzweigung bekommt die Endung „-o“. Die Verbindung heißt also 5²-Metho-5-propyl-nonan.

- Stellen Sie die rationelle Strukturformel für 4,1-Metho-4-äthyl-undecan auf!

2. Stellungsisomerie

a) Begriff

Wenn im Äthanmolekül zwei Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert werden, dann kann diese Reaktion zu zwei Verbindungen führen.

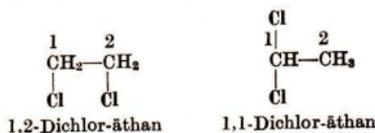


In beiden Fällen ist Dichloräthan mit der gleichen Summenformel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ aber unterschiedlicher Struktur entstanden. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nicht im Aufbau der Kohlenstoffkette, sondern in der unterschiedlichen Stellung der Substituenten.

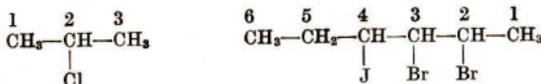
- ▶ Orts- oder Stellungsisomerie liegt vor, wenn sich Verbindungen mit der gleichen Summenformel und gleichem Aufbau der Kohlenstoffkette nur dadurch unterscheiden, daß ein oder mehrere Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen im Molekül gebunden sind.

b) Nomenklatur

Zur Bezeichnung der Verbindungen werden die Kohlenstoffatome fortlaufend nummeriert, um die Stellung der Substituenten festlegen zu können.



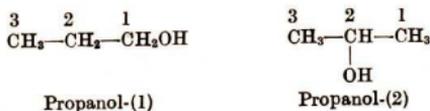
- Nennen Sie die Namen für folgende Verbindungen!



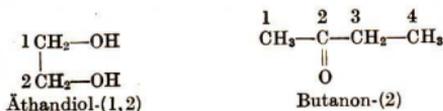
Stellungsisomerie tritt auch bei den Derivaten der Alkane auf, wenn die funktionelle Gruppe an verschiedenen Stellen stehen kann.

- Nennen Sie wichtige funktionelle Gruppen!

Von Propanol gibt es zwei Formen:



Da die Endung „-ol“ die Hydroxylgruppe angibt, steht die Ziffer am Ende. Mit der Numerierung der Kohlenstoffkette wird in der Nähe der funktionellen Gruppe begonnen.



- ▶ Wenn sich zwei Verbindungen nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, handelt es sich gleichfalls um Stellungsisomerie.



Hier gibt die Ziffer an, von welchem Kohlenstoffatom die Doppelbindung ausgeht. Man unterscheidet nach Lage der Doppelbindung drei verschiedene Verbindungstypen (Tab. 26).

Tabelle 26 Verbindungstypen der Alkadiene

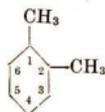
| Formel | wissenschaftliche Bezeichnung | Art der Doppelbindung |
|--|-------------------------------|---------------------------|
| $\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & =\text{C} & =\text{CH} & -\text{CH}_3 \end{array}$ | Butadien-(1,2) | kumulierte Doppelbindung |
| $\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH} & -\text{CH} & =\text{CH}_2 \end{array}$ | Butadien-(1,3) | konjugierte Doppelbindung |
| $\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{CH}_2 & =\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & =\text{CH}_2 \end{array}$ | Pentadien-(1,4) | isolierte Doppelbindung |

- Erklären Sie die Begriffe der drei Doppelbindungen!

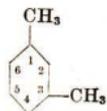
Auch bei cyclischen Verbindungen tritt Stellungsisomerie auf. Befindet sich nur ein Substituent am Benzolring, gibt es keine isomeren Verbindungen.

- Begründen Sie diese Aussage!

Bei zwei Substituenten treten Isomere auf. Auch hier werden die Kohlenstoffatome mit Ziffern versehen, die die Stellung der Substituenten angeben.



1,2-Dimethyl-benzol



1,3-Dimethyl-benzol



1,4-Dimethyl-benzol

Nach einer älteren Nomenklatur wird die 1,2-Stellung mit ortho¹-, die 1,3-Stellung mit meta²- und die 1,4-Stellung mit para³- bezeichnet.

► Unterscheiden sich Verbindungen nur durch die Stellung der Substituenten am Benzolring, spricht man von Ringsisomerie.

- Begründen Sie, warum bei zwei Substituenten nur drei Isomere auftreten können! Stellen Sie die Strukturformeln für 1-Hydroxy-2,4,6-trinitrobenzol (Pikrinsäure) und 1-Hydroxy-benzolcarbon-säure-(2) (Salicylsäure) auf!

3. Cis-trans-Isomerie

a) Begriff

Die cis-trans-Isomerie tritt beim Äthen und den Äthenderivaten auf. Äthen hat eine Doppelbindung, d. h., im Molekül ist eine π -Bindung enthalten. Dadurch liegen

¹ ortho - (greh. orthos = gerade)

² meta - (greh. zwischen)

³ para - (greh. gegen)

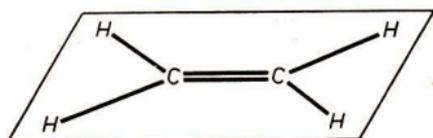


Abb. 36 Beim Äthen liegen die sechs Atome in einer Ebene

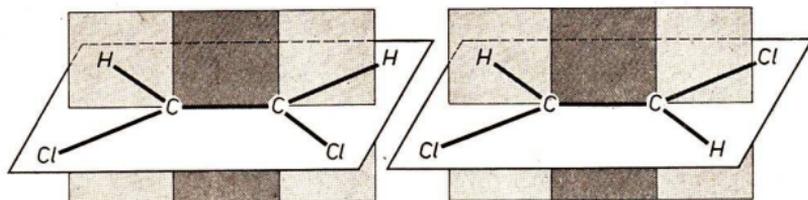


Abb. 37 Zwei isomere Verbindungen des Dichloräthens

alle sechs Atome des Äthens in einer Ebene (Abb. 36). Die beim Äthan noch mögliche beschränkte Drehbarkeit um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Achse ist somit aufgehoben.

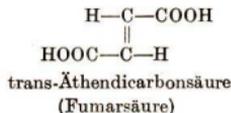
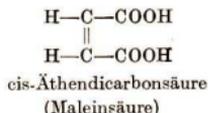
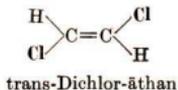
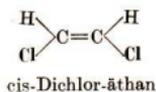
- Erklären Sie diese Aussage durch den Vergleich der Tetraedermodelle des Äthans und des Äthens!

Die Plätze der vier Wasserstoffatome sind damit genau festgelegt. Wird eine Substitution durchgeführt, so daß an jedem Kohlenstoffatom ein Substituent vorhanden ist, dann entstehen zwei isomere Verbindungen (Abb. 37).

Im ersten Molekül stehen beide Chloratome auf derselben durch die π -Ebene festgelegten Seite; im zweiten Molekül stehen sie auf verschiedenen Seiten. Es sind zwei isomere Moleküle entstanden.

b) Nomenklatur

Alle Verbindungen, bei denen sich die Substituenten auf **derselben** Seite der Doppelbindung befinden, bekommen die Vorsilben **cis**¹. Befinden sich die Substituenten auf **verschiedenen** Seiten der Doppelbindung, wird die Vorsilbe **trans**² davorgesetzt.



Beide Isomere lassen sich durch keinerlei Drehung des Moleküls zur Deckung brin-

¹ cis (lat.) – diesseits
² trans (lat.) – jenseits

gen. Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Das Dipolmoment der trans-Form ist bei zwei gleichen Substituenten Null, während es bei der cis-Form von Null verschieden ist. Die trans-Form ist im allgemeinen energieärmer und damit stabiler.

4. Optische Isomerie

a) Begriff

Es gibt viele organische Verbindungen, die die Eigenschaften haben, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen (Abb. 38).

- Was verstehen Sie unter polarisiertem Licht?

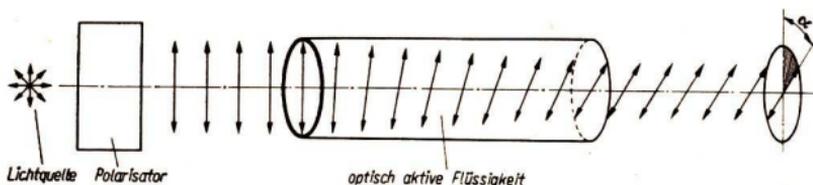


Abb. 38 Die Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes erfolgt durch eine optisch aktive Substanz

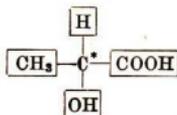
Man bezeichnet solche Verbindungen als **optisch aktiv**. Von einer optisch aktiven Verbindung gibt es immer zwei Formen, die sich nur im **Drehungssinn** unterscheiden. Die eine Form dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, die andere dreht sie nach rechts. Hier liegen also isomere Verbindungen vor.

► **Verbindungen, die sich nur durch die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes unterscheiden, nennt man optisch isomer.**

Die Bestimmung des Drehwinkels erfolgt mit dem Polarimeter.

Die Erscheinung der optischen Aktivität wird häufig zu analytischen Zwecken ausgenutzt. Man kann an Hand der Größe des Drehwinkels qualitative Analysen durchführen. In Zuckerfabriken wird mit dem Polarimeter eine quantitative Bestimmung des Rübenzuckers vorgenommen.

Bei näherer Untersuchung optisch aktiver Verbindungen zeigte sich, daß alle Verbindungen ein **asymmetrisches Kohlenstoffatom** im Molekül aufweisen. Das ist ein Kohlenstoffatom, das vier verschiedene Liganden besitzt. Eine solche Verbindung ist die 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure).



Das asymmetrische Kohlenstoffatom wird durch einen Stern (*) gekennzeichnet. Von der 2-Hydroxypropansäure lassen sich zwei Modelle konstruieren, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abb. 39) und nicht zur Deckung gebracht werden können.

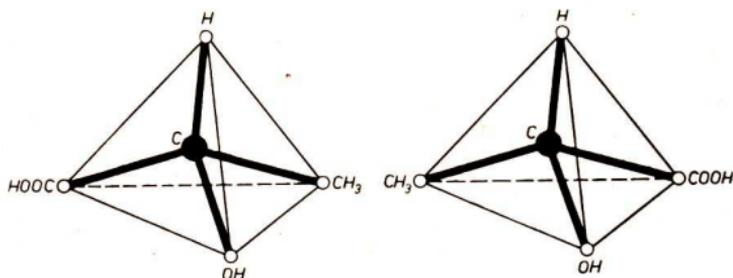


Abb. 39 Zwei verschiedene Tetraedermodelle der 2-Hydroxypropansäure

● *Bauen Sie zwei Kalottenmodelle der 2-Hydroxypropansäure!*

Die 2,3-Dihydroxybutansäure (Weinsäure) besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (Abb. 40).

Auch Butanol-(2) ist optisch aktiv.

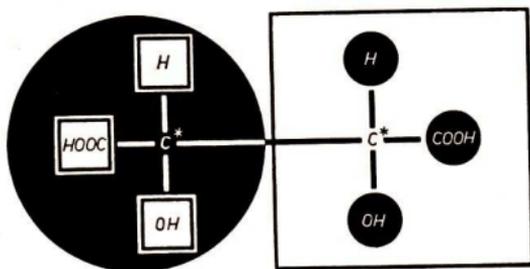
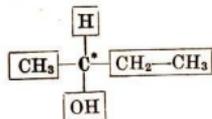
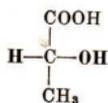


Abb. 40 Die 2,3-Dihydroxybutandisäure hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome

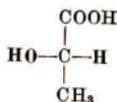
Die optische Isomerie beruht auf dem asymmetrischen Kohlenstoffatom des Moleküls.

b) Nomenklatur

Um beide Isomere zu unterscheiden, muß man die Stellung der Liganden am asymmetrischen Kohlenstoffatom untersuchen. Geht man dabei vom Tetraedermodell der 2-Hydroxypropansäure (vgl. Abb. 39) aus, bei dem die vordere Kante einmal durch Wasserstoff und zum anderen durch die Hydroxylgruppe besetzt ist, so ergeben sich in die Ebene projiziert folgende Strukturformeln:



D-2-Hydroxypropansäure



L-2-Hydroxypropansäure

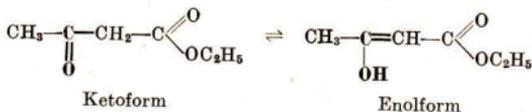
Die Struktur wird durch **D-** oder **L-** angegeben. Ist die vordere Kante rechts mit der Hydroxylgruppe und links mit Wasserstoff besetzt, handelt es sich um die D-Form, bei umgekehrter Anordnung spricht man von der L-Form.

Häufig kommen beide Formen zu gleichen Teilen im Gemisch vor. Ein solches Gemisch bezeichnet man als **Racemat**. Es ist optisch inaktiv, da sich die Wirkung beider Formen aufhebt. Der Drehsinn wird durch (+)- (rechtsdrehende Form) oder (-)- (linksdrehende Form) angegeben und vor den Namen der Verbindung gesetzt.

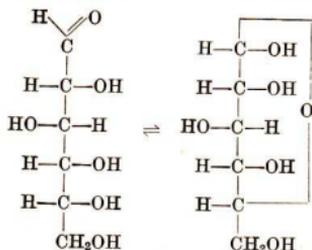
| | | |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| Zum Beispiel: | rechtsdrehende Form | linksdrehende Form |
| | (+)-Butanol-(2) | (-)-Butanol-(2) |
| | L (+)-2-Hydroxypropansäure | D (-)-2-Hydroxypropansäure |

5. Tautomerie

Man versteht unter **Tautomerie** das Vorhandensein zweier isomerer Verbindungen, die sich durch den Platzwechsel eines Protons und eine Änderung der Bindung unterscheiden. Beide Formen stehen in einem bestimmten Gleichgewicht. Eine solche Tautomerie findet man beim Acetyläthansäureäthylester.



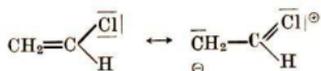
Die **Ketoform** enthält eine Ketogruppe, die **Enolform** eine Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom. Verbindungen, die diese Gruppierung enthalten, bezeichnet man als **Enole**. Die Silbe „En“ deutet auf die Doppelbindung hin, „ol“ auf die Hydroxylgruppe. Man spricht hier von der Keto-Enol-Tautomerie. Ein weiteres Beispiel für Tautomerie ist die Glucose.



- Stellen Sie fest, wieviel asymmetrische Kohlenstoffatome die beiden Glucosemoleküle aufweisen!

6. Mesomerie

Ein Kennzeichen der Doppelbindung ist das leicht verschiebbare π -Elektronenpaar. Das führt besonders bei substituierten Alkenen, wie zum Beispiel Monochloräthen, zu einer neuen Grenzstruktur.



Ein einsames Elektronenpaar des Chloratoms hat eine neue Doppelbindung zwischen dem Chloratom und dem Kohlenstoffatom ausgebildet, und das π -Elektronenpaar ist zum anderen Kohlenstoffatom gewandert. Beide Formeln sind **mesomere**¹ Grenzstrukturen. Es liegt aber kein Gemisch dieser beiden Formen vor, sondern es existiert nur eine Form, deren Elektronenzustand zwischen diesen beiden Grenzstrukturen liegt. Man deutet dies durch den Doppelpfeil \longleftrightarrow an. Mesomerie tritt dann auf, wenn mindestens zwei Doppelbindungen oder eine Doppelbindung und ein einsames Elektronenpaar in Konjugation stehen. Dadurch ist das Molekül energieärmer und damit beständiger.

► Unter Mesomerie versteht man die Herausbildung eines Zwischenzustandes der Elektronenanordnung.

Substitutionsregelmäßigkeiten

Unter Substitution versteht man allgemein den wechselseitigen Austausch von Atomen oder Atomgruppen, die gleiche Wertigkeit besitzen.

Um das Wesen der verschiedenen Substitutionsreaktionen und deren Unterschiede zu erkennen, ist es notwendig, die **Elektronenverhältnisse** zu betrachten, die bei der Ablösung des alten und der Anlagerung des neuen Substituenten vorhanden sind. Je nach dem Verbleib der Elektronen, die den Substituenten mit dem Kohlenstoffatom verknüpfen (Bindungselektronen), unterscheidet man drei Arten der Substitution:

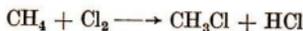
1. Der Ligand am Kohlenstoffatom nimmt nur ein Bindungselektron mit; der Substituent muß ein Elektron zur Bindung an das Kohlenstoffatom beisteuern, das heißt, er kommt als Radikal in den Molekülverband (**radikale Substitution**).
2. Der Ligand am Kohlenstoffatom nimmt zwei Bindungselektronen mit; der Substituent muß zwei Elektronen zur Bindung an das Kohlenstoffatom mitbringen, das heißt, er tritt als Anion in den Molekülverband ein (**anionide Substitution**).
3. Der Ligand am Kohlenstoffatom nimmt kein Bindungselektron mit, löst sich also als Kation ab; der Substituent braucht kein Elektron zur Bindung an das Kohlenstoffatom beisteuern, das heißt, er kommt als Kation in den Molekülverband (**kationide Substitution**).

¹ meso (gr.) = mittel, zwischen

1. Arten der Substitution

a) Radikalische Substitution

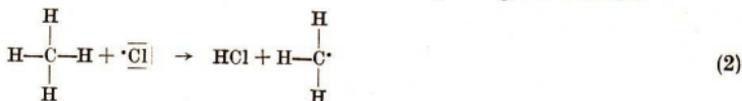
Dieser Art der Substitution findet bei den Alkanen statt. Läßt man Methan und Chlor unter Lichteinwirkung reagieren, so bildet sich zunächst Monochlormethan.



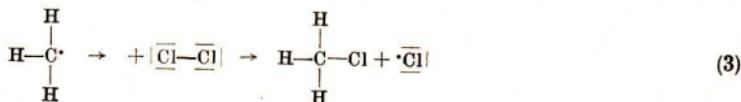
Dabei bewirkt das Licht eine Aufspaltung des Chlormoleküls.



Die reaktionsfähigen Chlorradikale bewirken eine Spaltung des Methans.



Das Methylradikal kann wieder ein Chlormolekül spalten, so daß es zu einer Kettenreaktion kommt.



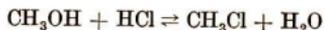
Faßt man die Teilreaktionen (2) und (3) zusammen, dann stellt man fest, daß beim Methan ein Wasserstoffatom gegen ein Chloratom ausgetauscht wurde.

- Überprüfen Sie das Merkmal der radikalischen Substitution (die Elektronenverhältnisse) an der Chlorierung des Methans! Wie heißen die entstehenden Verbindungen?

► Bei einer radikalischen Substitution wird aus dem Molekül ein Radikal abgespalten und durch ein anderes Radikal ersetzt.

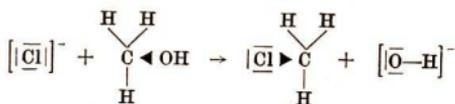
b) Anionische Substitution

Wenn Methanol und Salzsäure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erwärmt werden, bildet sich Monochlormethan und Wasser.



- Wie bezeichnet man solche Reaktionen? Welche Unterschiede bestehen zur Neutralisation?

Die Abspaltung der Hydroxylgruppe aus dem Methanol erfordert eine gewisse Zeit. Das stark elektronegative Chlorid-Ion, ein Anion, verdrängt die Hydroxylgruppe aus der Verbindung.



Die Hydroxylgruppe verläßt dabei das Molekül in der dem eintretenden Chlorid-Ion entgegengesetzten Richtung und nimmt das Bindungselektronenpaar bei der Ablösung vom Kohlenstoffatom mit. Das Chlorid-Ion bringt das zur Bindung an das Kohlenstoffatom notwendige Elektronenpaar mit. Es liegt also eine anidoide Substitution vor.

► Bei der anionoiden Substitution wird aus dem Molekül ein Anion abgespalten und durch ein anderes Anion ersetzt.

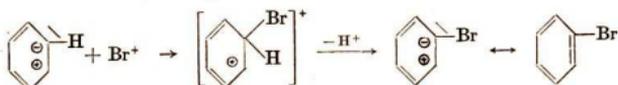
e) Kationoide Substitution

Die kationoide Substitution findet am Benzol statt. Die Reaktion von Benzol mit Brom verläuft besonders gut in Gegenwart von Katalysatoren, wie Eisenbromid FeBr_3 oder Aluminiumbromid AlBr_3 . Dabei reagiert erst Eisenbromid mit Brom. Es bildet sich ein Komplex-Ion und das zur Substitution notwendige Brom-Kation.



Dieses positiv geladene Brom-Ion bildet mit dem π -Elektronensextett einen π -Elektronenkomplex, bei dem noch kein bestimmtes Elektronenpaar zur Bindung benutzt wird. Dann wird ein π -Elektronenpaar an einem Kohlenstoffatom lokalisiert, und es kommt zur Bildung der Grenzstruktur des Benzols.

Das Brom-Kation kann sich jetzt am Benzolring an das Kohlenstoffatom anlagern, das ein einsames Elektronenpaar besitzt.



Das Komplexion reagiert mit dem Wasserstoff-Ion:



Es zeigt sich also, daß beim Benzol unter Anwesenheit eines Katalysators der Austausch eines Wasserstoff-Ions mit einem Brom-Kation am Kohlenstoffatom erfolgt.

► Bei einer kationoiden Substitution wird aus dem Molekül ein Kation abgespalten und durch ein anderes Kation ersetzt.

2. Einflüsse auf die Substitution

a) Dirigierender Einfluß der Substituenten bei kationoider Substitution

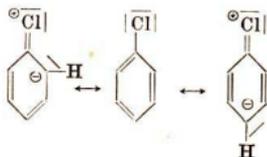
Untersuchungen haben ergeben, daß, genau wie bei aliphatischen Verbindungen, ein schon am Benzolkern befindlicher Substituent einen bestimmten Einfluß auf den zweiten Substituenten hat. Der neu hinzukommende Substituent tritt entweder bevorzugt in 1,2- und 1,4-Stellung oder vorwiegend in 1,3-Stellung auf.

Man hat aus dieser Tatsache Substitutionsregeln abgeleitet und die Substituenten in zwei Gruppen eingeteilt.

- **Substituenten 1. Ordnung** dirigieren bei einer kationoiden Substitution den zweiten Substituenten vorwiegend in die 1,2- und 1,4-Stellung.

Zu ihnen gehören unter anderem $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ und $-\text{NH}_2$. In diesen Atomen oder Atomgruppen sind keine Doppelbindungen enthalten.

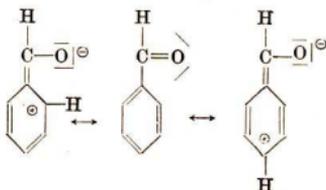
Zum Beispiel liegt beim Chlorbenzol folgende Mesomerie vor:



Es zeigt sich, daß nur an dem zweiten und vierten Kohlenstoffatom einsame Elektronenpaare auftreten. Eine kationoide Substitution wird also bevorzugt hier erfolgen.

- **Substituenten 2. Ordnung** dirigieren bei einer kationoiden Substitution den zweiten Substituenten vorwiegend in die 1,3-Stellung.

Dazu gehören unter anderen $-\text{NO}_2$, $=\text{CO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{CN}$. Diese Atomgruppen enthalten vielfach eine Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung. Auch beim Benzaldehyd kommt es zur Mesomerie.



Ein Elektronenpaar aus dem Benzolkern ist zum Substituenten gewandert, so daß an dem zweiten und vierten Kohlenstoffatom Elektronenmangel herrscht. Eine Substitution ist deshalb hier nur schwer möglich. Damit wird die Substitution in der 1,3-Stellung begünstigt.

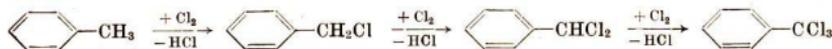
b) Einfluß der Reaktionsbedingungen

Auch die Reaktionsbedingungen haben Einfluß auf die Art der Substitution. Das zeigt sich besonders, wenn eine Verbindung, die aus einem Benzolkern und einem Alkylradikal besteht, substituiert werden soll.

- Erklären Sie, was für eine Substitution bei Alkanen stattfindet! Welche Versuchsbedingungen müssen vorhanden sein?
Wie verläuft eine kationoide Substitution?

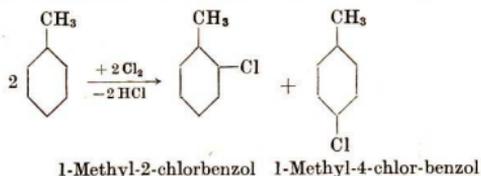
Methylbenzol besteht zum Beispiel aus dem Methylradikal und dem Benzolkern.

Liegen bei einer Chlorierung die Bedingungen für eine radikalische Substitution (Sonnenlicht, Hitze) vor, erfolgt ein Austausch der Wasserstoffatome durch Chloratome.



- Bestimmen Sie die Namen dieser Verbindungen!

In der Kälte und bei Anwesenheit eines Katalysators wird dagegen ein Wasserstoff-Ion des Benzolkerns durch ein Chlorkation ausgetauscht.



- Begründen Sie, warum diese beiden Verbindungen entstehen!

Man faßt diese Gesetzmäßigkeit zu einer Faustregel zusammen, die als Drei-S-Regel und Drei-K-Regel bekannt ist (Tab. 27).

Tabelle 27 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Art der Substitution

| Bedingungen bei der Reaktion | reagierende Stelle im Molekül | Art der Substitution |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Siedetemperatur, Sonnenlicht | Seitenkette | radikalische Substitution |
| Kälte, Katalysator | Kern | kationoide Substitution |

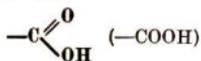
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie an Hand der Strukturformeln von Alkanen, warum diese Verbindungen als gesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden!
2. Erläutern Sie das Zustandekommen einer Sigma-Bindung!
3. Stellen Sie verschiedene Reaktionsgleichungen auf, aus denen das ungesättigte Verhalten der Alkene zu erkennen ist!
4. Erklären Sie elektronentheoretisch die geringere Stabilität der π -Bindung!
5. Stellen Sie die Elektronenordnung für ein Kohlenstoffatom eines Alkans in der gebräuchlichen Schreibweise dar!
6. Prüfen Sie das Verhalten von Benzol gegenüber Baeyers Reagens!
7. Stellen Sie fest, welche Grenzstrukturen beim Benzol möglich sind!

8. Was verstehen Sie unter einem Dien?
9. Stellen Sie die Strukturformel für 1-Hydroxy-2,4,6-nitrobenzol auf!
10. Definieren Sie die cis-trans-Isomerie!
11. Untersuchen Sie, wieviel optische Isomeren von einer Verbindung existieren, wenn diese n asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt!
12. Zeichnen Sie die mesomeren Grenzstrukturen vom Benzol und vom Butadien-(1,3).
13. Erklären Sie den Begriff Substitution!
14. Nennen Sie Beispiele für Radikale, die sich von Alkanen ableiten, und geben Sie ihre Formeln an!
15. Nennen Sie Radikale, die häufig in aromatischen Verbindungen vorkommen, und geben Sie ihre Formeln an!

Carbonsäuren

Carbonsäuren sind alle organischen Verbindungen, die die funktionelle einwertige Carboxylgruppe



enthalten. Die Carboxylgruppe kann dabei mit Wasserstoff, Kohlenwasserstoffresten und dem Benzolkern verbunden sein. Nach der Anzahl der Carboxylgruppen im Molekül unterscheidet man Mono-, Di-, Tri- (usw.) carbonsäuren.

- *Nennen Sie Vertreter von Mono-, Di- und Tricarbonsäuren!
Schreiben Sie die entsprechenden Strukturformeln nieder!*

Eine Einteilung der Carbonsäuren kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen:

1. nach dem Grad der Sättigung (gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren),
2. nach den im Molekül vorhandenen Carboxylgruppen (Mono-, Di-, Tri- (usw.) carbonsäuren),
3. nach der Art des „Kohlenstoffgerüsts“ (kettenförmige und ringförmige Carbonsäuren),
4. nach den außer der Carboxylgruppen im Molekül vorhandenen Radikalgruppen (NH_2^- , OH^-) wie beispielsweise Aminosäuren und Hydroxysäuren.

- *Teilen Sie die Ihnen bekannten Carbonsäuren nach diesen Gesichtspunkten ein! Zeigen Sie die Vor- und Nachteile der Einteilungsprinzipien!*

In folgenden Betrachtungen soll zwischen **Alkansäuren**, **Alkensäuren**, **Alkandisäuren**, **Hydroxysäuren**, **Aminosäuren**, **Benzolcarbonsäuren** unterschieden werden.

1. Alkansäuren

a) Aufbau und Benennung

Die **Alkansäuren** gehören zu den gesättigten kettenförmigen Monocarbonsäuren, haben also eine Carboxylgruppe im Molekül. Sie können als Oxydationsprodukte der kettenförmigen Alkanale aufgefaßt werden.

20



Einige Milliliter Äthanal werden in eine Porzellanschale gegeben und mit Lackmuspapier auf saure Reaktion geprüft. Mehrmals wird eine glühende Kupferspirale in die Flüssigkeit getaucht.

- *Prüfen Sie danach die Lösung mit Lackmuspapier!
Was stellen Sie fest? Welchen sichtbaren Veränderungen unterliegt die Kupferspirale?
Geben Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung an!*

Der Versuch 20 beweist, daß durch Oxydation die Carboxylgruppe aus der Carbonylgruppe entstehen kann.

- *Entwickeln Sie aus der allgemeinen Formel der Alkanale ($C_nH_{2n+1}CHO$) die allgemeine Formel der Alkansäuren! Beschreiben Sie die einzelnen Schritte Ihres Vorgehens!*

► **Alkansäuren entstehen aus Alkanalen durch Oxydation. Sie enthalten eine Carboxylgruppe im Molekül.**

Die wissenschaftliche Benennung der Alkansäuren erfolgt, indem an den Namen des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs die Endung **-säure** angehängt wird.

- *Bilden Sie entsprechend dem Schema die ersten 8 Glieder der homologen Reihe der Alkansäuren, indem Sie vom zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff ausgehen!*

| Kohlenwasserstoff | wissenschaftliche Bezeichnung der Alkansäure | Formel |
|-------------------|--|--------|
|-------------------|--|--------|

Die Alkansäuren wurden früher als **Fettsäuren** bezeichnet, da die mittleren und höheren Glieder der homologen Reihe zum Teil in natürlichen Fetten vorkommen. Für viele Alkansäuren sind auch ältere Bezeichnungen gebräuchlich (Tab. 28).

Tabelle 28 Gebräuchliche Bezeichnungen einiger Alkansäuren

| wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung | Formel |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Methansäure | Ameisensäure | H-COOH |
| Äthansäure | Essigsäure | CH ₃ -COOH |
| Propansäure | Propionsäure | C ₂ H ₅ -COOH |
| Butansäure | Buttersäure | C ₃ H ₇ -COOH |

b) Allgemeine Eigenschaften

Die Alkansäuren bilden eine homologe Reihe. Mit steigendem Molekulargewicht ändern sich die physikalischen Eigenschaften. Die ersten 3 Glieder der homologen Reihe sind farblose, stechend riechende Flüssigkeiten. Sie mischen sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Mit steigender Kohlenstoffzahl nehmen die Alkansäuren festere Konsistenz an; ihre Wasserlöslichkeit nimmt ab. Decansäure $C_{10}H_{20}COOH$ ist in Wasser praktisch unlöslich und geruchlos.

- *Beweisen Sie anhand der physikalischen Eigenschaften der homologen Reihe der Alkansäuren, daß quantitative Änderungen qualitative Änderungen nach sich ziehen! Nennen Sie weitere Beispiele!*

Die chemischen Eigenschaften der Alkansäuren werden im wesentlichen von der Carboxylgruppe charakterisiert. Dabei bestimmt die Carboxylgruppe vor allem bei den niederen Alkansäuren das chemische Verhalten. Bei den höheren Alkansäuren gewinnt der Kohlenwasserstoffrest immer mehr Einfluß auf die Eigenschaften der betreffenden Carbonsäure.

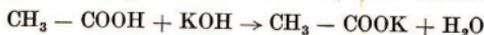
- *Zeigen Sie an Beispielen, daß mit steigender Kohlenstoffzahl im Molekül die chemischen Eigenschaften der funktionellen Gruppe an Einfluß verlieren!*

Die wasserlöslichen Alkansäuren dissoziieren in Wasser unter Abspaltung von Wasserstoff-Ionen:



Da der Dissoziationsgrad verhältnismäßig gering ist, sind die Alkansäuren relativ schwache Säuren.

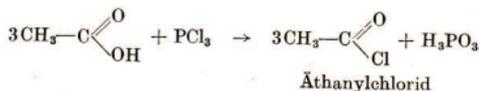
Die Alkansäuren reagieren mit Basen und bilden dabei Salze:



Einige Salze der höheren Alkansäuren werden als Seifen verwandt. Die Namen der Salze werden aus der zugrunde liegenden Carbonsäure und der Endung -at gebildet, wie beispielsweise:

| Alkansäure | Salze der Alkansäuren |
|-------------|-----------------------|
| Methansäure | Methanat |
| Äthansäure | Äthanat |

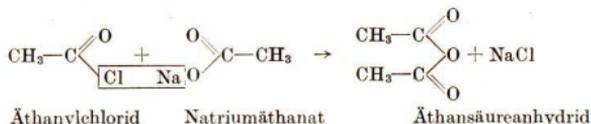
Alkansäuren reagieren mit Phosphorhalogeniden und bilden Carbonsäurehalogenide.



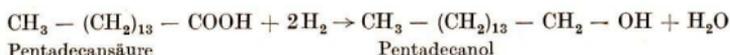
Besondere Bedeutung haben dabei die **Säurechloride**, da sich wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung fast aller Säurederivate darstellen. Säurechloride sind äußerst reaktionsfähige Verbindungen. In Wasser zerfallen sie in die entsprechende Carbonsäure und Salzsäure.

- Stellen Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung auf!

Man kann unter anderem aus Säurechloriden **Carbonsäureanhydride** durch die Reaktion mit den Salzen der Alkansäuren darstellen, wie beispielsweise:



Alkansäuren lassen sich bei hohen Temperaturen unter Druck in Anwesenheit von Katalysatoren durch Wasserstoff reduzieren. Dabei entstehen primäre Alkanole. Auf diese Weise können vor allem höhere Alkanole, sogenannte Fettalkohole, hergestellt werden.



Diese höheren Alkanole dienen zur Waschmittelherstellung.

e) Synthetische Herstellungsverfahren

Eine Möglichkeit der Herstellung von Alkansäuren beruht, wie bereits erwähnt, auf der leichten Oxydierbarkeit der Alkanole. In der Technik geht man meist von dem entsprechenden primären Alkohol aus (z. B. Darstellung der Äthansäure).

- Geben Sie die allgemeine Reaktionsgleichung dieser Umsetzung an, indem Sie den Alkylrest gleich *R* setzen!

Äthansäure wird aus Äthin durch katalytische Anlagerung von Wasser mit anschließender Oxydation durch Sauerstoff gewonnen. Als Zwischenprodukt tritt Äthanal auf. Dieses Verfahren wird vor allem im VEB Chemische Werke Buna in Schkopau angewendet.

- Entwickeln Sie die Reaktionsgleichungen, indem Sie von Calciumcarbid ausgehen!

Eine wichtige Methode zur Herstellung von höheren Alkansäuren ist die **Paraffin-oxydation**. Als Ausgangsstoffe dienen Paraffingatsch oder Braunkohlenparaffin. Bei Temperaturen von 100 bis 110 °C mischt man Alkangemische mit Mangan-katalysatoren und bringt diese in hohen Zylindern aus Reinaluminium mit Sauerstoff zur Reaktion. Dabei werden die Alkanmoleküle oxydiert und gespalten. Man erhält Gemische von Alkansäuren, die sich durch Destillation in verschiedenen Fraktionen trennen lassen.

Die so gewonnenen Alkansäuren dienen der Erzeugung von Neutralwaschmitteln und Seifen. Das im VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben durchgeführte Verfahren ist von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung, da man zur Herstellung von Seifen nicht von Fetten, sondern von den wesentlich billigeren Paraffinen ausgehen kann.

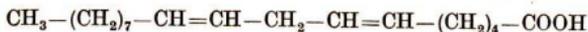
2. Alkensäuren

- ▶ Die Alkensäuren sind ungesättigte kettenförmige Monocarbonsäuren. Sie enthalten mindestens eine Doppelbindung im Molekül.

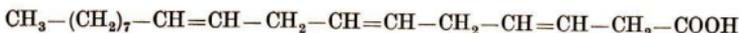
Wir kennen bereits als wichtigsten Vertreter die Octadecensäure (Ölsäure).

- Welche Reaktion gibt die Octadecensäure mit Brom?
Erläutern Sie den Begriff „Addition“!

Zwei weitere wichtige Alkensäuren sind die Octadecadien-(9,12)-säure (Linolsäure)



und die Octadecatrien-(9,12,15)-säure (Linolensäure)



Sie sind Bestandteil der natürlichen Fette und kommen besonders reichlich im Leinöl vor. Beide Säuren sind essentielle Carbonsäuren, das heißt für die Ernährung unentbehrliche Carbonsäuren. Die Säuren zeigen wie die Octadecensäure Additionsvermögen beziehungsweise Polymerisationsvermögen. Deshalb wird Leinöl für die Herstellung von Ölfarben verwendet.

21

△ Auf eine Glasplatte werden einige Tropfen Leinöl gestrichen. Nach sorgfältiger Wägung wird die Platte an einem staubfreien Ort 6 Tage stehengelassen.

- Wägen Sie die Platte erneut! Was stellen Sie fest? Beschreiben Sie das Aussehen des Ölfilms auf der Glasplatte! Vergleichen Sie mit der ursprünglichen Probe!

Wesentlich schneller verläuft die Trocknung, wenn Mangan- und Kobaltverbindungen eingelagert werden.

22

△ Zwei Bechergläser werden mit je 15 ml Leinöl gefüllt und bei 150 °C 1 Stunde bei stetigem Umrühren erhitzt.

In das eine Becherglas werden etwa 0,5 g Manganhydroxid gegeben. Nach dem Erkalten werden die beiden Proben auf 2 Glasplatten aufgetragen und 2 Tage an einem staubfreien Ort aufbewahrt.

- Stellen Sie fest, welche der beiden Proben schneller erhärtet!

Die Mangan- und Kobaltsalze der höheren ungesättigten kettenförmigen Monocarbonsäuren werden als Sikkative verwandt. Sikkative sind Stoffe, die das Trocknen von Anstrichen katalytisch beschleunigen.

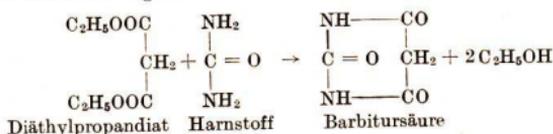
3. Alkandisäuren

Die Alkandisäuren gehören zur Gruppe der gesättigten kettenförmigen Dicarbonsäuren. Als wichtigster Vertreter ist bereits die Äthandisäure (Oxalsäure) bekannt.

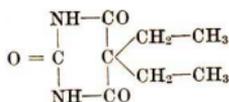
Zwei weitere Alkandisäuren sind die **Propandisäure** (Malonsäure) und die **Hexandisäure** (Adipinsäure).

Propandisäure $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ und ihre Ester sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Arzneimitteln (z. B. Schlafmitteln). Diese Medikamente stellt der VEB Chemische Werke Radebeul her.

Bei der Synthese geht man von Diäthylpropandiat aus, das mit Harnstoff versetzt Barbitursäure ergibt.



Das Schlafmittel Veronal ist Diäthylbarbitursäure.



▶ **Propandisäure und ihre Ester sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Arzneimitteln.**

Propandisäure zeigt eine charakteristische Reaktion. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Äthansäure und Kohlendioxid. Dieser Vorgang heißt Decarboxylierung.

● *Stellen Sie die entsprechende Reaktionsgleichung auf!*

Die **Hexandisäure** $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ dient als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Polyamiden. Dabei wird die Säure mit Hexamethyldiamin $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ zur Reaktion gebracht.

4. Hydroxysäuren

Hydroxysäuren entstehen, wenn im Kohlenwasserstoffrest einer Carbonsäure ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden.

▶ **Hydroxysäuren enthalten im Molekül eine oder mehrere Carboxylgruppen und mindestens eine Hydroxylgruppe.**

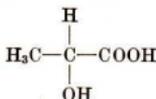
Die beiden funktionellen Gruppen, die im Molekül enthalten sind, bestimmen das chemische Verhalten der Hydroxysäuren. Sie zeigen teilweise das Verhalten von organischen Hydroxylverbindungen (z. B. Alkanolen) und von Carbonsäuren. Das bedeutet aber nicht, daß alle Reaktionen der Alkanole auch von der Hydroxylgruppe der Hydroxysäuren gegeben werden können, da die Carboxylgruppe die Reaktionen mit beeinflußt. Das gesamte Molekül muß also im Zusammenhang gesehen werden.

- *Beweisen Sie an Beispielen, daß zum Verständnis von Reaktionen der Betrachtung des Gesamtzusammenhangs große Bedeutung beikommt!*

Uns ist als wichtiger Vertreter der Hydroxysäuren bereits die **2-Hydroxypropansäure** (Milchsäure) bekannt.

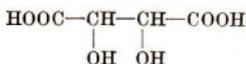
- *Wie stellt man 2-Hydroxypropansäure her?
Ermitteln Sie das Molekulargewicht der 2-Hydroxypropansäure!
Wozu wird die 2-Hydroxypropansäure verwendet?*

Die 2-Hydroxypropansäure hat die Strukturformel



- *Beweisen Sie aus der Struktur der 2-Hydroxypropansäure, daß die Verbindung optisch aktiv sein muß (vgl. S. 100)!*

Eine weitere wichtige Hydroxysäure ist die **2,3-Dihydroxybutandisäure** (Weinsäure). Sie ist eine kettenförmige Dicarbonsäure und hat die Strukturformel



- *Beweisen Sie die optische Aktivität der Säure!*

Da das Molekül der 2,3-Dihydroxybutandisäure zwei Carboxylgruppen enthält, bildet die Säure saure und neutrale Salze.

- *Was verstehen Sie unter sauren und neutralen Salzen?*

Das saure Kaliumsalz der Säure ist das **1-Kalium-2,3-dihydroxybutandiat** (Weinstein). Es bildet sich beim Lagern des Weines in Fässern; es ist schwer löslich.

- *Schreiben Sie die Strukturformel des Salzes auf!*

23



10 ml einer 20% igen 2,3-Dihydroxybutandisäurelösung werden tropfenweise mit 10% iger Kalilauge versetzt.

Was beobachten Sie?

Worauf führen Sie die Bildung des Niederschlages zurück?

Bei weiterem Zusatz von Kalilauge bildet sich das neutrale Salz, das relativ leicht löslich ist.

- *Geben Sie die Reaktionsgleichungen der stufenweisen Neutralisation an!*

Neutralisiert man 1-Kalium-2,3-dihydroxybutandiat mit Natronlauge, so erhält man **Kaliumnatrium-2,3-dihydroxybutandiat** (Seignettesalz). Es dient mit Natriumhydroxid versetzt zur Herstellung von FEHLINGScher Lösung II.

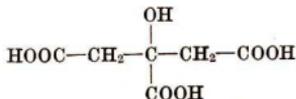


Je 10 ml FEHLINGSche Lösung I (7 g Kupfer(II)-sulfat in 100 ml Wasser) und FEHLINGSche Lösung II (35 g Seignettesalz und 10 g festes Natriumhydroxid in 100 ml Wasser) werden in ein Reagenzglas gegeben. Was beobachten Sie?

In diese FEHLINGSche Lösung werden einige Tropfen Methanal gegeben. Bei Erwärmung fällt ein roter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid aus.

- Geben Sie andere Stoffe an, die mit FEHLINGScher Lösung in gleicher Weise reagieren! Begründen Sie die Ursachen dieser Reaktionen!

Die **3-Hydroxy-3-carboxypentandisäure** (Zitronensäure) ist eine kettenförmige Tricarbonsäure. Diese Hydroxysäure hat die Strukturformel



- Begründen Sie die Richtigkeit der wissenschaftlichen Bezeichnung dieser Hydroxysäure!

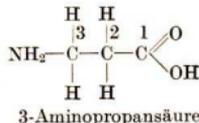
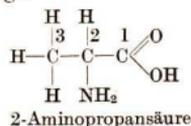
Die farblose, kristalline 3-Hydroxy-3-carboxypentandisäure wird vor allem in der Lebensmittelindustrie besonders zur Herstellung von Limonaden verwendet.

5. Aminosäuren

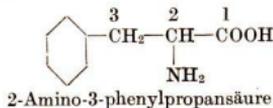
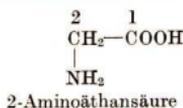


Aminosäuren sind Carbonsäuren, die im Molekül gleichzeitig Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) und Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$) enthalten.

Zur Benennung der Aminosäuren werden die Kohlenstoffatome im Molekül mit Zahlen bezeichnet. Dabei erhält das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe immer die Nummer 1. An die Verbindungen wird das Wort Amino- und der Name der Säure angehängt.



Man unterscheidet kettenförmige und ringförmige Aminosäuren, zum Beispiel:



- Teilen Sie die Ihnen bekannten Aminosäuren nach diesem Gesichtspunkt ein!

Von besonderer Bedeutung ist der amphotere Charakter der Aminosäuren, das heißt ihr Vermögen, als Säure oder als Base zu reagieren.

- Erläutern Sie an Beispielen aus der anorganischen Chemie den amphoteren Charakter von Stoffen!

Die amphoteren Eigenschaften der Aminosäuren lassen sich dadurch erklären, daß man annimmt, daß das Molekül beispielsweise der Aminoäthansäure in wäßriger Lösung nicht als $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, sondern in folgender Form vorliegt:



Da das Ion gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung besitzt, bezeichnet man es als **Zwitterion**.

Gibt man zu einer Aminosäurelösung eine Säure, so bilden sich „Aminosäure-Kationen“:



In alkalischer Aminosäurelösung bilden sich „Aminosäure-Anionen“:

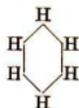


Werden in einer Aminosäurelösung bei einem für jede Aminosäure charakteristischen pH-Wert gleich viele Aminosäure-Kationen und Aminosäure-Anionen gebildet, bezeichnet man diesen Punkt als **isoelektrischen Punkt**. Bei diesem pH-Wert findet keine Wanderung der Aminosäure-Ionen im elektrischen Feld statt; sie werden nur gerichtet.

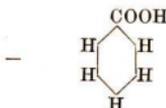
6. Benzolcarbonsäuren

a) Aufbau und Benennung

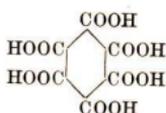
Benzolcarbonsäuren entstehen, wenn Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Carboxylgruppen ersetzt werden. Dabei ist es auch möglich, daß sich alle Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzen lassen.



Benzol



Benzolmonocarbonsäure



Benzolhexacarbonsäure

Neben den Benzolcarbonsäuren, die Carboxylgruppen am Benzolkern substituiert haben, existieren Verbindungen, wo neben Carboxylgruppen noch andere Substituenten, wie Alkylreste und Hydroxylgruppen, im Molekül vorhanden sind.



2-Methylbenzolmonocarbonsäure-(1)

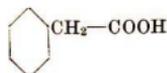


2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1)

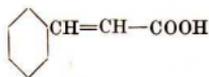
Benzolcarbonsäuren sind ringförmige Carbonsäuren, die sich vom Benzol oder seinen Derivaten ableiten. Dabei ist mindestens ein Wasserstoffatom des Benzols durch die

Carboxylgruppe ersetzt. Außerdem können noch weitere Wasserstoffatome durch andere Atomgruppen ersetzt werden.

Ringförmige Verbindungen können die Carboxylgruppe auch in der Seitenkette haben:



Phenyläthansäure



3-Phenylpropensäure
(Zimtsäure)

Die Benennung der Benzolcarbonsäuren erfolgt, indem man hinter den Namen des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs die Anzahl der Carboxylgruppen durch griechische Zahlwörter setzt und die Endung -carbonsäure anhängt. Darüber hinaus besitzen die meisten Benzolcarbonsäuren Trivialnamen.

b) Allgemeine Eigenschaften

Benzolcarbonsäuren sind feste und kristalline Verbindungen. Sie lösen sich in heißem Wasser und lassen sich demzufolge gut umkristallisieren.

25



2 g Benzolmonocarbonsäure werden mit 15 ml Wasser erhitzt. Danach wird die Probe langsam abgekühlt.

Was beobachten Sie?

Ähnlich wie die kettenförmigen Carbonsäuren bilden die Benzolcarbonsäuren mit Alkanolen Ester.

26

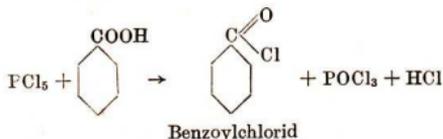


Benzolcarbonsäure, Äthanol und einige Tropfen Schwefelsäure werden im Reagenzglas erwärmt.

- *Prüfen Sie den Geruch des Reaktionsgemisches!
Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!*

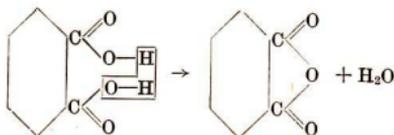
Die Ester der Benzolcarbonsäuren werden teilweise als künstliche Aromen und Duftstoffe verwendet.

Mit Phosphorpentachlorid reagieren die Benzolcarbonsäuren und bilden Säurechloride.



Die Säurechloride dienen unter anderem der Herstellung von Benzolcarbonsäureestern.

Die Benzolcarbonsäuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül enthalten, neigen teilweise zu innermolekularer Wasserabspaltung und ergeben das Anhydrid:



c) Wichtige Benzolcarbonsäuren

Benzolmonocarbonsäure (Benzoessäure) wird gewöhnlich durch die Oxydation von Methylbenzol gewonnen. Dabei wirken Sauerstoff in Anwesenheit von Katalysatoren oder Kaliumpermanganat auf die Methylgruppe des Methylbenzols.

- *Geben Sie die Reaktionsgleichung der Umsetzung an!*

Die Benzolcarbonsäure findet zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln Verwendung. Wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften wird sie teilweise zur Konservierung von Lebensmitteln verwendet.

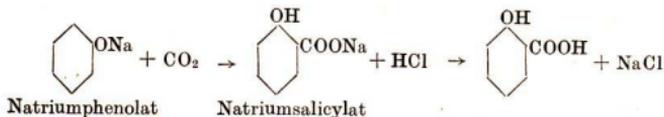
Benzaldehyd hat die Eigenschaft, sich bei längerem Stehen an der Luft in Gegenwart von Alkalien in Benzolmonocarbonsäure und Benzylalkohol umzusetzen. Diese Reaktion wird **CANNIZZAROSCHE** Reaktion genannt. Es findet eine **Disproportionierung** statt.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Erläutern Sie den Begriff der Disproportionierung!
Geben Sie Beispiele für Disproportionierungen aus der anorganischen Chemie!*

Die **2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1)** (Salicylsäure) ist eine ringförmige Hydroxysäure. Sie hat die Strukturformel:



2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1) wird nach der Synthese von **KOLBE-SCHMITT** hergestellt. Dabei läßt man auf trockenes Natriumphenolat bei normaler Temperatur unter Druck Kohlendioxid einwirken; danach wird auf 140 °C erhitzt. Bei der Reaktion entsteht das Natriumsalz der 2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1) (Natriumsalicylat), das durch die Reaktion mit Salzsäure 2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1) liefert.

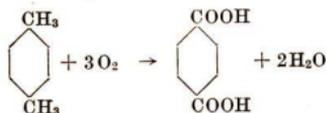


2-Hydroxybenzolmonocarbonsäure-(1) dient als Desinfektionsmittel. Besondere Bedeutung hat ihr Äthansäureester als wichtige Arznei gegen Erkältungskrankheiten.

Benzoldicarbonsäure-(1,2) (Phthalsäure) haben wir bereits kennengelernt. Beantworten Sie deshalb folgende Fragen und Aufgaben:

1. Wie wird Benzoldicarbonsäure-(1,2) technisch hergestellt? Stellen Sie die Reaktionsgleichung dazu auf!
2. Bestimmen Sie das Molekulargewicht der Benzoldicarbonsäure-(1,2)!
3. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Herstellung von Benzoldicarbonsäure-(1,2)-anhydrid aus Benzoldicarbonsäure-(1,2) auf.
4. Nennen Sie Verwendungsmöglichkeiten der Benzoldicarbonsäure-(1,2)!

Die **Benzoldicarbonsäure-(1,4)** (Terephthalsäure) gewinnt man aus 1,4-Dimethylbenzol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.



Die Benzoldicarbonsäure-(1,4) ist ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Grisuten.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Geben Sie eine Definition für den Begriff Carbonsäuren!
2. Nach welchen Gesichtspunkten kann man Carbonsäuren einteilen? Begründen Sie Ihre Aussage!
3. Entwickeln Sie aus der allgemeinen Formel der Alkanale die allgemeine Formel der Alkansäuren!
4. Nennen Sie allgemeine Eigenschaften der Alkansäuren!
5. Was sind Säurechloride?
6. Nennen Sie synthetische Herstellungsverfahren der Alkansäuren!
7. Was sind essentielle Alkansäuren?
8. Was verstehen Sie unter Sikkativen?
9. Nennen Sie die wichtigsten Eigenschaften und die Verwendungsmöglichkeiten der Propandisäure und der Hexandisäure!
10. Erläutern Sie den Begriff Hydroxysäuren!
11. Beweisen Sie, daß die 2-Hydroxypropansäure optisch aktiv sein muß!
12. Was ist Weinstein und welche Bedeutung hat er?
13. Warum sind Aminosäuren auch Carbonsäuren?

14. Geben Sie eine Begriffserklärung für Aminosäuren!
15. Begründen Sie, worin sich der amphotere Charakter der Aminosäuren äußert!
16. Was ist ein Zwitterion?
17. Erläutern Sie den Begriff isoelektrischer Punkt!
18. Schreiben Sie die Formeln der wichtigsten Benzolcarbonsäuren nieder!
19. Welche allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften haben Benzolcarbonsäuren?
20. Erläutern Sie an einem Beispiel die wissenschaftliche Bezeichnung der Benzolcarbonsäuren!
21. Welche Einsatzmöglichkeiten ergeben sich für die Benzolcarbonsäuren in der chemischen Industrie?
22. Wie wird Benzolmonocarbonsäure hergestellt?
23. Was versteht man unter der CANNIZZAROSchen Reaktion?
24. Erläutern Sie die wesentlichen Merkmale der KOLBE-SCHMITTSchen Reaktion!
25. Wie stellt man technisch Benzoldicarbonsäure-(1,4) her?

Chemische Kampfstoffe

1. Bedeutung chemischer Kampfstoffe

Chemische Kampfstoffe wurden schon seit langer Zeit bei Kriegshandlungen eingesetzt. Im Mittelalter benutzte man Schwefeldämpfe, Pechrauch und andere Rauchmittel, um den Feind in Burgen und Höhlen auszurauchern und für die Verteidigung kampfunfähig zu machen. Aber erst durch die Entwicklung der chemischen Industrie zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden chemische Kampfstoffe in großen Mengen für die Vernichtung von Menschen hergestellt. Diese Gifte waren in ihrer Wirkung bedeutend barbarischer und gefährlicher als die Nebel- und Rauchmittel des Mittelalters. Sie hatten in weitaus größerem Maße die Eigenschaft, Menschen zu töten oder sie zu Krüppeln zu machen.

Entgegen der bestehenden Verbote aus den Haager Konventionen von 1899 und 1907 wandten die deutschen Imperialisten die chemischen Kampfstoffe im ersten Weltkrieg zum ersten Male an. So wurden von deutscher Seite im Jahre 1915 180 Tonnen Chlorgas gegen die französischen Stellungen abgeblasen. Dabei erlitten 15000 Soldaten Vergiftungen, an deren Folgen Tausende starben. Die Verluste waren deshalb so hoch, weil die Soldaten über keinerlei Schutzmittel verfügten.

Trotzdem nach dem ersten Weltkrieg die Anwendung chemischer Kampfstoffe im Genfer Protokoll von 1925 erneut verboten wurde, trieb man die Entwicklung auf diesem Gebiet in Deutschland voran. Besonders während der faschistischen Diktatur sind in den Laboratorien des IG-Farben-Konzerns Gifte entwickelt worden, die, in Konzentrationslagern angewandt, der Massenvernichtung dienen. Nach Beendigung des zweiten Weltkrieges wurden in Deutschland 250000 Tonnen chemische Kampfstoffe aufgefunden. Sie kamen wahrscheinlich deshalb nicht zum Einsatz,

da man nicht wußte, wie die gegnerische Seite die Forschungen und die Produktion der Gifte vorangetrieben hatte. Man mußte mit Gegenschlägen rechnen.

Nach dem Kriege wurden in den westlichen Ländern die deutschen Forschungsergebnisse ausgewertet und für die Weiterentwicklung der chemischen Kampfstoffe genutzt. Durch die Produktion und Entwicklung dieser Gifte wollen die Konzernherren verdienen. In ihrem Profitstreben bedeutet die Produktion chemischer Kampfstoffe für die Vernichtung von Menschen eine ernste Gefahr für die gesamte Menschheit.

Daß mit einer chemischen Kriegführung seitens der imperialistischen Armeen gerechnet werden muß, beweist ein Vorfall im Jahre 1958 in Westdeutschland. In dem pfälzischen Ort Kusel erlitten etwa 100 Einwohner Vergiftungen, als vom nahe liegenden Truppenübungsplatz der USA-Armee abziehende Giftwolken von einer Übung über dieser Ortschaft niedergingen.

Besonders die sozialistischen Staaten führen seit vielen Jahren einen konsequenten Kampf für das absolute Verbot aller Massenvernichtungswaffen. Solange es jedoch noch nicht zu einem allgemeinen umfassenden Abrüstungsabkommen zwischen allen Ländern gekommen ist, sind wir gezwungen, uns auch mit Schutzeinrichtungen gegen chemische Kampfstoffe auszurüsten. Aus diesen Gründen ist es notwendig, daß sich jeder Grundkenntnisse über Eigenschaften und Anwendung von chemischen Kampfstoffen sowie über die Entgiftung und wirksame Schutzmaßnahmen aneignet.

2. Chemische Kampfstoffe und ihre Wirkungsweise

Chemische Kampfstoffe sind industriell hergestellte Gifte, die in fester, flüssiger oder Gasform durch Bomben, Raketen, Granaten und Minen oder mittels anderer Verfahren an bestimmte Objekte gebracht, Schädigungen bei Mensch und Tier hervorrufen.

Die chemischen Kampfstoffe können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden:

1. nach dem Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig),
2. nach dem Charakter (seßhaft, flüchtig),
3. nach den chemischen Entgiftungsmethoden (Hydrolyse, Oxydation, Chlorierung).

Am zweckmäßigsten werden die Kampfstoffe nach ihrer physiologischen Wirkung, ihrer Wirkung auf den Organismus des Menschen eingeteilt. Danach unterscheidet man:

- Blut- und nervenschädigende Kampfstoffe
- Lungenschädigende Kampfstoffe
- Hautschädigende Kampfstoffe
- Nasen- und Rachenreizstoffe
- Augenreizstoffe

- *Begründen Sie die Zweckmäßigkeit der Einteilung der chemischen Kampfstoffe nach ihrer physiologischen Wirkung!*

a) Blut- und nervenschädigende Kampfstoffe

Die **blut- und nervenschädigenden Kampfstoffe** werden auch als Kampfstoffe mit allgemeiner Giftwirkung bezeichnet. Ihre Wirkung äußert sich hauptsächlich in Störungen des Nervensystems und der Herztätigkeit. Verhältnismäßig kleine Mengen genügen, um Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Erste Anzeichen der Vergiftung sind Bronchialkrampf, erhöhte Schweiß- und Speichelabsonderung und Pupillenverengung.

► Die **Gefährlichkeit der blut- und nervenschädigenden Kampfstoffe** besteht darin, daß sie mit den Sinnesorganen schwer wahrnehmbar sind.

Die wichtigsten blut- und nervenschädigenden Kampfstoffe sind neben Cyanwasserstoff (HCN) bestimmte organische Phosphorsäureester mit den Trivialnamen **Soman**, **Tabun** und **Sarin**. In der Tabelle 29 sind die wichtigsten Eigenschaften dieser Kampfstoffe zusammengefaßt.

Tabelle 29 Wichtige Eigenschaften der blut- und nervenschädigenden Kampfstoffe

| Eigenschaften | Soman | Tabun | Sarin |
|-------------------------------|--|--|--|
| Wissenschaftliche Bezeichnung | Methylfluorphosphorsäurepinacolester | Dimethylaminocyanphosphorsäureäthylester | Methylfluorphosphorsäureisopropylester |
| Zustand | gelbbraune Flüssigkeit | rotbraune Flüssigkeit | gelbe Flüssigkeit |
| Geruch | kampferartig | nach Mandeln | — |
| Schmelzpunkt | —80 °C | —40 °C | —100 °C |
| Siedepunkt | +200 °C | +230 °C | +150 °C |
| Charakter | seßhaft | seßhaft | seßhaft |
| Verhalten gegenüber Wasser | beständig | allmähliche Zersetzung | sehr langsame Zersetzung |
| Entgiftung | Alkalilauge, Ammoniakwasser, Calciumhypochloritlösungen, Chlorkalk. Bei Entgiftung des Tabun entstehen giftige Blausäuresalze! | | |

b) Lungenschädigende Kampfstoffe

Die **lungenschädigenden Kampfstoffe** sind Gase beziehungsweise leicht verdampfende Flüssigkeiten. Ihre Dämpfe sind schwerer als Luft; sie breiten sich über dem Erdboden aus.

Die Vergiftungserscheinungen äußern sich in krampfhaftem Husten, Schwäche, Erstickungsanfällen und Lungenwassersucht. Bei schweren Vergiftungen läßt die Herztätigkeit nach.

Zwei Vertreter dieser Gruppe sind **Phosgen** und **Diphosgen**. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in der Tabelle 30 zusammengefaßt.

Tabelle 30 Wichtige Eigenschaften der lungenschädigenden Kampfstoffe

| Eigenschaften | Phosgen | Diphosgen |
|-------------------------------|---|--------------------------------------|
| Wissenschaftliche Bezeichnung | Kohlenstoffoxychlorid | Chlormethansäuretrichlor-methylester |
| Formel | COCl_2 | ClCOOCCl_3 |
| Zustand | farbloses Gas | farblose Flüssigkeit |
| Geruch | schwach nach faulem Heu, faulem Obst | wie Phosgen |
| Schmelzpunkt | $-118\text{ }^\circ\text{C}$ | $-57\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Siedepunkt | $+8\text{ }^\circ\text{C}$ | $+128\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Charakter | flüchtig | flüchtig |
| Verhalten gegenüber Wasser | unbeständig | verhältnismäßig beständig |
| Entgiftung | Lüftung der Räume, Einsatz alkalischer Lösungen | |

Phosgen reagiert leicht mit Wasser.



- Begründen Sie, warum bei Vorhandensein von Phosgen nasse, vor Mund und Nase gebundene Tücher, mehr Schutz bieten als trockene!

Im Gegensatz dazu ist Diphosgen verhältnismäßig beständig gegenüber kaltem Wasser; in heißem Wasser zersetzt es sich:



Zur Entgiftung von Diphosgen eignen sich alkalische Lösungen:



e) Hautschädigende Kampfstoffe

In der Gruppe der **hautschädigenden Kampfstoffe** sind Gifte zusammengefaßt, die die Eigenschaft besitzen, durch die Haut einzudringen und Zerstörungen des darunterliegenden Gewebes zu verursachen. Es sind ölige Flüssigkeiten, die meist einen charakteristischen Geruch besitzen und sehr leicht von Holz, Gewebe, Leder und anderen Materialien aufgesogen werden. Auf den Organismus wirken sie sowohl in gasförmigem als auch in flüssigem Zustand.

Die hautschädigenden Kampfstoffe sind Halogenderivate organischer Arsen-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Zwei Vertreter dieser Gruppe sind **Yperit** und **Stickstoff-Yperit**, deren Eigenschaften aus der Tabelle 31 ersichtlich sind.

d) Nasen- und Rachenreizstoffe

Die **Nasen- und Rachenreizstoffe** führen bereits in geringer Konzentration zu Reizerscheinungen des Nasen-Rachen-Raumes. Sie rufen starken Husten, Kratzen im

Hals, Erbrechen und Schmerzen in der Brust hervor. Dabei treten Angst- und Beklemmungsgefühle auf.

Nasen- und Rachenreizstoffe sind schwebstoffbildende, leicht flüchtige Kampfstoffe. Sie sind im Gelände nicht lange wirksam. Zwei Vertreter dieser Gruppe sind **Adamsit** und **Clark I**.

Die Eigenschaften sind in der Tabelle 32 zusammengefaßt.

Tabelle 31 Wichtige Eigenschaften der hautschädigenden Kampfstoffe

| Eigenschaften | Yperit | Stickstoff-Yperit |
|-------------------------------|--|--------------------------------|
| Wissenschaftliche Bezeichnung | Dichlordiäthylsulfid | Trichlortriäthylamin |
| Formel | $S(CH_2CH_2Cl)_2$ | $N(CH_2CH_2Cl)_3$ |
| Zustand | gelblich bis dunkelbraunes Öl | gelblich-braune Flüssigkeit |
| Geruch | Senf oder Knoblauch | kein charakteristischer Geruch |
| Schmelzpunkt | +5 bis 10 °C | -4 °C |
| Siedepunkt | +217 °C | +230 °C |
| Charakter | seßhaft | seßhaft |
| Verhalten gegenüber Wasser | beständig | sehr beständig |
| Entgiftung | Chlorkalk, Natronlauge, Ammoniakwasser | |

Tabelle 32 Wichtige Eigenschaften der Nasen- und Rachenreizstoffe

| Eigenschaften | Adamsit | Clark I |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Wissenschaftliche Bezeichnung | Diphenylaminarsinchlorid | Diphenylarsinchlorid |
| Formel | $NH(C_6H_4)_2AsCl$ | $(C_6H_5)_2AsCl$ |
| Zustand | dunkelgrüne bis braune Kristalle | dunkelbraune schmierige Masse |
| Geruch | ohne | — |
| Schmelzpunkt | +190 bis 195 °C | +40 °C |
| Siedepunkt | +410 °C | +333 °C |
| Charakter | schwebstoffbildend | schwebstoffbildend |
| Verhalten gegenüber Wasser | wird allmählich zersetzt | wird allmählich zersetzt |
| Entgiftung | Vernichtung durch Alkalilösungen | |

e) Augenreizstoffe

Augenreizstoffe bewirken einen intensiven Tränenfluß und führen bei stärkeren Konzentrationen zu Augenkrankheiten.

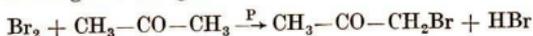
Diese Art von Kampfstoffen sind zumeist Halogenderivate von Estern, Alkanonen und anderen organischen Verbindungen.



5 ml Propanon werden mit 2 ml Wasser verdünnt. Hierzu gibt man einige Stückchen Calciumcarbonat, etwas roten Phosphor und tropfenweise 4 ml Brom. Das Gemisch wird vorsichtig erwärmt und bis zur Entfärbung geschüttelt. Wenige Tropfen des Reaktionsgemisches werden auf Filterpapier gegeben und vor einen Ventilator gehalten.

Was stellen Sie fest?

Es reagierten Brom und Propanon unter Bildung von Brompropanon; Phosphor diente als Halogenüberträger.



- *Wozu dienen die Stückchen Calciumcarbonat?*

Zu den Augenreizstoffen gehört neben dem **Brompropanon** das **Chloracetophenon**. Die Eigenschaften beider Kampfstoffe sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

Tabelle 33 Wichtige Eigenschaften der Augenreizstoffe

| Eigenschaften | Brompropanon | Chloracetophenon |
|----------------------------|---------------------------------------|--|
| Formel | $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Br}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ |
| Zustand | farblose-gelbliche Flüssigkeit | gelbe bis bräunliche Kristalle |
| Geruch | stechender Geruch | aromatischer Geruch |
| Schmelzpunkt | + 54 °C | bis + 51 °C |
| Siedepunkt | + 136 °C | + 245 °C |
| Charakter | flüchtig | schwebstoffbildend |
| Verhalten gegenüber Wasser | — | sehr beständig |
| Entgiftung | durch alkoholische Alkalilösungen | |

3. Maßnahmen zum Schutz und zur Abwehr von chemischen Kampfstoffen

Den besten Schutz gegen chemische Kampfstoffe bieten **Schutzanzug** und **Schutzmaske**. Mit ihnen kann man sich im vergifteten Gelände bewegen und entsprechende Arbeiten verrichten.

Für Personen, die nicht im Besitz von Schutzanzügen und Schutzmasken sind, sich aber in Schutzanlagen (Keller, Erdunker usw.) aufhalten, genügen notfalls persönliche Schutzmittel. Darunter versteht man Bekleidungsstücke aus Materialien, die den Körper vor dem Eindringen von Giften schützen.

- *Welche Bekleidungsstücke dienen am zweckmäßigsten dem Schutz gegen chemische Kampfstoffe?*
Begründen Sie Ihre Aussage!

Daneben müssen die im Gelände vorhandenen chemischen Kampfstoffe schnellstens beseitigt werden. Flüchtige Kampfstoffe werden zumeist durch Luftbewegung,

Feuchtigkeit usw. beseitigt. Seßhafte Kampfstoffe müssen dagegen durch verschiedene Entgiftungsmethoden unschädlich gemacht werden.

Dabei sind die chemischen Entgiftungsmethoden von Bedeutung. Es sind Hydrolyse mit anschließender Neutralisation, Oxydation und Chlorierung.

Der Entgiftung von chemischen Kampfstoffen durch **Hydrolyse mit anschließender Neutralisation** kommt deshalb große Bedeutung zu, weil das eigentliche Entgiftungsmittel Wasser ist. Es steht gewöhnlich in großen Mengen zur Verfügung. Bei der Spaltung der Kampfstoffe entstehen zumeist ungiftige Verbindungen und Säuren. Die Säuren können anschließend mit Alkalien neutralisiert werden.

- *Begründen Sie das an der Umsetzung des Phosgens mit Wasser!*

Günstiger und schneller geht die Entgiftung vor sich, wenn gleich alkalische Lösungen verwendet werden.

- *Begründen Sie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, daß durch Alkalien das chemische Gleichgewicht zugunsten der Zerstörung des Kampfstoffes verschoben wird!*

Für die **Oxydation** chemischer Kampfstoffe kommen starke Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat in Frage. So läßt sich beispielsweise der hautschädigende Kampfstoff Yperit in ungiftige Oxydationsprodukte überführen, die keinerlei blasenbildende Wirkung auf der Haut zeigen.

Die Entgiftung chemischer Kampfstoffe kann durch **Chlorierung** erfolgen. Dabei wird der Kampfstoff in chlorhaltige Verbindungen überführt, die keine vergiftenden Eigenschaften mehr besitzen. Das bekannteste Chlorierungsmittel ist Chlorkalk.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Was versteht man unter chemischen Kampfstoffen?
2. Geben Sie Einteilungsmöglichkeiten der chemischen Kampfstoffe an! Teilen Sie die Kampfstoffe danach ein!
3. Nennen Sie blut- und nervenschädigende Kampfstoffe!
4. Begründen Sie, warum die Angabe des Schmelz- und Siedepunktes für den Einsatz der chemischen Kampfstoffe von Bedeutung ist!
5. Warum ist das Verhalten der chemischen Kampfstoffe gegenüber Wasser von Wichtigkeit für die Entgiftung des Geländes?
6. Mit welchen chemischen Verbindungen können blut- und nervenschädigende Kampfstoffe vernichtet werden?
7. Schreiben Sie die Umsetzung von Phosgen mit Wasser auf!
8. Mit welchen allgemeinen chemischen Reaktionen können Kampfstoffe vernichtet werden?
9. Welche hautschädigenden Kampfstoffe sind Ihnen bekannt?
10. Nennen Sie allgemeine Schutzmöglichkeiten gegen chemische Kampfstoffe!

Schülerversuche — chemisches Praktikum

Versuche zur anorganischen Chemie

1. Analytische Vorproben

S 1: Spektroskopischer Nachweis von Alkalimetallen

Geradsichtspektroskop, Uhrglasschalen, Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen, Spatel. Chloride und Carbonate, Nitrate und Sulfate von Kalium und Natrium. Konzentrierte Salzsäure, destilliertes Wasser.

Mit einem vorher ausgeglühten Magnesiastäbchen werden nacheinander Proben von Natriumchlorid und Kaliumchlorid in die rauschende Flamme des Bunsenbrenners gehalten. Die gefärbte Flamme ist durch ein Geradsichtspektroskop zu betrachten (Abb. 41).

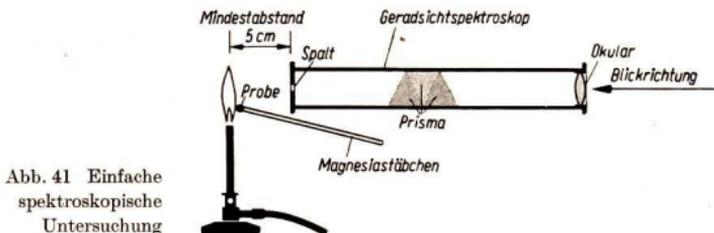


Abb. 41 Einfache spektroskopische Untersuchung

- Zeichnen Sie die beobachteten spektroskopischen Linien farbig im ungefähr maßstäblichen Abstand auf!
Wie verhalten sich die Carbonate, Nitrate und Sulfate der genannten Alkalimetalle bei spektroskopischer Betrachtung vor und nach Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure? Erklären Sie, daß Alkalimetalle die Flamme färben!

S 2: Spektroskopischer Nachweis von Erdalkalimetallen

Geräte wie bei Schülerversuch S 1. Chloride, Carbonate, Nitrate und Sulfate von Calcium, Strontium und Barium. Entsprechend Versuch S 1 wird die Flammfärbung je einer Probe Calciumchlorid, Bariumchlorid und Strontiumchlorid geprüft.

- Zeichnen Sie die beobachteten spektroskopischen Linien farbig im ungefähr maßstäblichen Abstand auf!
Wie verhalten sich die Carbonate, Nitrate und Sulfate der genannten Erdalkalimetalle bei spektroskopischer Betrachtung vor und nach Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure?

S 3: Färbung der Boraxperle

Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen, Spatel, Uhrglasschalen.
Eisen(III)-oxid, Mangan(IV)-oxid, Kobalt(II)-oxid, Nickel(II)-oxid, Kupfer(II)-oxid,
Natriumtetraborat (Borax).

Ein Magnesiastäbchen, das an einem Ende zur Rotglut erhitzt wird, tauchen wir in Borax. Die anhaftende Menge Borax wird darauf in der rauschenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, bis eine etwa stecknadelkopfgroße klare Perle entstanden ist. Die heiße Perle wird mit einer sehr kleinen Menge Eisen(III)-oxid behaftet und anschließend etwa 2 Minuten lang im oxydierenden Teil der Flamme (äußerer Flammensaum) erhitzt. Nachdem die Perle an der Luft erkaltet ist, wird die Farbe betrachtet. Der Versuch wird so abgewandelt, daß diesmal Eisen(III)-oxid und Borax im reduzierenden Teil der Flamme (dicht über dem inneren grün-blauen Flammenkegel) erhitzt werden. Auf ähnliche Weise werden Mangan(IV)-oxid, Kobalt(II)-oxid, Nickel(II)-oxid und Kupfer(II)-oxid untersucht.

- *Stellen Sie die Ergebnisse der Boraxperlenproben in einer Tabelle zusammen!
Welche Zusammenhänge lassen sich zwischen den Farben der Boraxperlen und den Farben der Salze der untersuchten Stoffe finden?
Wo haben diese Färbungen technische Bedeutung?*

2. Analytische Nachweise

S 4: Nachweis von Magnesium

Schülermikroskop, Objektträger, Tropfpipetten, Spatel, Reagenzgläser.
Magnesiumchlorid, Diammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniakwasser (10% ig), destilliertes Wasser.

1 ml einer verdünnten Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat wird in ein Reagenzglas gegeben und mit etwa 10 Tropfen Ammoniakwasser versetzt. In einem zweiten Reagenzglas wird eine verdünnte Lösung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid hergestellt. Von beiden Lösungen geben wir je 1 Tropfen dicht nebeneinander auf einen Objektträger. Jetzt legen wir quer über beide Tropfen ein Haar. Die Stelle, an der beide Lösungen ineinanderlaufen, beobachten wir unter dem Mikroskop.

- *Welche Formen haben die Kristalle des gebildeten Niederschlages?
Der gebildete Niederschlag ist Ammoniummagnesiumphosphat. Geben Sie die Formel dieses Salzes an!*

S 5: Nachweis für Aluminium und Zink

Magnesiarrinnen, Bunsenbrenner, Spatel, Tropfpipette.
Zinkoxid, Aluminiumoxid, Kobaltnitratlösung (0,1% ig).

Nahe des einen Endes einer Magnesiarrinne geben wir eine kleine Spatelspitze frisch gefälltes Aluminiumhydroxid, das dann mit 1 bis 2 Tropfen 0,1% iger Kobaltnitratlösung befeuchtet wird. Wir erhitzen die Probe in der rauschenden Flamme des

Bunsenbrenners langsam bis zur Hellrotglut. Nach dem Abkühlen wird die Farbe der Probe betrachtet.

Der Versuch ist in der gleichen Weise mit Zinkoxid zu wiederholen.

- *In beiden Versuchen entstehen Verbindungen, in denen Kobaltoxid und Zink- bzw. Aluminiumoxid enthalten sind.
Welche Farbe hat die Verbindung von Kobaltoxid a) mit Aluminiumoxid, b) mit Zinkoxid?*

S 6: Nachweis von Eisen(III)-Ionen

Reagenzgläser, Tropfpipetten, Spritzflasche.

Eisen(III)-chloridlösung (5% ig), Ammoniumthiocyanatlösung 5% ig, destilliertes Wasser.

In ein Reagenzglas, das etwa zu $\frac{1}{3}$ mit destilliertem Wasser gefüllt ist, geben wir etwa 5 Tropfen 5% ige Eisen(III)-chloridlösung und fügen tropfenweise 5% ige Ammoniumthiocyanatlösung zu, bis Rotfärbung eintritt. Die Umsetzung von Eisen(III)-ionen mit Thiocyanat-Ionen führt zu einer rotgefärbten, eisenhaltigen Komplexverbindung. Die Probe wird etwa zur Hälfte geteilt. Jeder Teil ist mit Wasser so weit zu verdünnen, bis die Rotfärbung gerade verschwunden ist.

- *Was geschieht, wenn zum Teil 1 der Probe Eisen(III)-chloridlösung, zum Teil 2 Ammoniumthiocyanatlösung zugesetzt wird? (Beachten Sie das Massenwirkungsgesetz!)*

S 7: Nachweis von Blei

Schülermikroskop, Objektträger, Reagenzgläser, Tropfpipette, Bunsenbrenner.

Bleiäthanatlösung (5% ig), Natriumchloridlösung (10% ig), Kaliumjodidlösung (10% ig).

In ein Reagenzglas geben wir etwa 1 ml 10% ige Bleiäthanatlösung und fügen tropfenweise 10% ige Natriumchloridlösung hinzu, bis eine deutliche Trübung oder ein Niederschlag entstanden ist. Nun erwärmen wir das Glas vorsichtig auf etwa 80 °C. Ein Tropfen der klaren Lösung wird auf einen Objektträger gegeben und unter dem Mikroskop beobachtet.

In der gleichen Weise ist der Versuch mit Kaliumjodidlösung als Fällungsmittel zu wiederholen.

Vorsicht! Bleiverbindungen sind giftig!

*Welche Form und welche Farbe haben die entstandenen Kristalle?
Wie lauten die Reaktionsgleichungen?*

S 8: Nachweis von Kupfer

- Reagenzgläser, Tropfpipette.
Kupfersulfatlösung (1% ig), Ammoniakwasser (10% ig).

Wir füllen ein Reagenzglas etwa zur Hälfte mit 1% iger Kupfersulfatlösung. Tropfenweise fügen wir 10% iges Ammoniakwasser hinzu und schütteln jeweils um.

- *Was beobachten Sie? Wie lauten die Reaktionsgleichungen?*

S 9: Fällungen mit Schwefelwasserstoff

Reagenzgläser, Tropfpipette.

Bleiäthanatlösung (0,1% ig), Kupfersulfatlösung (0,1% ig), Cadmiumchloridlösung (0,5% ig), Schwefelwasserstoffwasser, Salzsäure (10% ig).

In je ein Reagenzglas werden etwa 5 ml 0,1% ige Bleiäthanatlösung, 0,1% ige Kupfersulfatlösung und 0,5% ige Cadmiumchloridlösung gegeben. Jeder Lösung werden etwa 5 Tropfen 10% ige Salzsäure hinzugefügt.

In jedes der drei Reagenzgläser ist nun anteilweise Schwefelwasserstoffwasser zu geben, bis deutliche Fällungen zu beobachten sind.

- Welche Farben haben die gebildeten Sulfide?
Wie lauten die Reaktionsgleichungen?

S 10: Nachweis von Silber

Reagenzgläser, Tropfpipette.

Silbernitratlösung (0,5% ig), 10% ige Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid.

In drei Reagenzgläser geben wir je 1 ml 0,5% ige Silbernitratlösung und fügen zu je einer der Proben 3 Tropfen 10% ige Natriumchlorid-, Kaliumbromid- oder Kaliumjodidlösung hinzu.

- Welche Farbe haben die entstandenen Niederschläge?
Wie verhalten sich die Niederschläge bei Lichteinwirkung?
Wie lauten die Reaktionsgleichungen?

S 11: Nachweis von Carbonaten

Reagenzglas, Tropfpipette, Spatel, schwarz lackierter Glasstab.

Äthansäure (10% ig), Calciumhydroxidlösung (Kalkwasser), Natriumcarbonat.



Abb. 42 Nachweis von Carbonat-Ionen

Eine Spatelspitze Natriumcarbonat wird im Reagenzglas mit etwa 5 Tropfen 10% iger Äthansäure befeuchtet. In das fast waagrecht gehaltene Reagenzglas wird ein schwarz lackierter Glasstab eingeführt, an dessen Ende sich ein Tropfen Calciumhydroxidlösung befindet (Abb. 42).

- Welche Veränderungen des Tropfens Calciumhydroxidlösung beobachten Sie?
Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die beim Versuch abgelaufenen chemischen Vorgänge!

S 12: Nachweis von Sulfiden

Reagenzglas, Tropfpipette, Spatel.

Eisensulfid, Bleiäthanatpapier, Salzsäure (10% ig).

In den oberen Teil des Reagenzglases, in dem sich eine Spatelspitze Eisensulfid und

3 Tropfen 10%ige Salzsäure befinden, halten wir einen angefeuchteten Streifen Bleiäthanatpapier.

- Welche Veränderungen zeigen sich an dem Bleiäthanatpapier?
Welcher Zusammenhang besteht mit dem Schülerversuch S 9?
Wie lauten die Reaktionsgleichungen?
Unter welchen Umständen ist der Farbstoff „Bleiweiß“ nicht beständig?

S 13: Nachweis von Sulfat-Ionen

Reagenzglas.

Natriumsulfatlösung (1% ig), Bariumchloridlösung (5% ig), Salzsäure (10% ig).

Ein Reagenzglas ist bis zur Hälfte mit 1% iger Natriumsulfatlösung zu füllen. Nach Zugabe von etwa 1 ml 10% iger Salzsäure wird tropfenweise 5% ige Bariumchloridlösung hinzugefügt.

- Was beobachten Sie?
Geben Sie die chemische Gleichung in der Ionenschreibweise an!

S 14: Nachweis von Nitrat-Ionen

Reagenzgläser, Tropfpipette, Spatel.

Natriumnitratlösung (0,1% ig), Eisen(II)-sulfatlösung (konzentriert, frisch bereitet), konzentrierte Schwefelsäure, Schwefelsäure (z. B. 10% ig).

Wir füllen ein Reagenzglas etwa zu $\frac{1}{3}$ mit 0,1% iger Natriumnitratlösung, fügen 2 ml konzentrierter, frisch bereiteter Eisen(II)-sulfatlösung hinzu und säuern mit etwa 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure an. An der Wand des schräg gehaltenen Reagenzglases lassen wir aus der Tropfpipette etwa 3 ml konzentrierte Schwefelsäure langsam und vorsichtig unter die Flüssigkeit laufen (Abb. 43). An der Trennstelle der Flüssigkeiten hat sich eine braun gefärbte Komplexverbindung gebildet:



Vorsicht beim Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure!
Während des Versuches ist eine Schutzbrille zu tragen!

3. Maßanalytische Arbeiten

S 15: Einstellung einer 0,1n Lösung von Schwefelsäure

a) Herstellung einer Normallösung

Maßkolben (1l), Ampullenzertrümmerungsgerät, Thermometer, Spritzflasche aus Polyäthylen.

0,1n Schwefelsäure, Testalampulle, destilliertes Wasser.

Die Testalampulle enthält Schwefelsäure, deren Konzentration so bemessen ist, daß



Abb. 43 Nachweis von Nitrat-Ionen

bei Verdünnung mit destilliertem Wasser eine genau 0,1n Schwefelsäure entsteht. Dazu setzt man das Ampullenzentrümmerungsgerät auf den Maßkolben und öffnet die Ampulle (Abb. 44). Die Ampulle wird dreimal mit destilliertem Wasser ausgespült (Abb. 45). Dann wird in den Maßkolben bis etwa 1 cm unter den Eichstrich (Ringmarke) destilliertes Wasser gegeben. Nachdem der Inhalt durch Schütteln vermischt wurde, prüft man die Temperatur. Bei Abweichung vom Sollwert (s. Eichmarke des Maßkolbens) wird die Temperatur der Lösung entweder durch Einstellen des Kolbens in erwärmtes Wasser oder durch Abkühlen mit kälterem Wasser korrigiert. Wenn die erforderliche Temperatur erreicht ist, wird bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt, der Maßkolben verschlossen und der Inhalt erneut umgeschüttelt. Die fertiggestellte Maßlösung wird in einer sauberen, trockenen Flasche mit passendem Glasstopfen aufbewahrt.

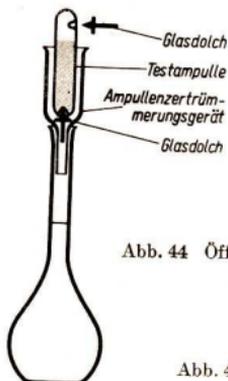


Abb. 44 Öffnen von Testampullen



Abb. 45 Nachspülen der Ampulle

- Was bedeutet die Konzentration 0,1n?
Weshalb muß die Temperatur kontrolliert werden?
Warum muß die Flasche, in die eingefüllt werden soll, trocken sein, und warum wird ein dichtsitzender Stopfen verlangt?

b) Titration einer Natriumhydroxidlösung

Bechergläser (150 ml), Bürette (50 ml), Maßkolben (1 l), Glasstab, Pipette (20 ml), Tropfpipette, Waage, Spatel.
0,1n Schwefelsäure, Natriumhydroxid (fest), Methylorangelösung.

Auf einer Waage wägen wir etwa 6 g festes Natriumhydroxid ab und lösen es in einem Becherglas mit etwa 100 ml destilliertem Wasser. Diese Lösung geben wir in einen Maßkolben, füllen mit destilliertem Wasser bis zum Eichstrich auf und schütteln. Die Lösung wird in einer sauberen Flasche mit dichtsitzendem Kork- oder Gummistopfen aufbewahrt.

Je 20 ml der hergestellten Natriumhydroxidlösung werden mit Hilfe einer Pipette in 3 Bechergläser gegeben. Jeder der Proben werden 3 Tropfen Methylorangelösung

hinzugefügt. Nun lassen wir aus einer mit 0,1 n Schwefelsäure gefüllten Bürette tropfenweise unter gleichzeitigem ständigem Rühren in jede der Proben so viel Säure zulaufen, bis die Farbe des Indikators umschlägt. Die bis zum Farbumschlag jeweils verbrauchte Säuremenge ist auf 0,02 ml genau an der Bürette abzulesen. Ablesfehler sind zu vermeiden, wenn entsprechend Abbildung 46 a verfahren oder wenn mit Büretten mit Schellbachstreifen gearbeitet wird (Abb. 46 b). Sollten bei den Titrationen größere Abweichungen als $\pm 0,02$ ml auftreten, so müssen die Bestimmungen wiederholt werden.

Die Konzentration der titrierten Natriumhydroxidlösung wird wie folgt berechnet:

20 ml Natriumhydroxidlösung (V_L) wurden beispielsweise durch 19,14 ml 0,1 n Schwefelsäure (V_s) neutralisiert. Die Natriumhydroxidlösung enthält also etwas mehr als 1/10 Äquivalent im Liter. Diese Abweichung drücken wir durch einen Faktor aus, den wir auf dem Flaschenschild mit vermerken.

Die Formel dafür lautet:

$$V_L \cdot f_L = V_s \cdot f_s$$

V_L = Volumen der Lauge

f_L = Faktor der Lauge

V_s = Volumen der Säure

f_s = Faktor der Säure

Der Faktor der Schwefelsäure soll mit $f_s = 1,0000$ festgesetzt werden, da die Säure unter Verwendung einer Testalampulle hergestellt wurde.

Dann ergibt sich:

$$f_L = \frac{V_s \cdot 1}{V_L}$$

$$f_L = \frac{20}{19,14}$$

$$f_L = 1,0045$$

Dieser Faktor sagt aus, daß wir die hergestellte Natriumhydroxidlösung wie eine 0,1 n Lösung verwenden können, jedoch das Volumen an verwendeter Lauge bei maßanalytischen Arbeiten mit 1,0045 multiplizieren müssen.

- Berechnen Sie den Faktor f_L , wenn zur Titration von 20 ml Lauge 20,52 ml Säure nötig waren!

Was bedeutet $f_L < 1$, $f_L > 1$ für die Abweichung der Konzentration vom Sollwert?

Geben Sie die chemische Gleichung für die Reaktion an, die abläuft, wenn Natriumhydroxidlösung nicht luftdicht verschlossen aufbewahrt wird!

In welcher Weise würde sich dann der Faktor der Natriumhydroxidlösung verändern?

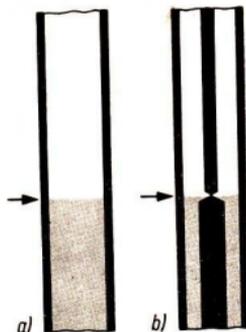


Abb. 46 Ablesen an der Bürette
a) ohne Schellbachstreifen
b) mit Schellbachstreifen

S 16: Titration mit Kaliumpermanganatlösung

a) Herstellung einer 0,1 n Kaliumpermanganatlösung

Waage, Pipette (20 ml), Spatel, Bechergläser (1,5 l) und (150 ml), Maßkolben (1 l), Ampullenzertrümmerungsgerät, Bürette (50 ml), Spritzflasche, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Trichter, Filterpapier, Thermometer.

Kaliumpermanganat, 0,1 n Natriumoxalat-Testampulle, Schwefelsäure (20% z. A.), destilliertes Wasser.

Zunächst wird eine 0,1 n Natriumoxalatlösung hergestellt. Beim Spülen der geöffneten Ampulle ist darauf zu achten, daß das in ihr enthaltene Salz restlos in den Maßkolben gelangt. Dort muß das gesamte Salz aufgelöst werden, bevor mit destilliertem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt wird.

In einem 1,5 l Becherglas werden etwa 3,2 g Kaliumpermanganat in 1 l destilliertem Wasser aufgelöst. Die Lösung ist bis auf etwa 80 °C zu erwärmen und dann abgekühlt zu filtrieren. Sie wird in einer sauberen Vorratsflasche aufbewahrt.

Von der Kaliumpermanganatlösung geben wir einen Teil in eine Bürette und benutzen sie zur Titration von Natriumoxalatlösung. 20 ml der 0,1 n Natriumoxalatlösung werden in ein Becherglas gegeben und mit etwa 20 ml 20%iger Schwefelsäure gemischt. Das Gemisch wird auf 60 bis 70 °C erwärmt und dann aus einer Bürette tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis sich die vorgelegte Flüssigkeit etwa 2 Minuten lang deutlich rosa färbt. Da die Kaliumpermanganatlösung nur wenig durchsichtig ist, wird am oberen Meniskusrand abgelesen.

- *Wie lautet die Reaktionsgleichung für den Vorgang?
Berechnen Sie den Faktor der Kaliumpermanganatlösung!
Warum wird die Kaliumpermanganatlösung auf etwa 80 °C erhitzt und anschließend filtriert?*

b) Titration einer Eisen(II)-sulfatlösung

Bürette, Bechergläser, Waage, Meßzylinder.

0,1 n Kaliumpermanganatlösung, Schwefelsäure (10% ig), Eisen(II)-sulfat, Phosphorsäure (10% ig), destilliertes Wasser.

1,5 g Eisen(II)-sulfat werden in 100 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Von dieser Lösung werden je 20 ml auf 3 Bechergläser verteilt. Zu jeder Probe geben wir etwa 1 ml 10%ige Phosphorsäure und 5 ml 10%ige Schwefelsäure. Nun wird mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung wie in Schülerversuch S 15a) titriert.

Die Phosphorsäure geht mit den Eisen(III)-Ionen, die der Lösung eine gelb-braune Färbung geben würden, eine in Lösung farblose Komplexverbindung ein. Durch den Zusatz an Phosphorsäure kann der Äquivalenzpunkt deutlicher erkannt werden.

- *Geben Sie die chemischen Gleichungen für die ablaufenden chemischen Vorgänge an (außer der Komplexbildung)!
Berechnen Sie den Gehalt an Eisen(II)-sulfat in $g \cdot l^{-1}$ der vorgelegten Lösung! (Faktor der Kaliumpermanganatlösung beachten!)*

4. Herstellung anorganischer Präparate

S 17: Darstellung von Kohlendioxid und Kohlensäure

Reagenzglas mit Seitenansatz, Reagenzgläser, kleiner Scheidetrichter, Stativ, Gasableitungsrohr, Bunsenbrenner, Marmorstücken, Salzsäure (10% ig), Methylorange-lösung, Calciumhydroxidlösung.

In einem Reagenzglas mit Seitenansatz werden auf 3 etwa erbsengroße Stücken Marmor einige Tropfen 10%ige Salzsäure gegeben (Abb. 47). Das entstehende Gas wird in ein Reagenzglas geleitet, das etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, dem 5 Tropfen Methylorange-lösung zugefügt waren. Sobald der Farbumschlag erfolgt ist, ersetzen wir dieses Reagenzglas durch ein zweites, das Calciumhydroxidlösung enthält.

- Drücken Sie die chemischen Vorgänge in Form von Gleichungen aus!
Warum verschwindet die anfänglich auftretende Trübung in der Calciumhydroxidlösung, wenn weiteres Kohlendioxid eingeleitet wird? Was geschieht, wenn man die Calciumhydrogencarbonatlösung einige Zeit vorsichtig bis zum Sieden erhitzt? Erklären Sie die Bedeutung dieses Vorganges in der Natur und in der Technik!

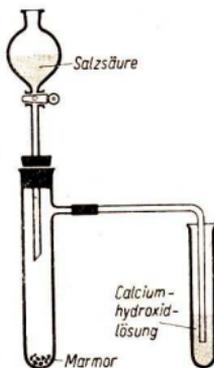


Abb. 47 Darstellung von Kohlendioxid

S 18: Darstellung von Salzsäure

Geräte wie bei Schülerversuch S 17.

Natriumchlorid, Silbernitratlösung (0,1% ig), Methylorange-lösung, konzentrierte Schwefelsäure, destilliertes Wasser.

Zu etwa 0,5 g Natriumchlorid in einem Reagenzglas mit Seitenansatz läßt man etwa 0,5 ml konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Als Vorlage benutzen wir zunächst ein Reagenzglas, das zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser gefüllt ist, dem Methylorange-lösung zugesetzt wurde (vgl. Abb. 47).

Vorsicht! Das Einleitungsrohr darf im Gegensatz zur Abbildung 47 nicht in die Flüssigkeit tauchen!

Vorsicht beim Einfüllen der konzentrierten Schwefelsäure. Schutzbrille tragen!

Nachdem die Farbe umgeschlagen ist, legt man ein Reagenzglas mit destilliertem Wasser vor. Das Reaktionsgemisch wird mit der kleinsten Brennerflamme erhitzt, damit es sich noch etwa 1 Minute lang umsetzt. Anschließend werden in das zweite Reagenzglas einige Tropfen Silbernitratlösung gegeben.

- Formulieren Sie die Vorgänge als chemische Gleichungen!
Warum darf das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit tauchen?

S 19: Darstellung von Ammoniak

Porzellanschale, Uhrglasschale, Tropfpipette, Spatel.

Rotes Lackmuspapier, Natronlauge (20% ig), Ammoniumchlorid.

In eine Porzellanschale geben wir eine Spatelspitze Ammoniumchlorid und 10 Tropfen 20%ige Natronlauge. Diese Schale wird mit einer Uhrglasschale bedeckt, an deren Unter- und Oberseite je ein Streifen feuchtes Lackmuspapier über Kreuz geklebt ist. Nach etwa 5 Minuten wird das Lackmuspapier betrachtet.

Vorsicht beim Umgang mit Natronlauge! Schutzbrille tragen!

- Erklären Sie die Veränderungen an den Lackmuspapierstreifen!
Wie lautet die Gleichung für den chemischen Vorgang, der in der Porzellanschale abläuft?

S 20: Darstellung von Kalium-Aluminium-Sulfat (Alaun)

Bechergläser, Thermosflasche, Spatel, Bunsenbrenner, Saugflasche, Filterstutzen, Glasfilter G 4, Wasserstrahlpumpe, Dreifuß, Thermometer, Glasstab, Zwirn, Aluminiumsulfat, Kaliumsulfat.

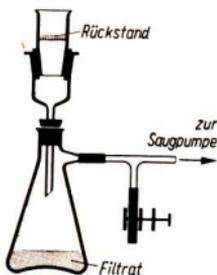


Abb. 48 Filtration mit Glasfiltern

15 g Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung im Becherglas geben wir eine bei 80°C erwärmte Lösung von 6,6 g Kaliumsulfat in 100 ml Wasser. Das Gemisch läßt man langsam abkühlen; dabei bilden sich Kristalle. Unterbleibt die Kristallisation, so wird die Innenwandung des Becherglases kräftig mit dem Glasstab gerieben. Die Kristalle und die Mutterlauge werden in einen Glasfilter G 4 gegeben und dort durch Saugen getrennt (Abb.48). Die Kristalle auf dem Glasfilter werden dreimal mit je 2 ml destilliertem Wasser begossen, das man dann absaugt.

Einen kleinen Kristall befestigen wir mit Hilfe einer Schlinge an einem Zwirnsfaden. Die restlichen Kristalle werden in so viel 70°C warmem Wasser gelöst, daß eine gesättigte Lösung entsteht. Sie wird auf etwa 80°C erwärmt und dann vorsichtig in eine Thermosflasche gegossen, bis diese etwa zu $\frac{3}{4}$ gefüllt ist. Am Stopfen der Thermosflasche befestigen wir den Zwirnsfaden mit dem Kristall. Er soll bei aufgesetztem Stopfen etwa in halber Höhe der Lösung hängen. Die Thermosflasche läßt man etwa 48 Stunden ruhig stehen, und dann betrachtet man den am Zwirnsfaden befindlichen Kristall.

- Welche Gleichung läßt sich für die Bildung von Kalium-Aluminium-Sulfat angeben, wenn dieses Doppelsalz die Zusammensetzung $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ hat?

S 21: Darstellung von Tetramminkupfersulfat

Bechergläser, Glasstab, Saugflasche, Filterstutzen, Glasfilter G 4, Wasserstrahlpumpe, Kupfersulfat, Ammoniakwasser (25% ig), Äthanol (96% ig), destilliertes Wasser.

Unter Erwärmen lösen wir 25 g Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser. Zur abgekühlten Lösung im Becherglas wird langsam unter Rühren so viel 25% iges Ammoniakwasser gegeben, bis sich der gebildete Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid gerade wieder gelöst hat.

Vorsicht! Ammoniakwasser ist ein gefährliches Augen- und Atemgift! Schutzbrille tragen!

Nun wird die Lösung mit einem Gemisch von Wasser und 96%igem Äthanol vorsichtig etwa 1 cm hoch überschießt, indem man das Gemisch langsam an einem Glasstab in das Becherglas herabfließen läßt. Über die entstandene Schicht wird eine zweite, etwa gleich hohe Schicht 96% igen Äthanol gegeben. An einem erschütterungsfreien Ort läßt man nun das Tetramminkupfersulfat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 1 Woche lang auskristallisieren.

Die Kristalle trennt man in einem Glasfilter von der Mutterlauge (vgl. Abb. 48) und wäscht sie zweimal mit etwa je 2 ml Wasser und anschließend dreimal mit etwa je 3 ml Äthanol. Das trockene Salz wird gewogen.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Tetramminkupfersulfat auf! Berechnen Sie die Ausbeute!

Anleitung:

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{Gewonnene Menge} \cdot 100 \%}{\text{theoretisch mögliche Menge 1)}$$

1) bezogen auf die angesetzte Menge an Kupfersulfat. Bei der Berechnung ist der Kristallwassergehalt der Salze zu berücksichtigen!

5. Reaktionen bei chemisch-technischen Verfahren

S 22: Rösten von Pyrit

Verbrennungsrohr, Waschflasche, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Waage, Papp-
rinne, Wasserstrahlpumpe, Reibschale mit Pistill, Glaswolle, Enghalsflasche mit
Glasstopfen.

Pyrit, Fuchsinlösung.

Im Verbrennungsrohr einer Versuchsanordnung nach Abbildung 49 werden etwa 5 g zerkleinerter Pyrit im Luftstrom erhitzt. Die Stärke des Luftstromes ist so zu bemessen, daß etwa 3 Blasen je Sekunde durch die Fuchsinlösung in der Waschflasche treten. Die

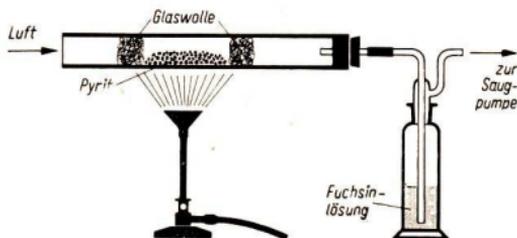


Abb. 49 Rösten von Pyrit

Temperatur wird beim Erhitzen des Pyrits allmählich gesteigert. Sobald die Fuchsinlösung entfärbt ist (Bildung von fuchsin-schwefeliger Säure), beenden wir den Versuch und kühlen dazu das Verbrennungsrohr allmählich ab. Die fuchsin-schwefelige Säure wird in einer Chemikalienflasche aufbewahrt.

- Welche Vorgänge laufen beim Rösten ab? Welche Reaktionsprodukte liefert der Röstprozess? Für welche wichtigen Verfahren werden diese Produkte benötigt?

S 23: Reduktion von Kupfer(II)-oxid

Verbrennungsrohr, Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Reagenzgläser, Glaswolle, Kupfer(II)-oxid in Stücken.

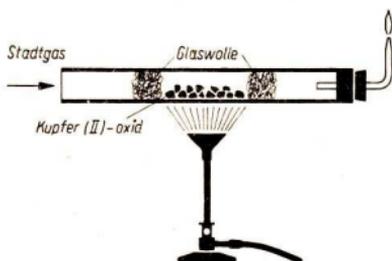


Abb. 50 Reduktion von Kupfer(II)-oxid durch Leuchtgas

Nach Aufbau der Versuchsanordnung (Abb. 50) lassen wir über etwa 15 g Kupfer(II)-oxid im Verbrennungsrohr Stadtgas strömen. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das Gas am Ende des Ableitungsrohres entzündet. Der Stadtgasstrom wird nun so eingestellt, daß die Flamme etwa 3 cm hoch brennt. Das Kupfer(II)-oxid wird allmählich erhitzt, bis der Redoxvorgang beginnt (Substanz im Verbrennungsrohr glüht auf). Wir beenden den Versuch, wenn die Flammenfärbung am Gasableitungsrohr verschwunden ist.

- Welche chemischen Vorgänge spielen sich ab, wenn wir annehmen, daß das Leuchtgas nur aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid besteht?
Welche Metalle werden durch entsprechende Reduktionsvorgänge gewonnen? Formulieren Sie die chemischen Gleichungen!
Welche Flammenfärbung tritt auf und worauf ist sie zurückzuführen?

S 24: Reduktion von Blei(II)-oxid

Porzellantiegel mit Deckel, Tondreieck, Stativ, Bunsenbrenner mit Schornsteinaufsatz, Tiegelflange, Spatel, Becherglas, Waage, Kohlestab, Fließpapier, Blei(II)-oxid, Holzkohlepulver (trocken), Natriumcarbonat (wasserfrei), Kaliumcarbonat.

In einen Porzellantiegel geben wir 1 g eines Gemisches von wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat (Verhältnis 1 : 1). Das Gemisch wird mit einem im stöchiometrischen Verhältnis zusammengesetzten Gemenge von 10 g Blei(II)-oxid PbO und trockenem Holzkohlepulver bedeckt. Der Tiegel wird allmählich bis zur Hellrotglut erhitzt. 2- bis 3mal wird der Deckel gelüftet und der Tiegelinhalt vorsichtig mit einem Kohlestab umgerührt. Nach 10 Minuten gießen wir den Tiegelinhalt in Wasser. Die Bleigranalien werden gesammelt, mit Fließpapier getrocknet und gewogen.

- Geben Sie die chemische Gleichung für die Reduktion von Blei(II)-oxid an!
Berechnen Sie die Ausbeute an Blei! (Anleitung s. Schülerversuch S 21).

S 25: Reduzierendes Rösten

Geräte wie bei Schülerversuch S 24.

Bleisulfid (trocken) oder pulverisierter Bleiglanz, Blei(II)-oxid, Natriumcarbonat (wasserfrei), Kaliumcarbonat.

Auf 1 g eines Gemisches aus wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat (Verhältnis 1 : 1) wird in einen Porzellantiegel ein im stöchiometrischen Verhältnis zusammengesetztes Gemenge von 8 g Blei(II)-oxid und trockenem Bleisulfid oder pulverisiertem Bleiglanz gegeben. Dann wird der Versuch dem Schülerversuch S 24 entsprechend durchgeführt.

- *Geben Sie die Reaktionsgleichung an!
Berechnen Sie die Ausbeute an Blei!*

S 26: Elektrolytische Raffination von Kupfer

Weithalsflasche (250 ml), Neusilberelektrode, Kohlelektrode, Gleichspannungsquelle (12 bis 20 V), Schiebewiderstand (20 Ω), Strommesser (1 A), Reagenzgläser, Tropfpipetten.

Schwefelsäure (10% ig), Ammoniakwasser (10% ig), Diacetyldioximlösung.

Die Versuchsapparatur wird entsprechend Abbildung 51 aufgebaut. Der Gummistopfen mit den beiden Elektroden liegt nur lose auf dem oberen Flaschenrand, damit entstehende Gase entweichen können. Die Stromstärke soll etwa 0,5 A betragen. Nach etwa 20 Minuten Versuchsdauer wird zu einer Probe des Elektrolyten im Reagenzglas vorsichtig 10% iges Ammoniakwasser getropft (Schutzbrille tragen!), bis der tiefblaue Tetraminkupferkomplex entstanden ist. Zur gleichen Probe geben wir 5 Tropfen Diacetyldioximlösung.

- *Geben Sie die Elektrodenreaktionen an!
Es entsteht dann eine scharlachrote Fällung, ein Nachweis für Nickel-Ionen.
Warum hat sich an der Kohlekatode Kupfer, nicht aber Nickel abgeschieden?*

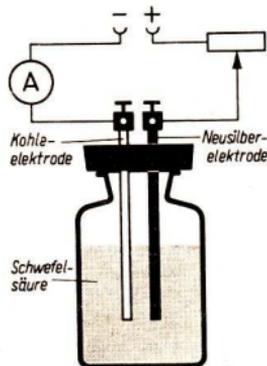


Abb. 51 Elektrolytische Raffination von Kupfer

S 27: Zementation

Becherglas, Reagenzgläser, Tiegelzange, Tropfpipetten.

Kupferblechstreifen, gebrauchtes Fixierbad, Natriumchloridlösung (10% ig), Salpetersäure (konzentriert), destilliertes Wasser.

Ein Schenkel eines rechtwinklig gebogenen Kupferblechstreifens wird etwa 3 Sekunden in ein zu $\frac{3}{4}$ mit konzentrierter Salpetersäure gefülltes Reagenzglas getaucht und dann sofort mit destilliertem Wasser abgespült.

Vorsicht beim Umgang mit konzentrierter Salpetersäure! Schutzbrille tragen! Die bei der Reaktion im Reagenzglas entstehenden gelbbraunen Gase sind ein gefährliches Atemgift!

Der blanke Teil des Kupferblechstreifens ist für 20 Minuten in ein 250-ml-Becherglas mit verbrauchtem Fixierbad zu stellen. Auf dem Kupferstreifen entsteht ein silberglänzender Belag. Dieser Streifen wird mit destilliertem Wasser abgespült

und beiderseitig in einem Reagenzglas mit je 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versehen.

Vorsicht! Schutzbrille tragen!

Danach wird der Streifen im Reagenzglas mit etwa 1 ml destilliertem Wasser abgespült und aus dem Reagenzglas entfernt. Die verbliebene Lösung ist mit etwa 0,5 ml Natriumchloridlösung zu versetzen.

- *Geben Sie den Vorgang der Zementation an! Es wird angenommen, daß das Fixierbad Silber(I)-Ionen enthält.*

Welche Vorgänge finden beim Eintauchen des Kupferblechstreifens in Salpetersäure statt? Was geschieht nach Zugabe der Natriumchloridlösung, und welcher Nachweis ist damit erbracht?

S 28: Herstellung von Schwefelsäure

Verbrennungsrohr, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Stativ, Saugflasche, Waschflasche, Wasserstrahlpumpe, Glasverbindungsstücken, Porzellantiegel, Tondreieck, Reagenzglas.

Bimssteinstücke, Glaswolle, Bariumchloridlösung, Pyrit, Eisen(II)-sulfatlösung (konzentriert), destilliertes Wasser.

a) Herstellung des Katalysators

Etwa 5 g Bimssteinstücke von Erbsengröße in einem Reagenzglas werden in konzentrierte Eisen(II)-sulfatlösung getaucht. Anschließend werden die Bimssteinstücke in einen Porzellantiegel gegeben, über kleiner Flamme getrocknet und gegläht. Eisen(III)-oxid schlägt sich in feinverteilter Form auf dem Bimsstein nieder.

b) Versuchsdurchführung

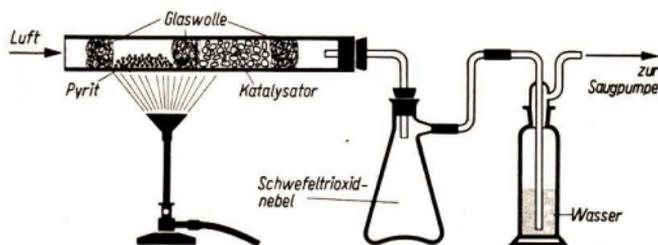


Abb. 52 Herstellung von Schwefel(IV)-oxid

In der Versuchsanordnung entsprechend Abbildung 52 wird ein Luftstrom erzeugt, so daß etwa 3 Blasen je Sekunde durch das Wasser in die Waschflasche treten. Das Verbrennungsrohr wird allmählich auf etwa 400 °C erwärmt. Nachdem sich in der Saugflasche dicke weiße Nebel zeigen, wird der Versuch abgebrochen. In die Saug-

flasche geben wir etwa 15 ml destilliertes Wasser, verschließen sie und schütteln. Die entstandene Lösung wird auf 2 Reagenzgläser verteilt. Zu einer der Proben wird Methyloangelösung, zur anderen werden einige Tropfen Bariumchloridlösung gegeben.

- Welche Aufgabe erfüllt der Katalysator?
Weshalb ist es unzweckmäßig, die Temperatur über 400 °C hinaus zu steigern?
Warum wird das gebildete Schwefeltrioxid bei der technischen Herstellung nicht in Wasser, sondern in Schwefelsäure gelöst?

S 29: Herstellung von Soda

Kippischer Gasentwicklungsapparat (mit Salzsäure und Marmor beschriftet), Glasverbindungsstücke, Gasableitungsrohr mit Gasabströmstein (für Aquarien), Reagenzgläser, Waschflaschen, Maßzylinder, Bechergläser, Eis, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, Saugflasche, Glasstab, Filterstutzen, Glasfilter G 4, Wasserstrahlpumpe, Waage.

Natriumchlorid, Ammoniakwasser (25 % ig), Methanol.

Wir stellen aus 100 ml Wasser und Natriumchlorid in einem Becherglas eine gesättigte Lösung her, zu der 44 ml 25 % iges Ammoniakwasser hinzugefügt werden.

Vorsicht! Schutzbrille tragen!

Durch das Gemisch wird 15 Minuten lang Kohlendioxid geleitet (Abb. 53); dabei tritt je Sekunde 1 Blase durch die Lösung.

Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag von Natriumhydrogencarbonat.

Er wird in einem Glasfilter G 4 abgesaugt und dreimal mit je 10 ml Eiswasser gewaschen. Das Salz wird nun in einem Porzellantiegel bei mäßiger Flamme getrocknet und allmählich 10 Minuten lang auf etwa 300 °C erwärmt. Dabei ist mit einem Glasstab öfter umzurühren. Der Inhalt des Tiegels ist in wenig siedendem, destilliertem Wasser zu lösen. Die Lösung wird in Eiswasser gekühlt. Die entstandenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenigen Millilitern Eiswasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Das trockene Salz wird gewogen.

- Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktionen an, die bei dem Versuch ablaufen!

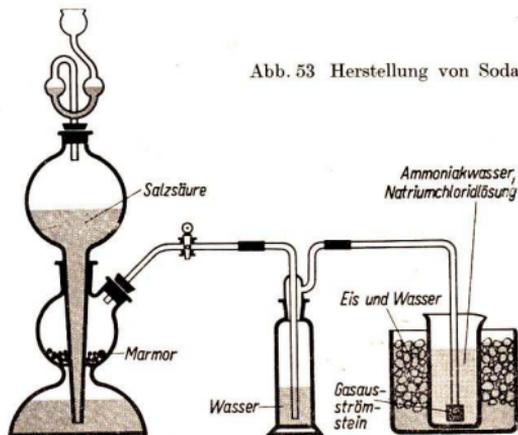


Abb. 53 Herstellung von Soda

- *Weshalb muß bei der Darstellung von Natriumhydrogencarbonat mit Eis gekühlt werden? Berechnen Sie die Ausbeute in bezug auf die eingesetzte Menge an Natriumchlorid. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Reaktionsprodukt Kristallwasser enthält.*

S 30: Natriumchloridelektrolyse

Becherglas, Reagenzgläser, Tonzelle, Eisenelektrode, Kohlelektrode, Gleichspannungsquelle (12 bis 20 V), Strommesser (1 A), Schiebewiderstand (30 Ω), Tropfpipetten, Pappe.

Natriumchloridlösung (gesättigt); Kaliumjodidlösung, Kaliumjodidstärkepapier, Phenolphthaleinlösung.

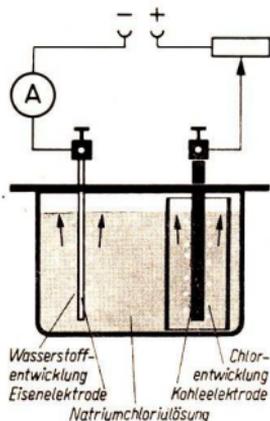


Abb. 54 Natriumchloridelektrolyse

In der Versuchsanordnung nach Abbildung 54 steht die gesättigte Natriumchloridlösung im Becherglas etwa 5 mm unter dem oberen Rand der Tonzelle. Man elektrolysiert 10 Minuten lang mit Hilfe eines Stromes von 0,7 A.

Danach wird aus dem Katodenraum eine Probe entnommen und im Reagenzglas mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. In eine Probe aus dem Anodenraum wird Kaliumjodidstärkepapier getaucht. Anschließend gibt man einige Tropfen Kaliumjodidlösung in die Probe.

- *Geben Sie die elektrochemischen Vorgänge in Form von Gleichungen an!*

Welcher Unterschied besteht zwischen den Vorgängen

beim Quecksilberverfahren und beim hier angewendeten Diaphragmaverfahren?

Worin unterscheiden sich die Reaktionsprodukte qualitativ?

Erklären Sie die Vorgänge, die abgelaufen sind, als die Probe aus dem Anodenraum untersucht wurde!

Versuche zur organischen Chemie

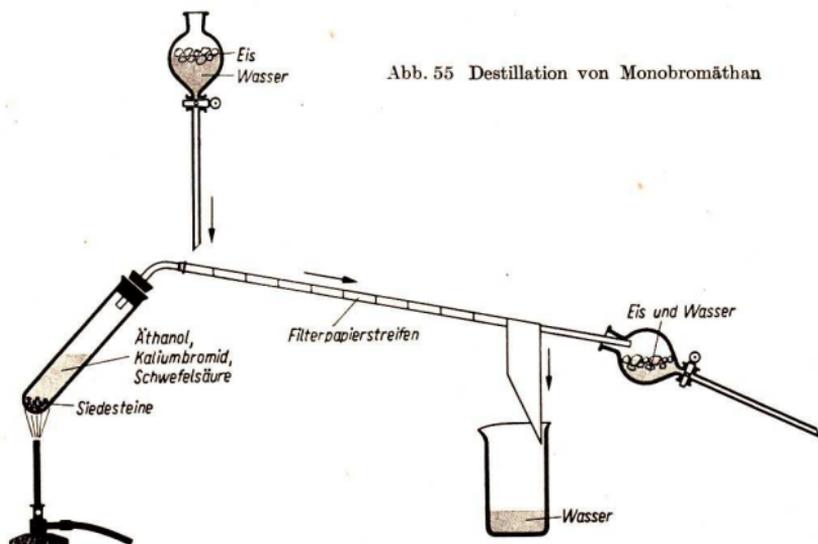
1. Darstellung und Reaktionen organischer Verbindungen

S 31: Darstellung von Monobromäthan

Reagenzgläser, Kühlrohr, 2 kleine Tropftrichter, Bechergläser, Stativ, Trichter, Tropfpipetten, Waage, Bunsenbrenner mit Sparflamme, Mikromeßzylinder. Äthanol (96% ig), Schwefelsäure (konzentriert), Kaliumbromid, Eis.

Vorsicht! Bei diesem Versuch ist eine Schutzbrille zu tragen!

Abb. 55 Destillation von Monobromäthan



Wir stellen ein Reagenzglas in Eiswasser und geben nacheinander 2,2 ml konzentrierte Schwefelsäure, tropfenweise unter Umschütteln 3 ml Äthanol, dann 1,5 ml Eiswasser mit kleinen Eisstückchen, 2 g pulverisiertes Kaliumbromid und zuletzt kleine Tonscherben als Siedesteine hinein. Wir verschließen das Glas mit einem Gummistopfen, durch den ein gebogenes Kühlrohr geführt ist. Das Kühlrohr umwickeln wir wendelförmig mit einem Streifen Filterpapier, auf den während der Destillation aus einem Tropftrichter ständig Eiswasser tropft. (Abb. 55). Als Vorlage dient ein Tropftrichter, der mit Eisstückchen und destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Kühlrohr darf nicht eintauchen. Das Reagenzglas wird nun aus dem Kühlbad genommen und mit der Sparflamme des Bunsenbrenners vorsichtig erwärmt. In die Vorlage gehen nach Einsetzen der Destillation ölige Tropfen über, die im Eiswasser unter-sinken. Wenn etwa 2 ml Destillat gebildet sind, beenden wir den Versuch und trennen das Destillat vom Eiswasser.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf, wenn als Ausgangsstoffe Äthanol und Bromwasserstoffsäure angesehen werden!
Prüfen Sie den Geruch des gebildeten Monobromäthans!

S 32: Verhalten von Halogenderivaten gegenüber Silbernitrat

Reagenzgläser, Tropfpipetten.

Trichlormethan, Monobromäthan, Monojodäthan, Silbernitratlösung (0,5% ig).

In je ein Reagenzglas geben wir etwa 1 ml Trichlormethan, Monobromäthan und

Monojodäthan. Die drei Proben werden mit je 1 ml Silbernitratlösung versetzt. Dann schütteln wir die Proben und lassen wieder absetzen.

● *Was beobachten Sie?*

Begründen Sie das Verhalten der Halogenderivate!

In welchem Zusammenhang stehen die Beobachtungen mit der Stellung der Halogene im Periodensystem?

S 33: Darstellung von Äthyläthanat

Fraktionierkolben (50 ml), Bunsenbrenner, Kühlrohr, 3 kleine Tropftrichter, Mikro-
meßzylinder, Porzellanschale und Sand, Bechergläser, Stativ, Siedesteine.

Konzentrierte Äthansäure (Eisessig), Äthanol (96%), Schwefelsäure (konzentriert),
Natriumcarbonatlösung (10% ig).

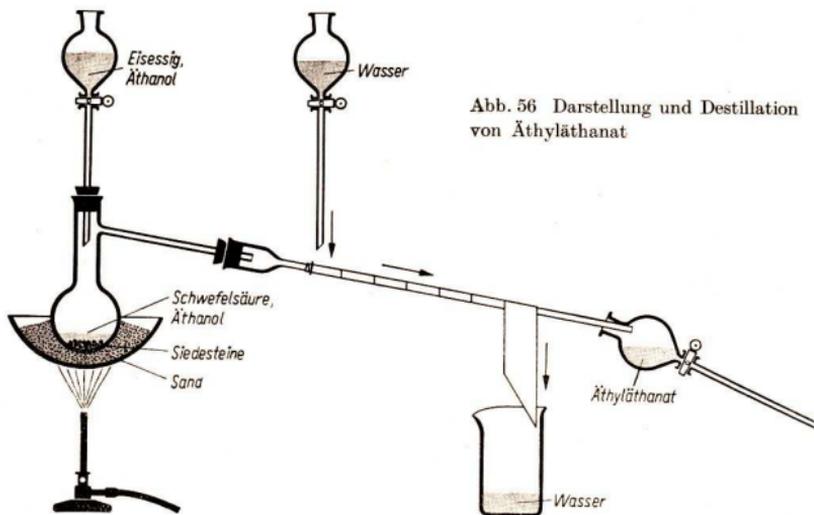


Abb. 56 Darstellung und Destillation von Äthyläthanat

In einen Fraktionierkolben geben wir 2 ml konzentrierte Schwefelsäure und 5 Siedesteine. Danach fügen wir tropfenweise unter Umschütteln 2 ml 96%iges Äthanol hinzu und kühlen den Kolben durch Eintauchen in Wasser. Wir stellen nun die Versuchsanordnung nach Abbildung 56 zusammen und geben in den Tropftrichter ein Gemisch aus 20 ml Eisessig und 20 ml Äthanol. Dann heizen wir mit kleiner Flamme bis auf etwa 140 °C Sandbadtemperatur und lassen das Gemisch aus dem Tropftrichter langsam zutropfen. Gleichzeitig beobachten wir das Übergehen des gebildeten Äthyläthanats in die Vorlage. Wenn etwa 20 ml Destillat gebildet sind, beenden wir den Versuch. Das Destillat schütteln wir zweimal mit 5%iger Natriumcarbonatlösung und trennen den Rohester von der Lösung.

Vorsicht! Während der Herstellung der Reaktionsmischung und der Destillation ist eine Schutzbrille zu tragen.

- *Prüfen Sie den Geruch des Reaktionsproduktes!
Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Welche Bedeutung hat das Abdestillieren des Esters (MWG)?
Warum soll der Ester mit Sodälösung gewaschen werden?
Welche Verunreinigungen erhält das Äthyläthanat außerdem noch? Begründung!
Wozu wird Äthyläthanat in der Industrie verwendet?*

S 34: Darstellung von Methanal

Erlenmeyerkolben (50 ml), Brenner, Tiegelzange, Stativ.
Methanol, Kupferdrahtwendel.

In einen Erlenmeyerkolben geben wir etwa 3 ml Methanol und erhitzen zum Sieden. In die entstehenden Methanoldämpfe tauchen wir mehrmals eine vorher zum Glühen erhitzte Kupferdrahtwendel.

- *Was beobachten Sie?
Welchen Geruch stellen Sie am Kolbenhals vor und nach dem Versuch fest?
Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Wie wird Methanal technisch hergestellt?
Wozu wird Methanal verwendet?*

S 35: Darstellung von Benzylalkohol und Benzolcarbonsäure

Destillationsapparatur nach Versuch S 31, jedoch ohne Kühlung und mit Reagenzglas als Vorlage, kleiner Tropftrichter, Waage, Mikromeßzylinder, Reagenzgläser, Becherglas, Spatel, Tropfpipette, poröse Tonscherben.
Benzaldehyd, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Natriumsulfat (wasserfrei), Salzsäure.

Wir reinigen zunächst etwa 3 g Benzaldehyd durch Destillation. 2 g Benzaldehyd und eine kalte Lösung von 2 g Kaliumhydroxid in 1,5 l Wasser geben wir in einen Tropftrichter, verschließen diesen, schütteln bis eine bleibende Emulsion entstanden ist und lassen etwa 24 Stunden stehen.

Die gebildete Kristallmasse wird durch Zugabe von 2 ml Wasser aufgelöst und der gebildete Benzylalkohol mit Äthoxyäthan extrahiert. Wir geben dreimal nacheinander 1,5 ml Äthoxyäthan zum Gemisch, trennen die Äthoxyäthanschicht nach kräftigem Schütteln ab und heben die wäßrigen Schichten zur Gewinnung der Benzolcarbonsäure getrennt auf.

Vorsicht! Äthoxyäthan ist feuergefährlich! Flammen im Umkreis von 5 m verlöschen – die Dämpfe sind schwerer als Luft!

Den Äthoxyäthanauszug sammeln wir in einem Reagenzglas und geben eine Spatelspitze wasserfreies Natriumsulfat zum Trocknen hinzu. Nach etwa 10 Minuten wird in ein Reagenzglas dekantiert. Nach Zugabe von Siedesteinen dampfen wir am offenen Fenster oder unter einem Abzug das Äthoxyäthan ab, indem wir das Glas durch Eintauchen in etwa 50 °C warmes Wasser erwärmen. Der verbleibende Rest

wird destilliert (Apparatur wie oben). Der gebildete Benzylalkohol geht bei 198 °C über. Nach den ersten 5 Tropfen wechseln wir die Vorlage. Wenn etwa 1 ml Destillat vorliegt, wird der Versuch beendet.

Die (alkalisch reagierenden) wäßrigen Auszüge werden mit einigen Tropfen 10%iger Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten kristallisiert Benzolcarbonsäure aus. Nach Absetzen der Kristalle hebern wir die überstehende Flüssigkeit mit einer Tropfpipette ab, waschen den Kristallbrei mit Wasser, hebern erneut ab und bringen den Kristallbrei zum Trocknen auf einen porösen Tonscherben.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Benzylalkohol und Benzolcarbonsäure aus Benzaldehyd auf!*

Wie heißt diese Reaktion?

Stellen Sie den Geruch von Benzylalkohol fest!

Welchen charakteristischen Geruch hat Benzaldehyd?

S 36: Darstellung von Sulfanilsäure

Reagenzgläser, Becherglas, Tonscherben, Spatel, Bunsenbrenner mit Sparflamme, Mikromeßkolben, Tropfpipette, Thermometer (Meßbereich bis 250 °C), Siedesteine.
Anilin, Schwefelsäure (konzentriert).

In einem Reagenzglas mischen wir 2,5 ml konzentrierte Schwefelsäure und 0,8 ml Anilin und stellen ein Thermometer hinein. Nun wird das Glas etwa 30 Minuten mit der Sparflamme des Brenners auf 180 bis 190 °C erhitzt.

Vorsicht! Schutzbrille benutzen!

Dann gießen wir unter Umrühren das auf etwa 50 °C erkaltete Reaktionsgemisch in ein Reagenzglas, das zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt ist. Dabei kristallisiert die gebildete Sulfanilsäure aus. Nach Absetzen der Kristalle wird die überstehende Lösung abgehebert. Zu dem verbleibenden Kristallbrei geben wir 5 ml Wasser, lassen absetzen, hebern erneut ab und geben wiederum 5 ml Wasser zu. Danach erhitzen wir das Reagenzglas langsam, bis alle Sulfanilsäure gelöst ist und stellen dann das Glas zur Kristallisation in ein Becherglas mit kaltem Wasser. Nach erfolgreicher Kristallisation hebern wir die überstehende Mutterlauge ab und geben den Kristallbrei auf einen porösen Tonscherben zum Trocknen.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!*

Welchen Sinn hat das oft bei der Herstellung von Präparaten angewendete Umkristallisieren? Worauf beruht das Umkristallisieren?

Wie ändert sich die Wasserlöslichkeit einer organischen Verbindung nach Einführen einer Sulfonsäuregruppe?

S 37: Darstellung von Nitrobenzol

Destillationseinrichtung wie in Versuch S 36, Reagenzgläser, Mikromeßzylinder, kleiner Scheidetrichter, Tropfpipette.

Salpetersäure (konzentriert), Schwefelsäure (konzentriert), Calciumchlorid.

In einen kleinen Scheidetrichter geben wir nacheinander 5 ml konzentrierte Salpetersäure und tropfenweise unter Umschütteln 6 ml konzentrierte Schwefelsäure.

Nachdem dieses Gemisch abgekühlt ist, fügen wir unter Kühlung (Scheidetrichter schräg unter einen dünnen Wasserstrahl halten) und Umschwenken tropfenweise 3 g Benzol zu. Der Scheidetrichter wird mit einem Gummistopfen verschlossen, geschüttelt und dann abgestellt.

Vorsicht! Beim Herstellen des Reaktionsgemisches ist unbedingt eine Schutzbrille zu tragen.

Nach 15 Minuten wird die untere Schicht vorsichtig aus dem Scheidetrichter in ein Reagenzglas abgelassen. Der Hahn des Scheidetrichters wird geschlossen, sobald die Hahnbohrung sich mit dem gebildeten Rohnitrobenzol gefüllt hat. Jetzt wird das Nitrobenzol zweimal mit etwa 2 ml destilliertem Wasser gemischt und die Waschflüssigkeit jeweils mit einer Tropfpipette abgehebert. Anschließend waschen wir einmal mit 2 ml 10% iger Natronlauge und wiederum zweimal mit je 2 ml Wasser. Zur Trocknung des Rohnitrobenzols geben wir zwei Stück Calciumchlorid in den Scheidetrichter (zusammen etwa Erbsengröße). Der Trocknungsvorgang ist beendet, wenn das Rohnitrobenzol klar geworden ist. Nun hebern wir das Produkt mit einer Tropfpipette in ein Reagenzglas ab (nicht nach unten aus dem Scheidetrichter ablassen), geben Siedesteine hinzu und destillieren. Das Nitrobenzol geht bei etwa 206 °C über. Während des Destillierens ist wieder eine Schutzbrille zu tragen. Nachdem etwa 3 ml Destillat gewonnen wurden, beenden wir den Versuch.

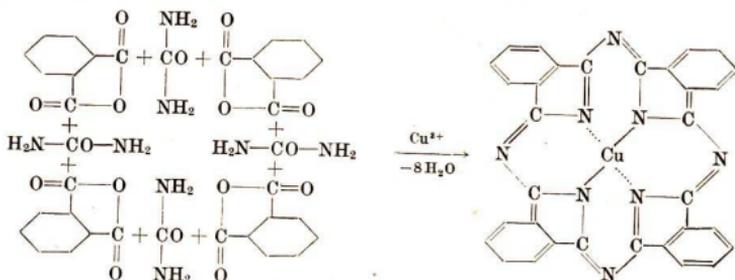
Vorsicht! Nitrobenzol ist giftig (Hautgift)!

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Welchen Geruch hat Nitrobenzol?
Welche Bedeutung haben Nitroverbindungen?
Wo werden Nitroverbindungen angewendet?*

S 38: Darstellung von Phthalocyanin

Reagenzglas, Tropfpipette, Waage, Thermometer, Spatel, Porzellantiegel mit Sand, Stativ, Bunsenbrenner mit Sparflamme, Tonscherben.
Phthalsäureanhydrid, Harnstoff, Ammoniummolybdat, Kupfer(II)-chlorid, Salzsäure (10% ig), Natronlauge (5% ig).

In ein Reagenzglas werden 0,5 g Phthalsäureanhydrid, 0,1 g Kupferchlorid, 2,5 g Harnstoff und etwa 1 mm³ Ammoniummolybdat (als Katalysator) gegeben und gut vermischt. Nun stellen wir das Reagenzglas in einen Porzellantiegel mit Sand, stellen ein Thermometer in das Reagenzglas und erhitzen die Mischung etwa 30 Minuten lang auf 180 °C. Nach Abkühlen kochen wir das Reaktionsprodukt mit 3 ml 10% iger Salzsäure, lassen abkühlen und absetzen. Nacheinander wird der gebildete blaue Niederschlag von Phthalocyanin mit 5% iger Salzsäure, 5% iger Natronlauge, wieder mit 5% iger Salzsäure und zuletzt dreimal mit Wasser gewaschen. Nachdem die letzte Waschflüssigkeit abgehebert ist, wird der gewonnene Farbstoff auf einen porösen Tonscherben zum Trocknen gegeben.
Die chemische Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Der durch Synthese dargestellte Farbstoff Kupferphthalocyanin wird zur Herstellung von Lacken verwendet. Er gehört einer Gruppe von Farbstoffen an, die sich durch besondere Lichtechtheit auszeichnen.

S 39: Darstellung von Helianthin (Methylorange)

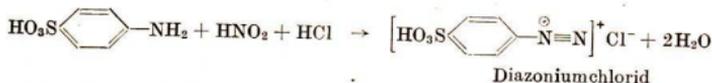
Reagenzgläser, Bunsenbrenner mit Sparflamme, Spatel, Becherglas, Waage, Mikrometzylinder, Tropfpipetten, Tonscherben.

Sulfanilsäure, Natronlauge (10% ig), Natriumnitrit, Dimethylanilin, Salzsäure (10% ig), Eis.

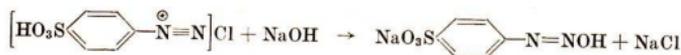
1 g Sulfanilsäure geben wir in ein Reagenzglas und gießen 3 ml 10% ige Natronlauge hinzu. Nun wird eine Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser zugesetzt. Das Reagenzglas setzen wir dann in ein Becherglas mit Eiswasser und fügen unter Umrühren tropfenweise 2 ml 10% ige Salzsäure hinzu. In einem zweiten Reagenzglas werden 0,6 ml Dimethylanilin mit 1 ml Wasser versetzt. Dann geben wir 1,5 ml 10% ige Salzsäure hinzu. Die entstehende Lösung gießen wir unter ständigem Umrühren langsam zur eisgekühlten Diazoniumlösung. Dann gibt man unter Umrühren 10% ige Natronlauge hinzu, bis das Gemisch alkalisch reagiert. Dabei fällt der Farbstoff Helianthin aus. Nach Absetzen des Rohproduktes hebern wir die überstehende Lösung ab, geben etwa 5 ml destilliertes Wasser zu und erhitzen, bis sich der Farbstoff restlos gelöst hat. Zum Auskristallisieren stellen wir das Glas in Eiswasser. Zuletzt wird der auskristallisierte Farbstoff durch Abhebern der Flüssigkeit isoliert und zum Trocknen auf einen porösen Tonscherben gegeben.

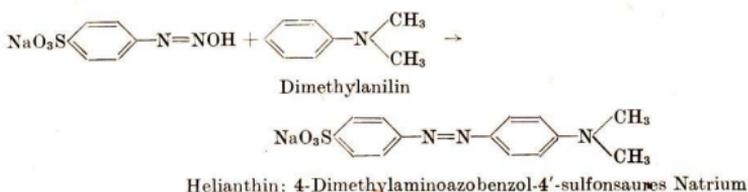
Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

1. Bildung der Diazoniumlösung:



2. Diazotierung (Kupplungsreaktion):





- Warum muß die Herstellung der Diazoniumlösung in der Kälte geschehen?
Was geschieht, wenn man statt eines aromatischenamins (Sulfanilsäure) ein aliphatisches (z. B. Harnstoff) zu diazotieren versucht?

S 40: Nachweis von Doppelbindungen (BAEYERSche Probe)

Reagenzgläser, Tropfpipetten.

Cyclohexen, Styrol, Benzol, Toluol, Kaliumpermanganatlösung (etwa 0,1n), Äthanol, Eisessig, Natriumcarbonatlösung (10% ig).

In je ein Reagenzglas geben wir etwa 0,5 ml Cyclohexen, Cyclohexadien, Styrol, Benzol, Toluol und je 1 ml Äthanol. Dann fügt man jedem Glas 1 bis 2 Tropfen 10% ige Natriumcarbonatlösung hinzu und schüttelt die Proben um. Danach werden 1 bis 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Die blauviolette Farbe verschwindet, wenn in der betreffenden Probe Substanzen mit aliphatischen Doppelbindungen vorhanden sind. Wir wiederholen die Versuche, setzen den Proben aber statt Äthanol und Natriumcarbonatlösung je 1 ml Eisessig zu.

- Wie verhalten sich Benzol und Toluol gegenüber BAEYERS Reagens?
Was läßt sich über den Charakter der im Benzolring vorhandenen Doppelbindungen entsprechend unserem Versuchsergebnis aussagen?

S 41: Nachweis von Aldehyden

Reagenzgläser, Tropfpipetten.

Methanallösung (Formalin), Isobutylaldehyd, Benzaldehyd, fuchsin-schweflige Säure, Äthanol, FEHLINGSche Lösung I und II.

Wir geben in ein Reagenzglas 3 Tropfen Formalin, in ein zweites 3 Tropfen Isobutylaldehyd und 0,5 ml Äthanol, in ein drittes 3 Tropfen Benzaldehyd und 0,5 ml Äthanol. Zur Prüfung auf Aldehyde wird nun in jede Probe 1 Tropfen fuchsin-schweflige Säure gegeben. Aldehydgruppen können ferner durch die Reduktion FEHLINGScher Lösung erkannt werden. Den Proben setzen wir gleiche Teile FEHLING I und II zu und erhitzen etwa 5 Minuten zum Sieden. Hat sich ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid gebildet, so ist damit auf die Anwesenheit einer Aldehydgruppe hingewiesen. Mit FEHLINGScher Lösung wird besonders auf Aldehydgruppen in Zuckerarten geprüft.

Aldehyde binden Sulfidverbindungen. Dadurch wird Fuchsin aus dem Reagens in Freiheit gesetzt und die Aldehyd enthaltende Probe färbt sich schwach rot.

Aldehydgruppen reduzieren FEHLINGSche Lösung.

S 42: Nachweis von Estern (Rojantest)

Reagenzgläser, Tropfpipetten, Bunsenbrenner mit Sparflamme.

Äthyläthanat (Essigsäureäthylester), Isopropylacetat, Phenolphthaleinlösung, Natronlauge (0,1n).

In je eine Probe von 1 ml Äthyläthanat und Isopropylacetat geben wir je 1 Tropfen 0,1n Natronlauge und Phenolphthaleinlösung und erwärmen einige Zeit unter Schütteln, bis die Rotfärbung verschwunden ist.

- *Welcher Vorgang hat die Entfärbung des Phenolphthaleins verursacht?
Stellen Sie für beide Vorgänge die Reaktionsgleichung auf!*

Der Versuch gibt einen Hinweis auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit eines Esters, ist aber kein eindeutiger Nachweis!

S 43: Nachweis aliphatischer primärer Amine

Reagenzgläser, Spatel.

Harnstoff, Natriumnitrit, Salzsäure (10% ig).

Wir lösen eine Spatelspitze Harnstoff in 3 ml 10% iger Salzsäure auf und versetzen die kalte Lösung mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser. Durch lebhafte Gasentwicklung wird auf die Anwesenheit eines primären aliphatischen Amins hingewiesen.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Welche Gase entwickeln sich?*

S 44: Nachweis aromatischer Amine

Reagenzgläser, Spatel.

Aminobenzol (Anilin), Natriumnitrit, Salzsäure (10% ig), Natronlauge, β -Naphthol.

Etwa 0,5 ml Aminobenzol lösen wir in 0,5 ml 10% iger Salzsäure und geben verdünnte wäßrige Natriumnitritlösung hinzu (s. Versuch S 43).

In einem zweiten Glas ist eine Spatelspitze β -Naphthol in 1 ml 10% iger Natronlauge zu lösen. Die zuerst hergestellte Lösung gießen wir tropfenweise zur β -Naphthol-lösung.

Der gebildete Farbstoff, der in manchen Fällen sofort, in anderen erst nach dem Ansäuern ausfällt, gibt einen Hinweis für das Vorhandensein eines primären aromatischen Amins.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für den Nachweis auf!*

S 45: Schmelzpunktbestimmung

Heizblock, Mikroskopierlampe, Thermometer bis 360 °C, Stativ, Bunsenbrenner mit Sparflamme, Spatel, Uhrglasschalen, Schmelzpunkttröhrchen, Glasrohr (50 cm lang), Reibschale mit Pistill.

Benzoessäure, Harnstoff, Phthalsäure, Rohrzucker, Sulfanilsäure, Thioharnstoff.

S 46: Herstellung eines Phenoplastes

Reagenzgläser, Becherglas, Tropfpipette, Stativ, Bunsenbrenner.

Methanallösung (35% ig), Natronlauge (20% ig), 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon).

In ein Reagenzglas geben wir 2 g 1,4-Dihydroxybenzol und fügen 1 ml Wasser hinzu. In dieses Gemenge tropfen wir etwa 3 ml Methanallösung und erwärmen, bis sich die Substanz gelöst hat. Zu der noch heißen Probe fügen wir 3 Tropfen 20% ige Natronlauge und stellen das Glas einige Minuten in ein Becherglas mit siedendem Wasser, bis die Reaktion beendet ist.

Vorsicht! Beim Herstellen der Mischung und bis zum Ende der teilweise stürmisch verlaufenden Polykondensation ist eine Schutzbrille zu tragen!

- *Welche Beschaffenheit hat das entstandene Produkt?
Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Polykondensation auf!*

S 47: Herstellung eines Aminoplastes

Reagenzgläser, Becherglas, Stativ, Bunsenbrenner.

Methanallösung (35% ig), Salzsäure (konzentriert), Harnstoff.

2 g Harnstoff lösen wir unter Erwärmen in 3 ml Methanallösung. Zu der noch heißen Lösung fügen wir 1 bis 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und warten die Reaktion ab.

Vorsicht! Während des Lösens und der Reaktion, die meist erst langsam einsetzt und allmählich stürmisch wird, ist eine Schutzbrille zu tragen!

- *Prüfen Sie die Beschaffenheit des entstandenen Aminoplastes!
Stellen Sie die Reaktionsgleichung für diesen Polykondensationsvorgang auf!*

S 48: Untersuchung von Plasten auf Brennbarkeit

Bunsenbrenner mit Sparflamme, Tiegelzange.

Je ein Stück Polyvinylchlorid, Polyamid, Polystyrol, Polyester, Phenoplast, Aminoplast.

Proben der genannten Plaste werden in die Tiegelzange genommen und über die Sparflamme eines Bunsenbrenners gehalten. Dabei stellen wir das Verhalten (Schmelzen, Schmoren, Brennen usw.) und den auftretenden Geruch sowie die Beschaffenheit der erhitzten Substanz fest.

- *Ermitteln Sie nach Tabelle 34, um welchen Plast es sich jeweils handelt!*

S 49: Untersuchung von Plasten auf Löslichkeit

Reagenzgläser, Bunsenbrenner mit Sparflamme.

Propanon, Salzsäure (konzentriert), Salpetersäure (konzentriert), Schwefelsäure (konzentriert), Tetrachlormethan, Plastproben von Versuch S 48.

Etwa linsengroße Stücke der in Versuch S 48 angegebenen Plaste sind nacheinander mit den oben angegebenen Lösungsmitteln auf Löslichkeit zu prüfen. Dabei ist

jeweils etwa 1 ml Lösungsmittel anzuwenden und, wenn in der Kälte keine Lösung erfolgt, gelinde zu erwärmen. **Vorsicht beim Umgang mit Säuren!**

Tabelle 34 Brennprobe und Löslichkeitsuntersuchungen bei Plasten

| Plast | Verhalten bei Einbringen in die Flamme | Besonderheiten | Löslichkeit | Bei der Verbrennung auftretende Gerüche |
|------------------------|--|---|------------------------------|---|
| Polyvinylchlorid (PVC) | brennt schwer; die Flamme ist etwas grünlich gefärbt | brennt nicht weiter, wenn die Probe aus der Brennerflamme genommen wird | Propanon | stechend nach Chlorwasserstoff |
| Polyamid | brennt mit bläulicher, gelbgesäuerter Flamme; schmilzt beim Brennen, dabei meist Blasenbildung | tropft beim Brennen in Fäden ab | Salzsäure | etwas nach verbranntem Eiweiß |
| Polystyrol | brennt mit leuchtend gelber, rußender Flamme; schmilzt beim Brennen | tropft beim Brennen | Propanon Tetrachlormethan | süßlich und nach Benzol |
| Polyester | schwer zu entzünden; brennt dann mit gelber, rußender Flamme | kann durch Zusätze fast unentflammbar sein | Schwefelsäure | süßlich |
| Phenoplaste | brennt schwer, wobei das Material platzt u. verkohlt; gelbe Flamme | Füllstoffe können brennen und Gerüche stark beeinflussen | Salpetersäure | nach Phenol und Methanol |
| Aminoplaste | brennt schwer, wobei das Material unter knackendem Geräusch verkohlt | Füllstoffe können brennen und Gerüche stark beeinflussen | Salpetersäure | unangenehm, fischartig, z.T. nach Ammoniak und Methanal |

2. Versuche zur Demonstration chemisch-technischer Verfahren und Untersuchungsmethoden

S 50: Fraktionierte Destillation

Fraktionierkolben (250 ml), Glasrohr (8 bis 10 mm Innendurchmesser, 50 cm lang), Vorstoß, 3 Erlenmeyerkolben (100 ml), Thermometer, Bunsenbrenner, Aluminiumfolie, Porzellanschale mit Sand, Stativ, Waage.
Paraffinöl, Petroleum, Dieselkraftstoff, Siedesteine.

Nach Abbildung 59 stellen wir eine Destillationsapparat zusammen. In den Destillierkolben geben wir ein Gemisch aus je 50 ml Petroleum, Dieseldieselkraftstoff

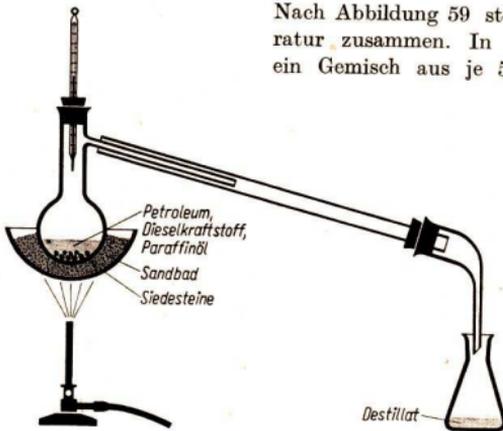


Abb. 59 Fraktionierte Destillation

und Paraffinöl sowie 8 bis 10 Siedesteine. Der Stopfen, mit dem das Thermometer eingesetzt wird, ist mit Aluminiumfolie zu umwickeln. Vor Beginn der Destillation sind die als Vorlage dienenden Erlenmeyerkolben zu wägen und mit Fettstift zu kennzeichnen.

Die Destillation wird so gesteuert, daß etwa alle zwei Sekunden ein Tropfen übergeht. Wir wechseln die Vorlage jeweils nachdem die Temperaturen 180 °C und 240 °C erreicht sind. Die Destillation wird abgebrochen, wenn eine Temperatur von 280 °C erreicht ist (dabei sollen noch 15 ml Flüssigkeit im Destillierkolben verbleiben).

Vorsicht! Die Destillation brennbarer Flüssigkeiten erfordert besondere Aufmerksamkeit. Die mit der Destillation brennbarer Stoffe verbundenen Gefahren lassen sich weitgehend ausschalten, wenn

- a) der Kolben langsam und nicht direkt mit der Flamme erwärmt wird,
- b) die Destillationsanlage spannungsfrei im Stativ befestigt wird (Filz oder Gummi zwischen Stativklammer und Glas, nicht fester als notwendig anziehen);
- c) stets Siedesteine verwendet werden.

Zur Vorsicht halten wir trotzdem einen Trockenfeuerlöscher, Löschsand oder eine Brandschutzdecke bereit.

Nach beendeter Destillation wägen wir die Vorlage erneut und bestimmen die Masse der drei Fraktionen.

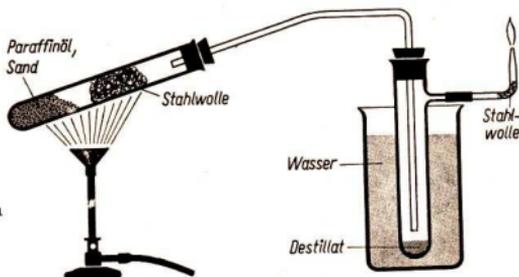
- *Wie wird die fraktionierte Destillation technisch durchgeführt?*

S 51: Crackdestillation

Reagenzglas (Supremaxglas), Glasverbindungsstücke, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Reagenzgläser mit seitlichem Ansatz, Stahlwolle, Sand.

Paraffinöl, Kaliumpermanganatlösung (0,1 n), Natriumcarbonatlösung, Äthanol.

Abb. 60 Crackdestillation



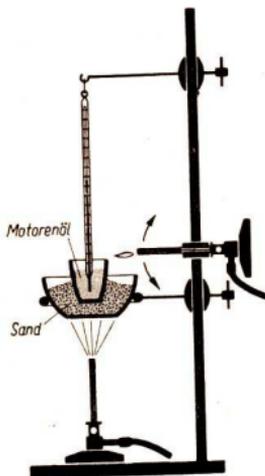
In ein Reagenzglas aus Supremaxglas geben wir etwa 3 cm hoch trockenen Sand und tropfen so viel Paraffinöl zu, wie der Sand aufzusaugen vermag. Über diese Schicht wird etwas Stahlwolle geschoben. Nach Abbildung 60 wird nun die Destillationsapparatur zusammengestellt. Wir erwärmen zunächst langsam das Reagenzglas, dann erhitzen wir den Teil des Glases, der die Stahlwolle enthält, auf dunkle Rotglut. Dabei erwärmt sich gleichzeitig der mit Paraffinöl getränkte Sand so stark, daß das Paraffinöl verdampft. Aus dem Gasableitungsrohr entweichen nach Beginn der Destillation brennbare Gase und Dämpfe.

Sobald die Knallgasprobe negativ ausfällt, entzünden wir diese Dämpfe. Wir brechen den Versuch ab, sobald sich in der Vorlage 0,5 bis 1 ml Destillat niedergeschlagen hat. Das Destillat wird mit BAEYERS Reagens auf Doppelbindungen geprüft.

- *Wie unterscheiden sich fraktionierte Destillation und Crackdestillation?
Welche Endprodukte gewinnt man durch das Cracken?
Welche wirtschaftliche Bedeutung hat dieses Verfahren?*

S 52: Bestimmung des Flammpunktes

Porzellanschale mit Sand, Porzellantiegel, Thermometer, 2 Bunsenbrenner mit Sparflamme, Stativ, Paraffinöl, Motorenöl.



Die Versuchsanordnung wird nach Abbildung 61 zusammengestellt. Der zweite Brenner wird waagrecht schwenkbar am Stativ angebracht (1 Kreuzmuffe fest am Stativstab anklammern, darüber eine zweite, die die Klemme mit dem Brenner trägt; nur so weit anziehen, daß sie sich nicht vom Stativstab lösen kann). Wir erwärmen so, daß ab 120° C die Temperatur je Minute um 2 bis 3° C ansteigt. Im Minutenabstand schwenken wir die Zündflamme kurz über den Tiegel.

Abb. 61 Bestimmung des Flammpunktes

Wenn sich erstmals vorübergehend die vom erhitzten Öl aufsteigenden Dämpfe entflammen lassen, lesen wir die zugehörige Temperatur als Flammpunkt ab. Zu bestimmen sind mit je 3 Messungen die Flammpunkte von Paraffinöl und Motorenöl.

- *Welche technische Bedeutung hat der Flammpunkt?
Bei welchen technischen Verwendungen werden hohe und bei welchen niedrige Flammpunkte gefordert?*

S 53: Bestimmung des Stockpunktes

Reagenzglas, Becherglas, Drahrührer, Thermometer (Meßbereich -30 bis $+30$ °C).
Motorenöl (Sommeröl, Winteröl), Natriumchlorid, Eis.

In ein Reagenzglas geben wir etwa 10 ml Motorenöl (Sommeröl) und verschließen es mit einem eingekerbten, durchbohrten Stopfen, in dem ein Thermometer steckt. Das Reagenzglas stellen wir in ein 400-ml-Becherglas mit einer Mischung aus zerkleinertem Eis und Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 1.

Von Zeit zu Zeit heben wir das Reagenzglas heraus und neigen es waagrecht. Wenn die Oberfläche sich dabei innerhalb von 10 Sekunden nicht mehr merklich durch Fließen verändert, lesen wir die zugehörige Temperatur als Stockpunkt ab. Den Versuch wiederholen wir dann mit Winteröl.

- *Welche technische Bedeutung hat der Stockpunkt?
Welche Gefahr besteht für Ölkreislaufschmierungssysteme bei Temperaturen unterhalb des Stockpunktes des verwendeten Öles?*

SACH- UND NAMENREGISTER

- Abstumpfen 67
 Acidität 21–25, 67
 Adamit 124
 Aktivität, optische 100
 Aldehyde, Nachweis 149
 Alkalimetalle, spektroskopischer Nachweis 127
 Alkandisäuren 112, 113
 Alkanole, primäre 111
 Alkansäuren 109–111
 –, Aufbau und Benennung 109
 –, Eigenschaften 110, 111
 –, synthetische Herstellungsverfahren 111
 Alkensäuren 112
 Aluminium, Nachweis 128, 129
 Amine, Nachweis 150
 Amino-gruppe 115
 –-plast, Herstellung 152
 –-säuren 115, 116
 Ammoniak, Darstellung 135, 136
 Amphoterie 23, 115
 Anlagerungskomplexe 37, 38, 41
 –, Beständigkeit 38
 –, Bindungsverhältnisse 38
 Äquivalentgewicht 49
 Äquivalenzpunkt 134
 Äthan, Tetraedermodell 90
 Äthen, Molekülmodell 91
 Äthin, Molekülmodell 93
 Äthyläthanat, Darstellung 114, 115
 Atom-modell, BOHR'SCHES 11, 15
 –, RUTHERFORD'SCHES 15
 –, nach SCHRÖDINGER 15
 –, wellenmechanisches 16
 –-radius 16–18, 19
 –-volumen 17, 19
 BAEYER'SCHE Probe 149
 basischer Charakter 23
 Basizität 21–25, 67
 Bastardisierung 89
 Benzoesäure s. Benzolmonocarbonsäure
 Benzol-carbonsäure 116–119
 –, Aufbau und Benennung 116, 117
 –, Eigenschaften 117, 118
 –-dicarbonsäure-(1,2) 119
 –-dicarbonsäure-(1,4) 119
 Benzol-monocarbonsäure 118
 –, Darstellung 145, 146
 Benzylalkohol 145, 146
 Bindung, π - 91
 –, heteropolare 29, 33
 –, homöopolare 28, 29
 –, im Benzolring 93, 94
 –, koordinative s. Komplexbindung
 –, Metall- 33
 –, polare s. heteropolare Bindung
 –, Übergänge 27–33
 –, unpolare s. homöopolare Bindung
 Blei, Nachweis 129
 –-(II)-oxid, Reduktion 138
 Boraxperle 128
 Brompropan 125
 CANNIZZAROSCHE Reaktion 118
 Carbonate, Nachweis 130
 Carbonsäure-anhydride 111
 –-halogenide 110
 Carbonsäuren 108–119
 –, Einteilung 108
 –, essentielle 112
 Carboxylgruppe 108
 Chloracetophenon 125
 cis-trans-Isomerie 98–100
 Clark 1, 124
 COULOMBSCHES Gesetz 16, 22, 24
 Decarboxylierung 113
 Destillation, Crack- 154, 155
 –, fraktionierte 153, 154
 D-Form
 Dichte 19
 Dihydroxybutandisäure, 2,3- 114
 Diphosgen 122, 123
 Dipol 28, 29
 Disproportionierung 118
 Dissoziation, elektrolytische 59–67
 –-sgleichgewicht 59, 60, 64, 65, 72
 –, des Wassers 71
 –-sgrad 62–65
 –-skonstante 59–62, 64
 –, des Wassers 67, 68
 Doppelbindung 90–92, 98, 149
 –, isolierte 98
 –, konjugierte 98
 –, kumulierte 98
 Doppelbindung, Nachweis 149
 –-salze 42, 43
 Drehungssinn 100
 Dreifachbindung 92, 93
 Drei-K-Regel 107
 Drei-S-Regel 107
 Durchdringungskomplexe 38–41
 –, Beständigkeit 39, 40
 –, Bindungsverhältnisse 39
 Edelgaskonfiguration 18
 Einfachbindung 89, 90
 Einkristalle 32
 Eisen(III)-Ionen, Nachweis 129
 elektrochemischer Charakter 18, 19
 Elektrolyse, als Redoxvorgang 84
 –, ohne Polarisation 81–84
 –, mit Polarisation 81–84
 Elektrolyte, Einteilung 60–62
 Elektron, Aufenthaltsbereich 16
 –, Ladungswolke 15
 –, wellenmechanische Auffassung 15, 16
 Elektron, π - 91
 –, σ - 90
 –, Bahnebenen im Raum 12, 13
 –, Ellipsenbahn 11, 12
 –, Energieniveau 11
 –, Kennzeichnung der Bahnen 12
 –-komplexe, π - 105
 –, Kreisbahn 11, 12
 –-paar, π - 92
 –, σ - 92
 –-schale, maximale Aufnahme-fähigkeit 15
 –-sextett, π - 94
 –-spin 13, 14
 –-zustände 14
 Energiezustand, angeregter 89
 Enolform 102
 Entgiftung 126
 Entladungsvorgänge 81
 Erdalkalimetalle, spektroskopischer Nachweis 127
 Ester, Nachweis 150
 Fällungsmittel 75, 76
 –-reaktionen 73, 75, 76
 Fettalkohole 111
 –-säuren 109
 Flammpunktbestimmung 155, 156

- Gegen-ionen** 35
 - spannung 83
 Gleichgewicht, chemisches 51 - 53
 54, 55
 - dynamisches 52
 - -konstante 55, 56
 - -reaktion, Beeinflussung 57 - 59
- GOUDSMIT, S. 13**
 Grammäquivalente, Anzahl 49
 Gravimetrie 75
 Grenzstruktur, biradikalische 92
 -, mesomere 94, 103
 -, polare 92
 Grundstruktur 92
- GULDBERG, CATO MAXIMILIAN 55**
- Halogenderivate, Verhalten gegen Silbernitrat** 143, 144
Haupt-gruppenelemente, Mischbarkeit und Verbindungsbildung 31
 - -kette 95
 - -quantenzahl 11
 Hellanthin, Darstellung 148, 149
 Hexandisäure 113
 Hinreaktion 51, 54, 55
 HÜCKEL, ERNST 93
 Hybridisation 89 - 93
 -, sp- 92
 -, sp²- 90, 93
 -, sp³- 89
 Hydrolyse 71, 73
 - -sgleichgewicht 72
 Hydroxidionenkonzentration 69, 71
 3-Hydroxy-3-carboxypentandisäure 115
 Hydroxysäuren 113
 2-Hydroxypropansäure 101, 114
- Indikatoren** 69
 Ion, Ladungsdichte 22
 Ionen-Dipolkomplex 37, 38
 - -geschwindigkeit 78, 79
 - -Ionen-Komplex 37, 38
 - -produkt des Wassers 68
 - -reibung, Nachweis 80
 - -wanderung 80
 isoelektrischer Punkt 116
 Isomerie 94 - 102
 Isomerie, cis-trans- 98 - 100
 - -, Begriff 98, 99
 - -, Nomenklatur 99 - 100
 - -, optische 100 - 102
 - -, Begriff 100, 101
 - -, Nomenklatur 101, 102
- Kalium-Aluminium-Sulfat, Darstellung** 136
 1-Kalium-2,3-dihydroxybutandiat 114
 Kaliumatrium-2,3-dihydroxybutandiat 114, 115
- Kaliumpermanganatlösung, Titration mit** 134
 Kampfstoffe 120 - 126
 -, Augenreizstoffe 124, 125
 -, Bedeutung 120, 121
 -, blut- und nervenschädigende 122
 -, hautschädigende 123
 -, lungenschädigende 122, 123
 -, Nasen- und Rachenreizstoffe 123, 124
 -, Schutz und Abwehr 125, 126
 -, Wirkungsweise 121
 Katalysatoren 105
 KEKULÉ, AUGUST 93
 Ketoform 105
 Kettenisomerie s. Strukturisomerie
 KNIETSCH, RUDOLF THEOPHIL 58
 Kohlen-dioxyd, Darstellung 135
 - -säure, Darstellung 135
 - -stoffatom, asymmetrisches 100, 101
- Komplexone** 42
Komplex-bindung 34
 - -ionen, Anionen 36, 37
 - -, Kationen 36, 37
 - -verbindungen 34 - 43
 - -, Arten 37 - 41
 - -, Aufbau 35, 36
 - -, Bedeutung 41, 42
 - -, Beständigkeit 40
 - -, Dissoziation 40
 - -, Farbe 41
 - -, Ladungsverhältnisse 35, 36
 - -, Nomenklatur 36
 - -, Übergänge 40, 41
 - -, Zusammensetzung 34
 Konzentrations-gefälle 83
 - -maße 44 - 51
 - -, Übersicht 51
 - -polarisation 83
 Koordinationszahl 36
 Kristallit 32
 Kupfer, elektrolytische Raffination 139
 -, Nachweis 129
 - -(II)-oxid, Reduktion 138
- Ladungsschwerpunkt** 23
 Legierungen 30, 31
 Leitfähigkeit, elektrolytische 78 - 83
 - -, bei Festkörpern 80
 - - in Abhängigkeit von der Konzentration 81 - 83
 - -, in Abhängigkeit von der Temperatur 80, 81
 - -, in nichtwässrigen Lösungen 80
 - -, in Schmelzen 80
 -, metallische 78
 L- Form 102
 Liganden 35, 39, 40
- Linolensäure s. Octadecatrien-(9,12,15)-säure**
Linolensäure s. Octadecadien-(9,12)-säure
 Löslichkeitsprodukt 73 - 76
 -, von Blei(II)-chlorid 75
 -, von Silberchlorid 79
 Lösung, 0,1 n, Einstellung 131 - 133
 Lyphanpapier 69
- Magnesium, Nachweis** 128
 Maßanalyse 50
 maßanalytische Arbeiten 131 - 134
 Massenwirkungsgesetz 51 - 76
 -, Ableitung 53 - 56
 -, Anwendung 56 - 67
 Mesomerie 103
 Metallbindung 33
 Metallographie 30
 Methan, Tetraedermodell 90
 Methanol, Darstellung 145
 Methylorange s. Hellanthin
 Milchsäure s. 2-Hydroxypropansäure
 Mindestspannung 83
 Mischkristalle 32
 -, Gitter 32
 -, metallische 43
 Mischung-verhältnis 45, 46
 - -krenz 45, 46
 - -gleichung 47
 Molarität 48, 49
 Mole, Anzahl 48
 Monobromäthan, Darstellung 142, 143
 Monocarbonsäuren 109
- Natriumchloridelektrolyse** 142
 Nebenquantenzahl 11, 12
 NERNST, WALTER 79
 Nitrat-Ionen, Nachweis 131
 Nitrobenzol, Darstellung 146, 147
 Normal-Lösung 50
 - -potential 83
 Normalität 49, 50
- Octadecadien-(9,12)-säure** 112
Octadecatrien-(9,12,15)-säure 112
 Octadecensäure 112
 Ölsäure s. Octadecensäure
 optische Aktivität 100
 organische Verbindungen, Struktur 89 - 108
 OSTWALDSches Verdünnungsgesetz 62 - 65
 Oxide, Beständigkeit 21
 -, Reaktion mit Wasser 21, 22
 Oxydationsvorgänge 84
- Paraffinoydation** 111
 PAULI, WOLFGANG 2

- PAULING, LINUS** 93
 Pauliprinzip 14, 15
 Periodensystem, Stellung der Elemente 24
 —, Gesetzmäßigkeiten 16–26
 —, Nebengruppenelemente 25
 —, Spitzenelemente 25
 Periodizität, chemische Eigenschaften 20–25
 —, physikalische Eigenschaften 16–20
 Phenoplast, Herstellung 152
 Phosgen 122, 123
 Phthalocyanin, Darstellung 147, 148
 Phthalsäure s. Benzoldicarbonsäure (1,2)
 pH-Wert 67–71
PLANCK, MAX 11
 Plaste, Brennbarkeit 152, 153
 —, Löslichkeit 152, 153
 Polarisation der Elektroden 83
 Polarisationsspannung 83
 Prinzip von **LE CHATELIER** 52, 57
 Prozentzahl 46
 Puffersystem 67
 Pyrit, Rösten 137
- Quanten-theorie** 11
 —-zahlen 11–15
 —-zahl, magnetische 12, 13
- Racemat** 102
 Radikale 95
 Reaktion, umkehrbare 51
 Reaktions-geschwindigkeit 51, 53, 54
 —-zeit 51
 Redox-gleichung 85–87
 —-system 84
 —-vorgänge 84–87
 Reduktionsvorgänge 84
 Ringisomerie 98
 Rojantest 150
 Rösten, reduzierendes 138, 139
 Rückreaktion 51, 54, 55
- Salzsäure, Darstellung 135
 Sarin 122
 saurer Charakter 23, 25
 Schmelzpunktbestimmung 150, 151
 Schmelzpunkte 20
SCHRÖDINGER, ERWIN 15
 Schutz-anzug 125
 —-maske 125
 Schwefelsäure, Herstellung 140, 141
 —-Kontaktverfahren 58
 Schwefelwasserstoff, Fällungen 130
 Seignettesalz s. Kaliumnatrium-2,3-dihydroxybutandiat
 Siedepunkte 20
 Sigma-Bindung 90
 Sikkative 112
 Silber, Nachweis 130
 Soda, Herstellung 141, 142
 Soman 122
SOMMERFELD, ARNOLD 11
 Spinquantenzahl 13–14
 Stellungsisomerie 96–98
 —, Begriff 96
 —, Nomenklatur 97, 98
 Stockpunktbestimmung 156
 Stokesches Gesetz 78
 Strom-Spannungs-Diagramm 83
 —-kurve 82
 Strukturformel 95
 —, rationale 95
 Strukturisomerie 94–96
 —, Begriff 94
 —, Nomenklatur 95, 96
 Substituenten, erster Ordnung 106
 —, zweiter Ordnung 106
 Substitution 103, 105–107
 —, anionide 103–105
 —, kationide 103, 105, 106
 —, radikalische 103, 104
 Substitutionsregelmäßigkeiten 103
 Sulfanilsäure, Darstellung 146
 Sulfat-Ionen, Nachweis 131
 Sulfide, Nachweis 130, 131
- Synthese von **KOLBE-SCHMITT** 118
 System, heterogenes 53
 —, homogenes 53
- Tabun** 122
 Tautomerie 102
 Terephthalsäure s. Benzoldicarbonsäure-(1,4)
 Tetramminkupfersulfat, Darstellung 136, 137
- Überspannung** 83
 —-strukturen 32
UHNENBECK, G. E. 13
 Unitestpapier 69
- Val** s. Grammäquivalent
 Verbindungen, intermetallische 30, 31
 Volumenprocente 47, 48
 Vorproben, analytische 127–131
- WAAGE, PETER** 55
 Wasserstoff-Ionenkonzentration 68, 69, 70
 Wasserstoffverbindungen 24, 25
WEHLAND, G. W. 93
 Weinsäure s. 2,3-Dihydroxybutandisäure
 Weinstein s. 1-Kallium-2,3-dihydroxybutanat
 Wertigkeit 20, 21
 —, gegenüber Sauerstoff 20, 21
 —, gegenüber Wasserstoff 20, 21
- Yperit** 123
 —, Stickstoff 123
- Zementation** 139, 140
 Zentral-atom 34, 36, 40
 —-ion 34, 36
 Zersetzungsspannung 83
 Zink, Nachweis 128, 129
 Zitronensäure s. 3-Hydroxy-3-carboxypentandisäure
 Zwitterion 116

