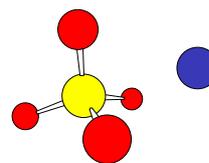




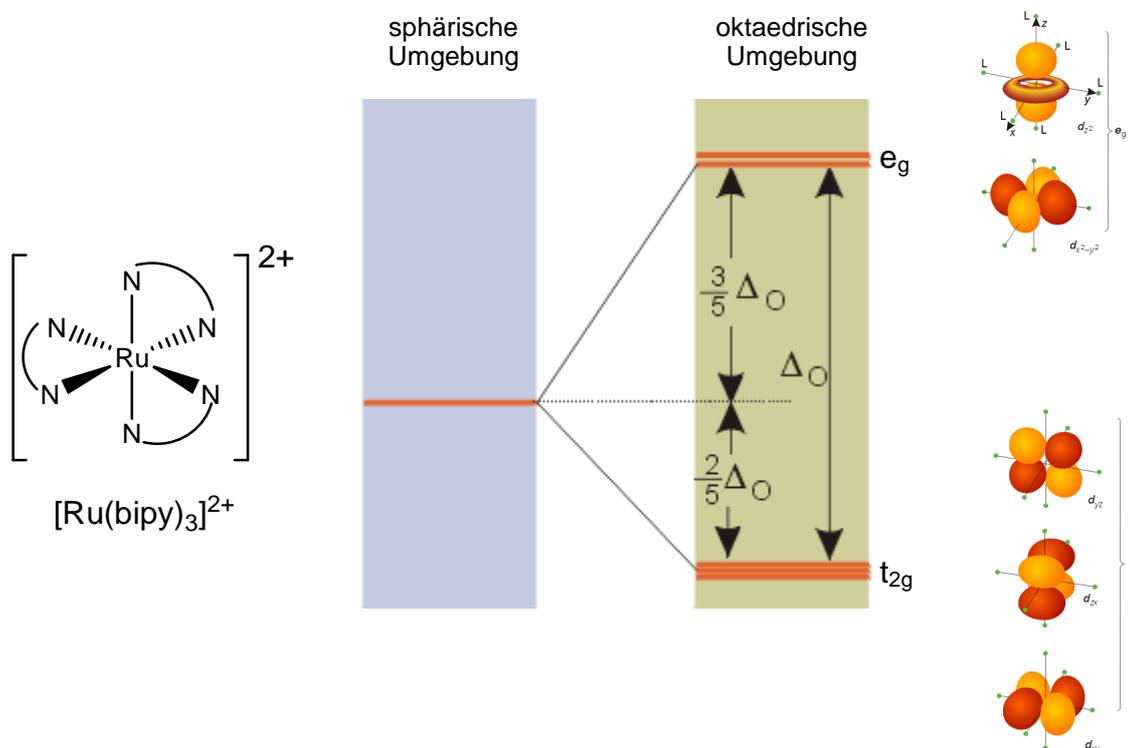
UNIVERSITÉ DE FRIBOURG SUISSE
UNIVERSITÄT FREIBURG SCHWEIZ



CHEMIE DEPARTEMENT

PRAKTIKUM DER ALLGEMEINEN UND ANORGANISCHEN CHEMIE

1. JAHR



Herbstsemester 2007
Prof. K. Fromm

1	EINLEITUNG	6
1.1	Verwendung des Labormaterials	6
1.1.1	Benennung des Materials	6
1.1.2	Wahl der Arbeitsinstrumente	7
	Die Verdünnung	8
	Die Beschaffenheit des Produkts	8
	Qualitativ von quantitativ unterscheiden	8
1.1.3	Die Gesten eines Chemikers kennen	9
	Einstellung eines Meniskus	9
	Entleerung einer Pipette	9
1.2	Sicherheit und Toxikologie	10
1.2.1	Sicherheit	10
	Prävention	10
	Intervention	11
1.2.2	Risiken bei Chemikalien	12
	R und S	12
	Explosionsrisiken	16
	Feuerrisiken	16
	Technische Sicherheitsdaten	18
1.2.3	Toxikologie	19
1.2.4	Beseitigung und Recycling	21
1.3	Verfassen eines Laborjournals und eines Berichts	22
1.3.1	Laborjournal	22
1.3.2	Bericht	24
1.4	Nomenklatur	26
1.5	Stoichiometrie	31
1.6	Vorbereitung der Lösungen	32
2	TRENNMETHODEN	36
2.1	Trennung basierend auf die Grössenunterschiede der Teilchen	36
2.1.1	Fällung	36
	VERSUCH 1 Fällung eines Kristallisationsprodukts ; Bleiiodid	36
	VERSUCH 2 Fällung eines Koagulationsprodukts ; Eisen(III)hydroxid	37
	VERSUCH 3 Fällung eines Sols ; kolloidales Berliner Blau	37
2.1.2	Dekantieren	37
2.1.3	Zentrifugieren	38
	VERSUCH 4 Zentrifugieren	38
2.1.4	Filtrieren	38
	Versuch 5 Die Filtration	39
2.2	Trennung basierend auf die unterschiedliche Löslichkeit in einem Lösungsmittel	39
2.2.1	Die Extraktion	39
	VERSUCH 6 Die Extraktion	39
2.2.2	Die Chromatographie	40
	VERSUCH 7 Trennung der Farbstoffe mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie	45
2.3	Trennung basierend auf die verschiedenen Dampfdrücke	46
2.3.1	Die Destillation	46
2.3.2	Die Sublimation	48
	VERSUCH 8 Die Reinigung durch Sublimation	48
2.3.3	Das Trocknen	48
	VERSUCH 9 Das Trocknen	49

3	ELEMENTE UND VERBINDUNGEN	50
3.1	Die elementaren Substanzen	51
3.1.1	Die gasförmigen Elemente	51
VERSUCH 10	Die Bildung von Wasserstoff	51
3.1.2	Die festen Elemente	51
VERSUCH 11	Die Formen des Schwefels	52
3.2	Die Verbindungen	52
3.2.1	Die binären Hydride	52
VERSUCH 12	Die Bildung von Ammoniak	52
VERSUCH 13	Reaktion eines salzartigen Hydrids (CaH ₂) mit Wasser	52
3.2.2	Die binären Halogenide	53
VERSUCH 14	Die Eigenschaften der Nichtmetall-Halogeniden	53
3.2.3	Die binären Oxide	53
3.2.4	Die binären Sulfide	53
VERSUCH 15	Die Bildung von Metallsulfiden	55
3.2.5	Andere binäre Verbindungen	55
3.2.6	Die grösseren Verbindungen	56
VERSUCH 16	Die Bildung von Natriumcarbonat (Soda)	56
4	REDOXVORGANG UND KOORDINATIONSWECHSEL	58
4.1	Die Redox-Reaktionen	59
4.1.1	Beispiele von Redoxreaktionen	62
VERSUCH 17	Die Oxidationszahlen des Chlors	63
4.2	Änderung in der Koordinationssphäre	63
4.2.1	Änderung der Koordinationszahl	63
4.2.2	Ligandenaustausch mit konstanter Koordinationszahl	64
VERSUCH 18	Ligandenaustausch für das Cu ²⁺	64
4.2.3	Fällungs- und Auflösungsreaktionen	65
5	REDOXVORGÄNGE	66
	STANDARPOTENTIALE DER ELEKTRODEN BEI 298.15 K	71
5.1	Oxidations- und Reduktionsmittel, oxidierende und reduzierende Wirkung	72
VERSUCH 19	Reduktion des Fe(III) durch das Sn(II)	72
VERSUCH 20	Reihe der oxidierenden und reduzierenden Wirkung	73
5.2	Einfluss des pH, der Komplexbildung und der Fällung auf die Redoxgleichgewichte	74
VERSUCH 21	Einfluss der Komplexbildung und der Fällung auf das Redoxpotential von Fe(III)/Fe(II)	75
5.3	Heterogenes Gleichgewicht Metall/Metallkation	76
5.4	Begriff des Redoxpotentials : Erforschung einer Zink/Kupfer-Batterie	77
VERSUCH 22	Zink/Kupfer-Batterie : Einfluss der Konzentration der Metallkationen	77
6	WÄSSRIGE LÖSUNGEN	79
VERSUCH 23	Auflösung der Salze im Wasser	80
VERSUCH 24	Wasser als Base	82
VERSUCH 25	Anhydrierte Salze stammend aus Hydrate	84
VERSUCH 26	Wasser als Lewisbase	85
VERSUCH 27	Wasser als Säure	85
VERSUCH 28	Reaktion des Natriums mit Wasser	86

7	PROTONENTRANSFER IN WÄSSRIGER LÖSUNG	87
7.1	Die Farbindikatoren	94
	VERSUCH 29 Saure Farbstoffe und ihre entsprechenden Basen	94
	VERSUCH 30 pK-Abschätzung des Methylrots	94
7.2	Die Pufferlösungen	95
	VERSUCH 31 Pufferung der Lösungen	96
7.3	Freisetzung von Substanzen aus Salzen	97
	VERSUCH 32 Freisetzung von Ammoniak aus Ammoniumchlorid	97
	VERSUCH 33 Freisetzung von Essigsäure aus Acetat	98
7.4	Existenzbereich	98
	VERSUCH 34 Existenzbereiche von Säuren und Basen	98
8	BILDUNG VON METALLKOMPLEXEN	100
8.1	Einfache Komplexe	105
	VERSUCH 35 Relative Stabilität der Fe(III)-Komplexe	106
	VERSUCH 36 Der Kobalthiocyanatkomplex	106
8.2	Komplexbildung in Etappen	107
8.3	Präparative Chemie der Komplexe	108
	VERSUCH 37 Herstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$	108
	VERSUCH 38 Herstellung von $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	109
	VERSUCH 39 Herstellung von $\text{trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	109
	VERSUCH 40 Substitutionsreaktion der Co(III)komplexe	109
8.4	Chelatkomplexe	110
	VERSUCH 41 Extraktion des Zinks durch Dithizon	111
	VERSUCH 42 Eisen(III)tironkomplex	112
	VERSUCH 43 Eine Gruppe blockieren (maskieren)	113
	VERSUCH 44 Die Auswirkung der Komplexbildung mit Nitrioltriacetatsäure auf den pH	115
9	PRÄPARATIVE ARBEITEN	116
	VERSUCH 45 Tri(acetylacetonato)eisen(III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	116
	VERSUCH 46 Kobaltpentaminmonoquatrichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$	116
	VERSUCH 47 Trinatriumkobaltricarbonat $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$	117
	VERSUCH 48 Kobaltriethylendiaminrichlorid $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	117
	VERSUCH 49 Hexamminnickel(II)dichlorid $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	118
	VERSUCH 50 Tetramminkupfer(II)sulfat-monohydrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	118
10	FÄLLUNGSREAKTIONEN	119
10.1	Einfluss und Bedingungen der Löslichkeit	122
	VERSUCH 51 Rechnen mit dem Löslichkeitsprodukt (2) und seine quantitative Überprüfung	122
	VERSUCH 52 Erhöhung der Löslichkeit von PbI_2 durch Komplexbildung des Pb^{2+}	123
	VERSUCH 53 Änderung der Löslichkeit von Bleioxalat durch Änderung des pH	123
	VERSUCH 54 Einen Niederschlag durch einen Überschuss an Fällungsmittel auflösen	123
10.2	Kristalline und amorphe Fällung	124
	VERSUCH 55 Fällung des Magnesiumammoniumphosphats	125
11	CHEMISCHE KINETIK	126
	<i>Mechanismus der Katalyse</i>	130
	VERSUCH 56 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	131

VERSUCH 57	Homogene Katalyse	131
VERSUCH 58	Heterogene Katalyse	132
VERSUCH 59	Autokatalyse	132
12	CHEMIE DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN EINIGER ELEMENTE	133
12.1	Vanadium V	133
	VERSUCH 60	133
12.2	Mangan Mn	133
	VERSUCH 61	134
12.3	Eisen Fe	134
	VERSUCH 62	134
12.4	Kobalt Co	135
	VERSUCH 63	135
12.5	Nickel Ni	136
	VERSUCH 64	136
12.6	Kupfer Cu	136
	VERSUCH 65	137
12.7	Silber Ag	137
	VERSUCH 66	137
12.8	Aluminium Al	138
	VERSUCH 67	138
12.9	Suche nach Kationen / Anionen	139
12.9.1	Erkennung der Kationen	139
1	Test für Blei	139
2	Test für Silber	140
3	Test für Kupfer	140
4	Test für Bismuth	141
5	Test für Kobalt	141
6	Test für Nickel	142
7	Test für Eisen	142
12.9.2	Erkennung der Anionen	142
1	Chlorid : Fällungsreaktion	142
2	Sulfat : Fällungsreaktion	143
3	Nitrat : Farbreaktion	143
4	Acetat (Geruch)	143
ENDE DES HERBSTSEMESTERS		143

1 EINLEITUNG

1.1 VERWENDUNG DES LABORMATERIALS

Der Laborunterricht an der Universität ist in den naturwissenschaftlichen Studiengängen für einen Studenten unerlässlich. Das im Praktikum erworbene Wissen erlaubt dem Naturwissenschaftler, seinen Beruf im Labor auszuüben. Wir können uns nur schwer einen Forscher vorstellen, der seine Hypothesen oder Theorien nicht zuvor durch praktische Arbeit überprüft und bestätigt hat.

Bevor wir mit dem Praktikum im Labor beginnen, müssen wir die „Werkzeuge“ zum Umgang mit den chemischen Substanzen kennenlernen. In diesem Kapitel werden wir den Inhalt unserer „Werkzeugkiste“ und die Verwendung verschiedener Instrumente unter die Lupe nehmen. Wir werden beispielsweise lernen, dass eine technische Waage nicht genau 1.000 [g] abwägen kann.

1.1.1 BENENNUNG DES MATERIALS

Wir werden die Verwechslung einiger Wörter des im Labor gebrauchten Vokabulars vermeiden und wie im folgenden Beispiel unterscheiden zwischen:

auflösen und verdünnen, schmelzen und auflösen, usw.

Wir werden auch Laborutensilien wie beispielsweise einen Spatel von einem Löffel und einen Rührmagneten von einem Magnetrührer unterscheiden. Im folgenden Abschnitt stellen wir eine kleine Auswahl des Materials vor:



Messkolben



geeichte Bürette



Rührmagnet



Messzylinder



Erlenmeyer



Becherglas



Scheidetrichter



Saugflasche



Spritzflasche



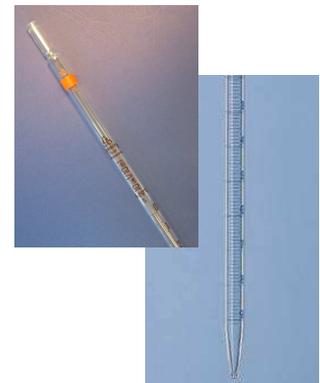
Reagenzglas



Exsikkator

Nutschentrichter nach
Büchner

Vollpipette



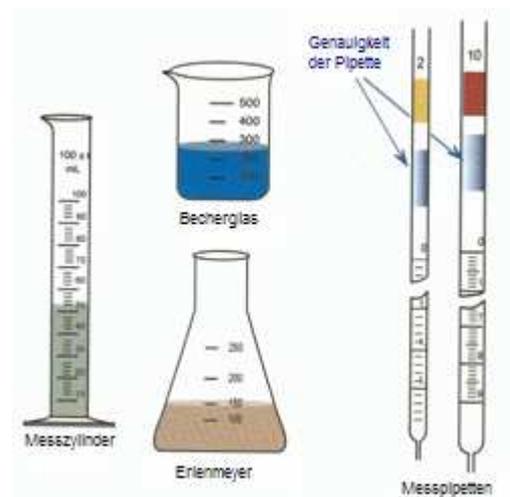
Messpipette

1.1.2 WAHL DER ARBEITSINSTRUMENTE

Die gebrauchten Instrumente müssen der zu verrichteten Arbeit angepasst werden. Dies ist sowohl für die Glaswaren als auch für die Messwaagen wahr. Die Menge :

- der nötigen Ausgangsstoffe einer Reaktion, deren Konzentrationen jedoch nicht primordial sind,
- der Lösungen, deren Konzentrationen unsicher sind,

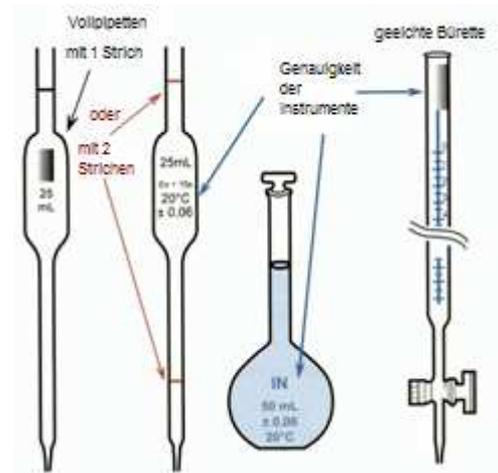
werden mit wenig präzisen Instrumenten gemessen, also mit graduerter Glasware.



- Das Volumen oder die Masse eines Stoffes mit einer bekannten Konzentration werden mit präzisen Instrumenten wie Vollpipette, Messkolben, analytische Waage gemessen.
- Das Lösen von Stoffen wird auch in den oben erwähnten Behältern durchgeführt.

Der Messkolben dient zur Herstellung eines präzisen Volumens einer Lösung. Er dient nicht:

- zur Entnahme (das ist die Rolle der Pipette auch für 100ml)
- zur Aufbewahrung.



Die Verdünnung

Wenn die anfängliche Stammlösung eine Handelslösung mit approximativem Gehalt ist, macht es keinen Sinn, eine genaue Verdünnung machen zu wollen. Es reicht eine Ammoniakflasche ($\text{NH}_3(\text{aq})$ oder NH_4OH) zu öffnen, um sich davon zu überzeugen. Die flüchtigen Ammoniakdämpfe zeigen, dass die Konzentration der Lösung abnimmt!

Wir werden uns also mit dem wenig präzisen Material wie Messzylinder oder Messpipette zufrieden geben. Wir werden eine Vollpipette verwenden, wenn wir Ammoniak entnehmen, um danach deren genaue Konzentration (deren Gehalt) zu bestimmen.

Die Beschaffenheit des Produkts

Es existieren Verbindungen, die aufgrund ihres hygroskopischen (nehmen Wasser auf) oder effloreszenten (verlieren Wasser aus kristallinem Zustand) Charakters, aufgrund ihrer Reaktivität mit dem Licht oder ihrer Oxidation durch Luft schlecht konservieren. Wenn dies der Fall ist, dann reicht ein wenig präzises Wiegen einer Masse eines Produkts mit einer technischen Waage aus.

Wenn wir im Gegenteil stabile, im Exsikkator vor Licht geschützte Substanzen wiegen wollen, werden wir eine analytische Waage verwenden.

Qualitativ von quantitativ unterscheiden

Wenn beispielsweise eine Reaktion zwischen Titrant und die zu analysierende Lösung eine Zugabe eines Stoffs zur Einstellung des pH erfordert, dann ist die Genauigkeit eines Messzylinders ausreichend. In diesem Fall verwenden wir den Begriff „qualitativ“.

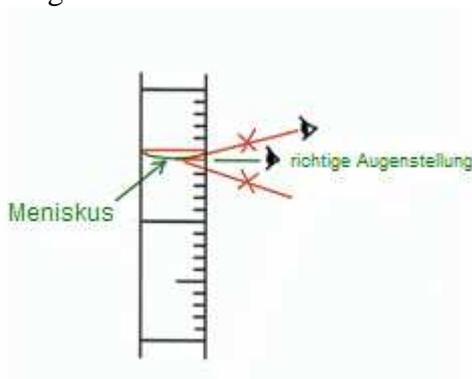
Wenn wir hingegen eine Lösung mit unbekannter Konzentration titrieren möchten, dann werden wir präzise Instrumente wie Vollpipetten verwenden und verändern die „Quantität“.

1.1.3 DIE GESTEN EINES CHEMIKERS KENNEN

Einstellung eines Meniskus

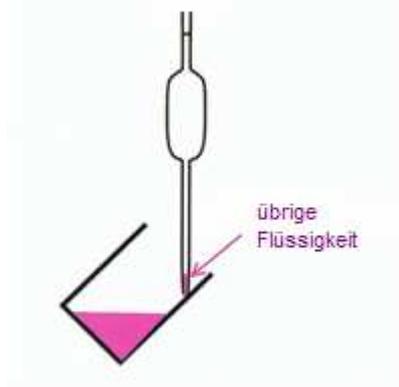
Ob es sich um einen Zylinder, einem Messkolben, einer Pipette oder einer Bürette handelt, das Ausrichten muss in der horizontalen Ebene erfolgen, um jegliche Ungenauigkeiten zu vermeiden.

Wenn wir ein Auflösen direkt im Messkolben durchführen, dann muss der ganze Feststoff in einem Lösungsmittel gelöst werden. Dieses muss zuerst ungefähr die Hälfte des Endvolumens ausmachen, um so ein einfacheres Schütteln zu erlauben. Erst dann füllt man bis zur Markierung auf.



Die Pipette entleeren

Die Spitze der Pipette muss senkrecht auf die Wand des Becherglases gelegt werden, um ein regelmässiges und durchgehendes Abfließen der Flüssigkeit zu garantieren.



Der Versuch, die übrig gebliebene Flüssigkeit durch Schütteln oder durch Blasen hinauszubekommen, ist unnötig, da diese Menge nicht das abgemessene Volumen beeinflusst. Der optimale Winkel beträgt 45° und die Berührung der Glaswand sollte im Allgemeinen während 15 Sekunden erfolgen.

1.2 SICHERHEIT UND TOXIKOLOGIE

Die Arbeit im Labor erfordert manchmal den Bau einer komplexen Apparatur oder die Durchführung einer schwierigen Manipulation. Der Umgang mit möglicherweise giftigen, leicht entflammaren oder explosiven Stoffen gehört auch zu dieser Arbeit. Die Durchführung dieser Versuche kann also zu schweren Unfällen oder Vergiftungen mit sofortigen Auswirkungen führen. Das ganze Laborpersonal, das die richtige Einstellung zur Sicherheit verkörpern muss, sollte die Sicherheitsvorschriften kennen, diese streng einhalten, die Folgen und Risiken eines Versuchs abschätzen und bei Brand oder Unfall eingreifen können.

Jede Person im Labor, die nicht die Sicherheitsregeln befolgt, geht ein erhöhtes Risiko für sich und seine Kollegen ein. Das Bewusstsein der Konsequenzen und die Verantwortung sind Teil der Arbeit im Labor.

Bei sauberer Arbeit und Einhaltung der Sicherheitsvorkehrungen werden die Risiken für die Kollegen und sich selbst deutlich verringert und das Gelingen eines Experiments erhöht.

Auch folgenden Ordner konsultieren : *Sicherheit, Hygiene und Umweltschutz*

1.2.1 SICHERHEIT

Prävention

- **Kenntnisse über die zu verrichtende Arbeit**

- Skript lesen
- Chemie dahinter verstehen
- Manipulationen planen
- Überlegen bevor handeln

- **Verhalten im Labor**

Es ist verboten

- zu rauchen, trinken und essen
- sein Natel mitzunehmen
- alleine zu arbeiten
- ungeeignete Kleidung zu tragen (z.B. leicht entflammbar)

Es ist obligatorisch

- Sicherheitsbrillen zu tragen
- einen geschlossenen Kittel in Baumwolle zu tragen
- lange Haare festzubinden
- Handschuhe beim Umgang mit gefährlichen Produkten zu tragen
- geschlossene Schuhe zu tragen

- **Die unerlässliche Ausstattung**

- Telefon und Nummer bei Notfällen
- Sicherheitsvorschriften
- Sicherheitsdusche
- Feuerlöscher (CO₂)
- Anti-Feuer-Decke

- Pharmazie
- Gesicherter Kühlschrank
- Saugfähiges Material für Flüssigkeiten (Sand)
- Garderobe (ausserhalb des Labors)
- Funktionelle Notausgänge

- **Die Empfehlungen**

- Durchgänge frei lassen
- in stabilen Positionen arbeiten
- sauberes und gutes Material benützen
- sich fortbewegen ohne zu laufen
- Hände vor und nach der Manipulation waschen
- Flaschen und Behälter klar beschriften

Intervention

Auch wenn die Präventivmassnahmen respektiert werden, kann das Umschütten eines Produkts auf den Boden oder auf eine Person passieren.

A. Umschütten auf den Boden

Wenn der Boden oder der Arbeitstisch durch ein gering giftiges oder gering flüchtiges Produkt kontaminiert ist, dann wird es mit einem saugfähigen Papier aufgewischt.

Wenn die verschüttete Substanz flüchtig, leicht entflammbar oder giftig ist, dann muss man den Bunsenbrenner und die elektrischen Geräte abstellen, das Labor verlassen und Alarm schlagen.

B. Spritzen auf eine Person

Wenn eine Substanz auf eine andere Person spritzt und sich auf grosse Teile des Körpers ausbreitet, dann muss sofort die Sicherheitsdusche benützt und so schnell wie möglich die kontaminierten Kleidungsstücke ausgezogen werden.

Beim Ausziehen der Kleidung muss vor der Kontaminierung anderer Körperteile wie Gesicht und Augen aufgepasst werden. Die befallene Stelle muss während 15 Minuten mit kaltem Wasser gereinigt werden.

Es sollte so schnell wie möglich ein Arzt aufgesucht werden.

Wenn das Verspritzen nur eine kleine Oberfläche des Körpers kontaminiert, dann wird sie reichlich mit kaltem und dann mit seifigem Wasser gewaschen. Der Schmuck sollte bei der Elimination der schädlichen Produkte ausgezogen werden. Wenn später eine Reaktion mit der Haut eintreten sollte, muss ein Arzt aufgesucht werden.

Im Falle von Spritzer in die Augen müssen diese sofort während 15 Minuten mit Hilfe einer kleinen Dusche gewaschen werden.

Es ist empfehlenswert so schnell wie möglich einen Arzt anzurufen oder den Verletzten in ein Spital zu fahren.

C. Vorgehensweise im Falle eines Unfalls

Bei einem schweren Unfall muss zuerst das Opfer geschützt werden und bei möglichen Risiken (elektrischer Schlag, Brand, Erstickung) die Gefahren beseitigen (Feuerlöscher, Ausschalten des elektrischen Stromes). Anschliessend muss Hilfe geholt werden.

Wenn die verletzte Person bewusstlos ist, muss sie der Gefahr entzogen werden, überprüft und bis zur Ankunft des kompetenten Personals durch Erste Hilfe gepflegt werden.

D. Im Falle eines Feuers

Ruhig bleiben und handeln :

1. ALARMIEREN : drücken Sie auf die Knöpfe, die sich an jedem Ende des Ganges befinden (automatischer Alarm für die Feuerwehr)
2. RETTEN : Personen, die sich in Gefahr befinden könnten, aus dem Gebäude evakuieren
3. SCHLIESSEN : alle Türen und Fenster schliessen, um Luftzug zu vermeiden
4. AUSSCHALTEN : geeignete Feuerlöscher benützen (siehe Löschung des Feuers)
5. VERBOTEN : Aufzüge zu verwenden (Lebensgefahr)

Versammlungsort im Falle einer Evakuierung : zwischen dem Physik- und Physiologie-Gebäude

1.2.2 RISIKEN BEI CHEMIKALIEN

R und S

Die gefährlichen Produkte sind mit Hilfe von Abkürzungen für verschiedene Gefahrenkategorien, Risiko-Sätzen und Sicherheitsratschlägen (Sicherheit-Sätze) markiert, die nachstehend aufgelistet sind:

R-Sätze

- 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer und anderen Zündquellen explosionsgefährlich.
- 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer und anderen Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- 7 Kann Brand verursachen.
- 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- 10 Entzündlich.
- 11 Leichtentzündlich.
- 12 Hochentzündlich.
- 13 Flüssiges Gas hochentzündlich
- 14 Reagiert heftig mit Wasser.
- 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.
- 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- 17 Selbstentzündlich an der Luft.
- 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger / leicht entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.

- 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- 23 Giftig beim Einatmen.
- 24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- 25 Giftig beim Verschlucken.
- 26 Sehr giftig beim Einatmen.
- 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- 28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- 33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- 34 Verursacht Verätzungen.
- 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- 36 Reizt die Augen.
- 37 Reizt die Atmungsorgane.
- 38 Reizt die Haut.
- 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- 40 Irreversible Schäden möglich.
- 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

Kombination der R-Sätze

- 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.

S-Sätze

- 1 Unter Verschluss aufbewahren.
- 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- 3 Kühl aufbewahren.

- 4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- 5 Unter ... aufbewahren. (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- 6 Unter ... aufbewahren. (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- 8 Behälter trocken halten.
- 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- 10 Inhalt feucht halten.
- 11 Zutritt von Luft verhindern.
- 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- 14 Von ... fernhalten. (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
- 15 Vor Hitze schützen.
- 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
- 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- 22 Staub nicht einatmen.
- 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- 31 Von explosionsfähigen Stoffen fernhalten
- 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- 34 Schlag und Reibung vermeiden.
- 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (Material vom Hersteller anzugeben)
- 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen.
- 43 Zum Löschen ... verwenden. (vom Hersteller anzugeben)(wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
- 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- 48 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort den Arzt konsultieren (wenn möglich Etikette zeigen)

Kombination der S-Sätze

- 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken oder rauchen.
- 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.

36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren.
(vom Hersteller anzugeben)

Die Gefahrensymbole

Bedeutung	Symbol	Beschreibung der Risiken	Beispiele
Toxisch T Sehr Toxisch T+		Produkte, die die Gesundheit durch Einatmen, Verschlucken oder Absorption über die Haut schädigen und zum Tod führen können. Bezeichnet auch die Möglichkeit eines irreversiblen Schadens durch einmalige, wiederholende oder verlängerte Exposition.	Methanol, Benzol, Phenol, Naphtalin, H ₂ S, HCN.
Schädlich Xn Reizend Xi		Das Einatmen, Verschlucken oder die Absorption über die Haut sind schädlich für die Gesundheit. Bezeichnet auch die Möglichkeit eines irreversiblen Schadens durch einmalige, wiederholende oder verlängerte Exposition.	Dichloromethan, Trichlorethylen, Kaliumbichromat, Javel-Wasser, Ammoniak
Leicht entzündlich F Hochentzündlich F+		Produkte, die sich bei Entzündungsquelle leicht entflammen	Aceton, Ethanol, Acetylen, Diethylether
Brandfördernd O		Produkte, die die Verbrennung von brennbaren Substanzen begünstigt oder aktiviert.	Salpetersäure bei mehr als 70%, Peroxide, Chrom(VI)oxide, Natriumhydroxidchlorat
Ätzend C		Produkte, die eine zerstörende Wirkung auf lebendiges Gewebe ausüben können.	Salzsäure bei 25% und mehr, Ammoniak bei mehr als 10%.

Explosiv E		Flüssigkeiten oder Feststoffe, die bei Schock, Reibung, Flamme oder Wärme explodieren können	Nitroglycerin, Butan, Propan, TNT (Trinitrotoluol).
Gefährlich für die Umwelt N		Produkte, die ein sofortiges Risiko für eine oder mehrere Komponenten der Umwelt darstellen	Kohlenstofftetrachlorid, Hexan

Explosionsrisiken

Gewisse Vorbereitungen im Labor müssen bei Umgang mit folgenden, explosiven Stoffen getroffen werden:

- Feste Salze von Diazonium und diazoischer Verbindungen.
- Polyalkoholnitratre (Nitroglycerin).
- Polynitrierte Verbindungen (Trinitrophenol (Pikrinsäure), Trinitrobenzol, Trinitrotoluol).
- Stickstofftrichlorid, -tribromid und -triiodid.

Die organischen Substanzen, die leicht oxidieren, wie Alkohole, Glykole, Zucker, Cellulose (Papier, Holz, Stoff) reagieren explosiv mit:

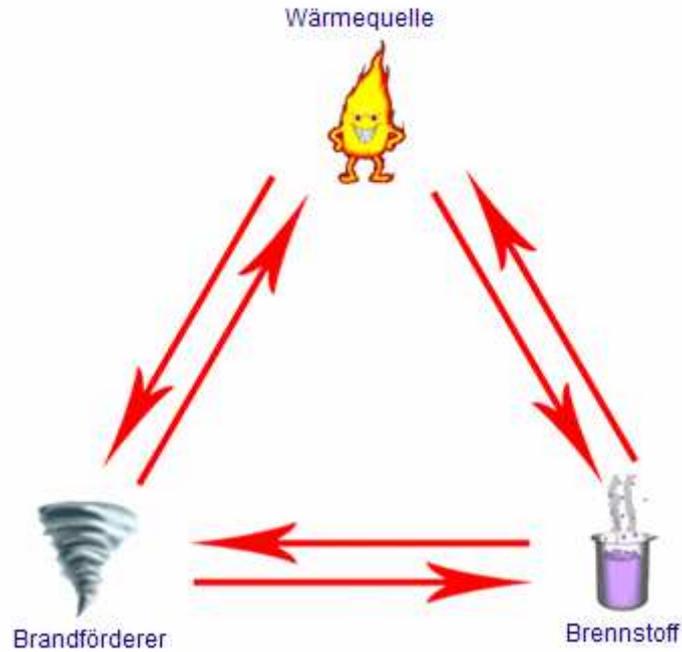
- Perchlorsäure, Chlorate und Perchlorate ;
- Chromate, Dichromate, Chromtrioxyd ;
- Konzentrierte Salpetersäure und Ammoniumnitrat ;
- Permanganate.

Man muss noch vorsichtig sein mit:

- Ether (bei langer Lagerung an der Luft oder an Licht kommt es zur spontanen Bildung von Peroxid).
- Alkalimetalle (Lithium, Natrium und Kalium) und auch einige Metalle in pulveriger Form wie Magnesium und Aluminium reagieren heftig mit chlorierten organischen Verbindungen wie beispielsweise Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid.

Feuerrisiken

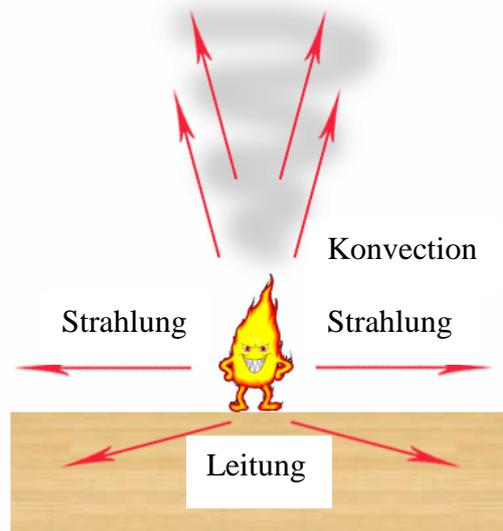
Damit ein Feuer entfachen kann, müssen drei Faktoren gegeben sein : ein fester, flüssiger oder gasförmiger **Brennstoff** (Erdöl, Gas, Papier, Holz...), ein **Brandförderer** (Sauerstoff) und eine **Initialquelle** (Flamme, glühende Materialien, Funke). Diese drei Faktoren werden durch das **Feuerdreieck** dargestellt. Wenn eine dieser Ecken fehlt, dann kann kein Feuer entstehen.



Ausbreitung des Feuers

Sie kann in drei verschiedenen Formen auftreten: Leitung, Konvektion, Strahlung :

Leitung:	Die Wärme wird entlang eines Leiters übertragen.
Konvektion :	Bewegung der Luft aufgrund ihrer Erwärmung
Strahlung :	Bei hoher Temperatur strahlt eine erhitzte Metallstange elektromagnetische Strahlen (infrarot) aus



Feuerklassen

- Klasse A : fester Brennstoff (Holz, Papier, Stoff, ...)
- Klasse B : flüssiger Brennstoff (Alkohol, Benzin, Ether, Öle, ...)
- Klasse C : gasförmiger Brennstoff (Acetylen, Propan, Methan, ...)
- Klasse D : spezieller Brennstoff (Natrium, Kalium, Phosphor, ...)
- Klasse E : elektrischer Brennstoff

Löschung der Feuer

Wirkstoff des Löschmittels	Feuerklasse				
	A	B	C	D	E
Wasserstrahl	++	-	-	-	-
Wasser als Nebel	++	+	-	-	-
Kohlenstoffdioxid	-	+	+	-	-
Feuerlöscher mit Pulver	+	+	++	-	++
Sand	-	-	-	++	+

Technische Sicherheitsdaten

Flash Point:

Dies ist die tiefste Temperatur, bei der die Konzentration der Dämpfe genügend gross ist, um eine Explosion bei Berührung einer Flamme auszulösen, aber ungenügend eine Ausbreitung bei Abwesenheit der Flamme zu bewirken.

Die Präsenz von **statischer Elektrizität** ist besonders gefährlich ; der Flash Point dient zur Klassifizierung der Flüssigkeiten nach ihrem **Entzündungsrisiko**.

Verbindung	Flash Point in °C	Verbindung	Flash Point in °C
Pentan	- 49	Cyclohexan	- 20
Petrolether (40-60°)	- 49	Propanon (Aceton)	- 18
Dieethylether	- 45	Benzol	- 11
Cyclopentan	- 37	Ethylethanoat (Ethylacetat)	- 4
Kohlenstoffsulfid	- 30	Heptan	- 4
Hexan	- 23	Toluol	4
Petrolether	- 23	Methanol	10
		Ethanol	12

Temperatur der Selbstentzündung (Ignition temperature):

Dies ist die tiefste Temperatur, bei der sich ein brennbares Gemisch mit angegebenem Druck und Zusammensetzung spontan ohne Kontakt mit einer Flamme entzündet.

Grenzen der Entzündbarkeit (oder der Explosionsfähigkeit)

Eine Brand kann sich nur ausbreiten, wenn sich die Konzentration des Brennstoffs im Gasgemisch zwischen zwei Grenzwerten befindet :

Wir nennen **untere Grenze der Entzündbarkeit oder der Explosionsfähigkeit (LIE)** eines Gemischs die kleinste Konzentration des Brennstoffs, unterhalb welcher sich kein Brand ausbreiten kann.

Wir nennen **obere Grenze der Entzündbarkeit oder der Explosionsfähigkeit (LSE)** eines Gemischs die kleinste Konzentration des Brennstoffs, oberhalb welcher sich kein Brand ausbreiten kann.

Die Grenzwerte werden in % der Dämpfe des Produkts in der Luft ausgedrückt.

Beispiel:

n-Hexane C₆H₁₄

Flash Point: -22°C

Temperatur der Selbstentzündung: 240°C

Grenzen: 1.1% < x < 7.4% in Volumen

Auflistung der Substanzen nach ihrer Entzündbarkeit: (F.P. =Flash Point)

F.P. < 0°C und Siedepunkt < 35°C ⇒ Hochentzündlich

F.P. < 21°C ⇒ Leicht entzündlich

21°C < F.P. < 55°C ⇒ Entzündlich

Beispiele :

Ethanol

F.P. = 12°C

Temperatur der Selbstentzündung = 420°C

Grenzen 4,3% < x < 19%

⇒ *Leicht entzündlich*

Ether oder Ethoxyethan

F.P. = -45°C

Temperatur der Selbstentzündung = 160°C

Grenzen 1,9% < x < 36%

⇒ *Hochentzündlich*

1.2.3 TOXIKOLOGIE

Toxikologie : naturwissenschaftliches Fach, das sich mit den Eigenschaften von Giftstoffen, deren Wirkungsweise im Organismus, deren Erforschung in verschiedenen Umgebungen und mit deren präventive Bekämpfung beschäftigt.

Die Giftigkeit eines Produkts ist abhängig von folgenden Faktoren :

- aufgenommene Menge durch den Organismus
- Wirkung bei kumulativer Dosis
- Weg der Aufnahme
- Metabolismus des Individuums
- Gesundheitszustand des Organismus
- momentane Situation (Müdigkeit, Stress, usw.)
- andere aufgenommene Produkte durch den Organismus (andere Giftstoffe, Tabak, Alkohol, Medikamente, usw.)

Klassifikation der chemischen Substanzen

Die chemischen Produkte sind in 5 Klassen eingeteilt (die erste Klasse listet die gefährlichsten Giftstoffe auf, die fünfte die ungefährlichsten) :

- **1. und 2. Klasse:** schwarze Etiketten, besonders gefährliche Giftstoffe und sehr ätzende Substanzen;
- **3. Klasse:** gelbe Etiketten, starke Giftstoffe und ätzende Substanzen

- **4. und 5. Klasse:** weniger gefährliche Substanzen und schwache Giftstoffe.

Um die Giftigkeit eines chemischen Produktes in Zahlen zu fassen, wurde der Begriff DL 50 eingeführt. Diese Zahl gibt die Letaldosis in mg/kg der Ratte an, bei welcher 50% der infizierten Ratten sterben.

DL50 (mg/kg)	Giftigkeitsklasse
<5	1 (1k oder 1*) k oder * cancerogen, mutagen oder sehr giftig
5-50	2
50-500	3
500-2000	4
2000-5000	5 (5S) 5S kann im freien Handel ausgeteilt werden
>5000	Nicht klassifiziert

Aufnahmewege:

Es existieren verschiedene Aufnahmewege für Giftstoffe im Organismus (mehrere Aufnahmewege sind allgemein für ein Giftstoff möglich).

- Inhalation
- Absorption über die Haut : Aufnahme aufgrund Verletzungen der Haut (rissige Hände, Schnittwunden, Stiche...)
- Absorption durch die Haut : Auch eine intakte Haut ist keine effiziente Barriere gegen alle Giftstoffe. Gewisse Lösungsmittel können durch die Dermis-schichten ins Blut eindringen
- Verschlucken : Das Verschlucken von Giftstoffen kann durch Zuführen von kontaminierten Objekten wie Pipetten, durch Verspritzen von Flüssigkeiten usw. verursacht werden.

Einige Beispiele von Giftstoffen

CN ⁻ :	1mg/kg	(Sehr giftig)
Aspirin :	50 à 500 mg/kg	(Giftig)
Methanol :	0.5g à 15g/kg	(Schädigend)
Ethanol :	5g à 15g/kg	(mit Mässigung trinken)

Gifttypen :

- *Ätzende Gifte* : sie dehydratisieren die Zellen, die anschliessend sterben. Bsp: Salzsäure HCl (30g Verschlucken ⇒ Tod), Javel-Wasser, Cl₂, Br₂ , usw.
- *Metabolitische Gifte* : Typ CO, CN⁻, Schwermetalle Pb, Hg, As...

Das Eisen des Hämoglobin bindet O₂ und wird zu Oxyhämoglobin. Das CO ersetzt das O₂, um ein sehr stabiles Carboxyhämoglobin zu bilden. Mit 0.1% CO in der Luft ⇒ sind 60% Hämoglobin lahm gelegt ⇒ Tod.

HCN oder CN⁻ bewirkt Erstickung in wenigen Sekunden. *Gegengift* : Thiosulfat, wandelt CN⁻ in ungefährliches SCN⁻ um.

Hg hat eine kumulative Wirkung; man kann es nicht mehr eliminieren; es diffundiert durch die Haut und wirkt wie das Arsen auf Enzyme und blockiert den Zitronensäurezyklus.

- *Neurotoxische Gifte* : Nikotin (*Letaldosis: 0,3g/Tag/70kg*), Koffein.
Sie wirken auf das Nervensystem, Gewöhnung bis zur Abhängigkeit.
- *Mutagene Gifte* : LSD, Salpetrige Säure HNO_2
Sie treffen Gene und Chromosome und bewirken anormale genetische Mutationen.
- *Cancerogene Gifte* : Asbest, Benzol, 2-Naphtylamin, Holzstaub.
Sie bewirken eine anormale Entwicklung der Zellen. Das Benzol verursacht Leukämie.

Grenzwerte bei Aussetzung

Gewisse professionelle Aktivitäten setzen Arbeiter den Substanzen in der Atmosphäre (Gas, Dämpfe, Aerosol...) aus, die für seine Gesundheit schädlich sein können. Ausser dem vollständigen Verbot die Arbeit mit dem für die Verschmutzung verantwortlichen Produkt einzustellen, ist die Aussetzung fast nicht auf Null zu bringen. Um das Aufkommen von Pathogene zu vermeiden, muss das Aussetzen reduziert und eine Grenze festgelegt werden.

Grenzwerte der kurzfristigen Aussetzung (VLE): dies sind obere Grenzwerte, die maximal auf 15 Minuten gemessen wurden. Deren Einhaltung verhindert das Risiko von sofortiger oder kurzfristiger Vergiftung.

Grenzwerte der mittleren Aussetzung (VME) : gemessen oder abgeschätzt am Arbeitsplatz während 8 Stunden. Sie dienen zur Sicherheit der Arbeiter vor langfristigen Auswirkungen. Die VME kann für kurze Zeitabschnitte überschritten werden, solange der Wert unter der VLE bleibt.

	VME mg/m^3	VLE mg/m^3
Benzol	16	80
Methanol	260	1300
Schwefelwasserstoff	7	14

1.2.4 BESEITIGUNG UND RECYCLING

Trennung der chemischen, in Lösung befindenden Abfälle

Roter Kanister : wässrige Lösung, Metallsalze

Gelber Kanister : nicht halogenierte Lösungsmittel

Grüner Kanister : halogenierte Lösungsmittel

Weisser Kanister : Feststoffe (Papier, kontaminierte Pasteurpipetten, Silikagel, Filterpapier...)

Die *nicht kontaminierte Glasware*, das *Aluminium* und das *Papier* werden in den dafür vorgesehenen Kartonen aufbewahrt.

Beseitigung von Cyanid :

Cyanid = CN^- : Beseitigung mit Javel-Wasser (Natriumhypochlorit NaOCl). Bei der Reaktion von Javel-Wasser mit Cyanid entweichen Gase (CO_2 und N_2). Diese Reaktion wird also in einem offenen Gefäß durchgeführt.

Schädliche Schwermetalle getrennt sammeln : Hg, As, Cd, Os, Sb, Se, Tl, Cr

Sammeln der Abfälle: Dienstag und Freitag von 13³⁰ bis 14³⁰

1.3 VERFASSEN EINES LABORJOURNALS UND EINES BERICHTS

1.3.1 LABORJOURNAL

Das Laborjournal (obligatorisch ein Heft, freie Blätter sind kein Heft...) wird zur Vorbereitung und zum Festhalten aller während dem Versuch gewonnen Daten verwendet.

In einem Unternehmen stellt es ein legales Dokument dar, das die Durchführung eines Versuchs beweist oder bei Unfällen herangezogen wird.

Das Laborjournal wird auch als Grundlage für den Bericht verwendet, deshalb sollte auf Sorgfalt und Richtigkeit geachtet werden. Die Wichtigkeit des Laborjournals wird dem Studenten nicht immer klar, obwohl es als Kompetenz bei der Arbeit im Labor gefordert wird. Mit einem unvollständigen und sorglos behandelten Laborjournal ist das Verfassen des Endberichts unmöglich!

Beim Konsultieren des Journals sollte man folgende Punkte entnehmen können:

- der laufende Versuch
- das Datum
- die verwendeten Produkte
- die WIRKLICH durchgeführten Manipulationen
- die aufgetretenen Probleme während den Manipulationen
- die erhaltenen Resultate

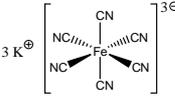
Das Laborheft beginnt mit einem Inhaltsverzeichnis mit folgenden Angaben:

- die Nummer des Versuchs
- der Titel des Versuchs
- die Seitenzahl

Alle Blätter werden nummeriert und keine werden ausgerissen. Man kann beispielsweise die rechte Seite zum Verfassen des Versuchs und die linke Seite als Entwurf verwenden. Jeder Versuch wird auf einer neuen Seite begonnen und wird folgendermassen gegliedert:

- **Kopfzeile**
 - Die Kopfzeile dient zur schnellen Suche eines Versuchs. Sie enthält das Datum, die Nummer des Versuchs, den Titel und die Seitennummer.
- **Ziel**

- Fasst in ein oder zwei Sätzen das zu lösende Problem des Versuchs zusammen. Es beantwortet die Frage: "Was möchte man erhalten? " Am Ende des Versuchs sollte man ein Resultat präsentieren, das zum gesteckten Ziel passt.
- **Theoretischer Teil / Erklärung**
 - Enthält die theoretischen Konzepte, die zum Verständnis des Versuchs nötig sind, die chemischen Reaktionen, usw.
- **Plan**
 - Das Ziel des Plans: ZUERST ÜBERLEGEN DANN HANDELN.
 - Man notiert die zu durchführenden Manipulationen, um zu wissen, was mit welchem Material zu tun ist.
- **Chemikalien**
 - Alle Produkte, die während dem Versuch verwendet werden, müssen in einer Tabelle mit Name, Struktur, Molmasse, gebrauchte Menge, Giftigkeit, besondere Gefahren und ev. physikalische Konstanten des Produktes (Schmelz-, Siedepunkt, Dichte, usw.) angegeben werden

<i>Name</i>	<i>Struktur</i>	<i>Molmasse</i> (g/mol)	<i>Anzahl</i> mol (mol)	<i>Masse</i> (g)	<i>Giftigkeit</i>
<i>Kaliumhexacyano ferrate(III)</i>	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 	329.2	0.01	3.29	<i>Gfkl. 4</i> <i>Bei Kontakt mit Säuren</i> <i>wird ein sehr giftiges</i> <i>Gas ausgestossen</i> <i>Reizend für die Augen,</i> <i>die Atemwege und die</i> <i>Haut</i>

- **Versuchsdurchführung und Material**
 - Die Versuchsdurchführung beschreibt ALLE Vorgänge während dem Versuch. Alle wirklich durchgeführten Manipulationen müssen aufgeschrieben werden. Die Beobachtungen wie Farbwechsel, Temperaturerhöhung oder Probleme müssen auch notiert werden.
 - Liste des verwendeten Materials und Aufbauschema wenn notwendig
- **Resultate**
 - Die erhaltenen Resultate werden aufgeschrieben und kommentiert.
 - Die numerischen Resultate sind in einer Tabelle zusammengefasst
 - Wenn Berechnungen nötig sind, dann wird mindestens ein Rechenbeispiel gemacht, um die Richtigkeit der Resultate zu überprüfbar zu machen.
- **Fazit / Bemerkungen**
 - Wurde das Ziel erreicht? Wenn nicht, warum?
 - Bemerkungen sind immer hilfreich vor allem beim Verfassen des Berichts!!!

1.3.2 BERICHT

Das Ziel des Berichts ist die Darstellung der Versuchsergebnisse. Bei der Lektüre sollte man das Versuchsziel, die theoretischen Konzepte und die Resultate verstehen können. Man muss auch die Manipulationen (die Fehler müssen darum auch erscheinen) wiederholen können.

Bemerkungen :

- Die Berichte werden mit Hilfe eines **Computers** erstellt. Ein Manuskript wird nicht angenommen. Informatiksäle stehen zur Verfügung.
- Die mathematischen Gleichungen werden mit einem Editor für Gleichungen erstellt und nicht als Text
- Alle verwendeten Symbole in den Formeln sind mit deren Einheiten angegeben :

Bespiel :
$$d = \frac{m}{V}$$

d : Dichte (kg/m³)

m : Masse (kg)

V : Volumen (m³)

- Die chemischen Gleichungen und Strukturen werden mit Hilfe eines geeigneten Programms gezeichnet (beispielsweise ChemDraw, Isisdraw, ChemsSketch...).
- Es ist immer einfacher, den Bericht einige Tage/Wochen nach dem Versuch zu schreiben als 6 Monate später...
- Wenn ein Bericht mehrere Versuche zum gleichen Thema (z.B. Trennmethoden) zusammenfasst, dann kann man die Zusammenfassung, das Inhaltsverzeichnis, das Hauptziel und den theoretischen Teil zusammen erstellen. Anschliessend wird jeder Versuch einzeln mit detailliertem Ziel, Chemikalien, Versuchsdurchführung und Resultate dargestellt. Das Fazit kann eventuell zusammengefasst werden.

Der Bericht hat folgende Struktur :

- **Titelseite**
 - Die Titelseite enthält : Titel, Name des Praktikums (Praktikum der allgemeinen und anorganischen Chemie 1.Jahr), Name der Autoren und das Datum

 UNIVERSITÉ DE FRIBOURG SUISSE UNIVERSITÄT FREIBURG SCHWEIZ Praktikum der allgemeinen und anorganischen Chemie 1.Jahr
<h2 style="margin: 0;">Trennmethoden</h2>
Studenten : Inco Gnito, Anne Onyme Datum : 10.11.04

- **Zusammenfassung**
 - Nach der Lektüre müssten folgende Fragen beantwortet sein : Was ist das Ziel? Was hat man gemacht? Was hat man erhalten? Wenige Zeilen sind ausreichend.
- **Inhaltsverzeichnis**
 - Das Inhaltsverzeichnis kann mit Hilfe von Word automatisch erstellt und aktualisiert werden.
- **Ziel**
 - Das Ziel präsentiert kurz aber präzise, was man im Versuch zeigen oder überprüfen möchte.
- **Theoretischer Teil**
 - Präsentation der theoretischen Konzepte, die zum Verständnis des Versuchs notwendig sind.
- **Chemikalien**
 - in der gleichen Art und Weise wie im Laborjournal; die während dem Experiment verwendeten Produkte sind in einer Tabelle mit Name, Formel, Struktur, Giftigkeit, besondere Gefahren, Molmasse, verwendete Menge, physikalische Konstanten zusammengefasst.
- **Versuchsdurchführung und Material**
 - Die Versuchsdurchführung, wie bereits im Laborheft beschrieben, plus Beobachtungen und Bemerkungen. Es muss möglich sein, den Versuch nach der Lektüre zu wiederholen.
 - Der Umgang und die Verwendung der verschiedenen Substanzen müssen gerechtfertigt werden.
 - Die Manipulationen werden im Passiv oder mit einem Pronomen beschrieben. Man sagt „0.5g Kaliumchlorid (KCl) werden in 10ml demineralisiertem Wasser gelöst“ oder „Man hat 0.5g KCl in 10ml demineralisiertem Wasser gelöst“ aber nicht „Ich habe 0.5g KCl in 10ml demineralisiertem Wasser gelöst“.
 - Materialliste und wenn nötig ein Schema des Aufbaus
- **Resultate**
 - Die Resultate werden in einer Tabelle dargestellt.
 - Wenn eine Grafik notwendig ist, dann muss diese einen Titel tragen. Die Achsen sind beschriftet und die Einheiten angegeben.
 - Nur ein Rechenbeispiel ist nötig, wenn die Berechnungen auf der gleichen Art durchgeführt wurden.
 - Die signifikanten Ziffern müssen eine physikalische Bedeutung haben (4.23456893647464839 g bedeutet nichts!!!)
 - Eine Fehlerrechnung wird angefügt wenn notwendig

- **Analyse der Resultate, Diskussion**
 - Die Resultate sind analysiert und kommentiert. Sie werden mit der Theorie verglichen. Wenn ein Versuch nicht geklappt hat, werden mögliche Gründe angeführt. DIE ANALYSE DER RESULTATE IST DER WICHTIGSTE TEIL DES BERICHTS.

- **Fazit**
 - Synthese der vollendeten Experimentalarbeit, der Beobachtungen und der erhaltenen Resultate in groben Zügen. Man beschreibt, ob das Ziel erreicht wurde.
 - Modifikationen können vorgeschlagen werden

1.4 NOMENKLATUR

Referenzen :

http://www.fsj.ualberta.ca/chimie/chim101/B_1.html

<http://www.iupac.org>

Bis zum heutigen Stand gibt es noch keine vollständig zufriedenstellende Methode zur Namensgebung der chemischen Verbindungen. Die meist angewendetste ist das empfohlene System aus dem Jahr 1957 von der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC in Englisch). Dieses System, das auf dasjenige von A. Stock basiert, ist folgendermassen aufgebaut :

Die binären Verbindungen oder die aus zwei Elementen aufgebauten Verbindungen besitzen einen Namen mit der Endung „-id“ und das Element, das als erstes aufgeführt wird, ist das elektropositivste oder dasjenige mit einem positiven Oxidationszustand. Man kann im Allgemeinen das elektropositive Element durch Konsultation des Periodensystems bestimmen. Die Elemente, die sich in derselben Reihe des Periodensystems befinden und die eine kleinere Atomzahl besitzen, haben einen positiveren Oxidationszustand. Die Elemente in der gleichen Gruppe mit der höchsten Atomzahl besitzen den positivsten Oxidationszustand. Die folgenden Regeln werden für die Einhaltung des IUPAC-Systems nützlich sein :

1. Der Oxidationszustand jedes Elements in beliebiger allotropischen Form ist null.
2. Der Oxidationszustand des Sauerstoffs ist -2 in all seinen Verbindungen mit Ausnahme der Peroxide, wie H_2O_2 und Na_2O_2 .
3. Der Oxidationszustand des Wasserstoffs ist +1 in allen Verbindungen mit Ausnahme derjenigen, wo der Wasserstoff mit einem Metall verbunden ist. In diesem Fall beträgt der Oxidationszustand -1.
4. Alle anderen Oxidationszustände sind bestimmbar, indem die algebraische Summe der Oxidationszustände gleich mit der Nettoladung des Moleküls oder des Ions sein muss.

Ausserdem muss bemerkt werden, dass gewisse Elemente fast immer den gleichen Oxidationszustand besitzen : +1 für die Alkalimetalle, +2 für die Erdalkalimetalle und -1 für die Halogene ausser im Falle einer Verbindung mit Sauerstoff.

Beispiele der Nomenklatur von anorganischen Verbindungen :

<u>Formel</u>	<u>Name IUPAC</u>
---------------	-------------------

NaCl	Natriumchlorid
KBr	Kaliumbromid
ZnS	Zinksulfid
Na ₂ S	Natriumsulfid

Die Verbindungen der Elemente mit mehr als einem möglichen Oxidationszustand (z.B. Fe mit der Form Fe⁺⁺ oder Fe⁺⁺⁺) werden mit dem entsprechenden Oxidationszustand des Elements durch eine römische Zahl in Klammern nach dem Namen des Elements angegeben.

Beispiele:

<u>Formel</u>	<u>Name IUPAC</u>
---------------	-------------------

FeCl ₂	Eisen(II)chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
PbO	Blei(II)oxid

Das Nomenklatorsystem ist unvollständig für die Verbindungen wie die Stickstoffoxide, SO₂, CO₂ und andere, bei denen der Name nicht die Anzahl Atome in der Formel wiedergibt (zum Beispiel NO₂ und N₂O₄). In diesen Fällen wird das Verhältnis der beiden Elemente in einer binären Verbindung durch ein griechisches Präfix angezeigt.

Beispiele:

<u>Formel</u>	<u>Name IUPAC</u>
---------------	-------------------

SO ₂	Schwefeldioxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO	Kohlenmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
N ₂ O ₄	Distickstofftetraoxid
P ₂ O ₅	Diphosphorpentoxid

Die ternären Verbindungen enthalten drei oder mehr Elemente und sind allgemein durch eine Gruppe, beispielsweise SO₄²⁻ (Sulfat) im Salz BaSO₄ (Bariumsulfat), charakterisiert.

1. OXOSÄUREN UND DEREN SALZE

Die Namen der Oxosäuren der gewöhnlichen Halogene, des Schwefels, des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens sind nicht geändert worden und entsprechen deshalb nicht der heute angewendeten Methode für die binären Verbindungen.

Die Säuren und die Salze werden mit den Präfixen hypo- und per- und den Endungen -eux und -ique benannt, um die Säuren und Salze in einer Reihe verschiedener Oxidationszustände des Zentralatoms zu bezeichnen.

Beispiele:

Formel	Name der Säure	Natriumsalz	Name des Salzes
HClO	Hypochlorige Säure	NaClO	Natriumhypochlorit
HClO ₂	Chlorige Säure	NaClO ₂	Natriumchlorit
HClO ₃	Chlorsäure	NaClO ₃	Natriumchlorat
HClO ₄	Perchlorsäure	NaClO ₄	Natriumperchlorat

2. THIOSÄUREN

Diese Säuren und deren Salze sind von den Säuren mit Sauerstoff abgeleitet. Ein oder mehrere dieser Sauerstoffatome sind durch Schwefel ersetzt worden.

Beispiele:

Kohlensäure	H ₂ CO ₃
Trithiocarbonsäure	H ₃ CS ₃
Sulfat	SO ₄ ²⁻
Thiosulfat	S ₂ O ₃ ²⁻
Cyanat	OCN ⁻
Thiocyanat	SCN ⁻

3. MEHRMETALLISCHE SALZE

Gewisse Salze enthalten mehr als ein Kation und das elektropositivste Kation muss dann an erster Stelle stehen, zum Beispiel KCaPO₄ Calciumkaliumphosphat. Der Wasserstoff eines Salzes wird vor dem Anion benannt. Beispielsweise ist NaHCO₃ das Natriumhydrogencarbonat.

Die Chemiker sprechen auch von Bicarbonaten, Bisulfiden, usw. aber dieses Vorgehen wird nicht als exakt angesehen.

4. NOMENKLATUR DER KOMPLEXIONEN

Ligand	Name	Ligand	Name
H ₂ O	aqua	OH ⁻	hydroxo
NH ₃	amin	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
O ²⁻	oxo	SO ₄ ²⁻	sulfato
Cl ⁻	chloro	CO	carbonyl
CN ⁻	cyano	NO	nitrosyl

Man gibt den Liganden die oben genannten Namen.

Wenn der Komplex aus einem Kation oder einem neutralen Molekül besteht, dann gibt man zuerst den Namen des Zentralatoms an und danach sein Oxidationsgrad in römischen Zahlen. Man gibt anschliessend den Namen der Liganden mit den Präfixen *di*, *tri*, *tetra*, usw., um die Anzahl der gleichen Liganden zu benennen, an.

Wenn der Komplex aus einem Anion besteht, dann wird umgekehrt vorgegangen: zuerst den Namen der Liganden mit Präfix, dann den Namen des Zentralatoms mit der Endung *at* und schliesslich den Oxidationsgrad.

Beispiele :

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Silber-I diamin
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Zink-I tetramin
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	Kobalt-III trinitrotriamin
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Hexachlorplatinat-IV
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Hexacyanoferrat-II
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexacyanoferrat-III

Übung :

Anionen		Beispiel eines Salzes		
Formel	Name	Kation	Name	Formel
CN ⁻		Hg ²⁺		
SCN ⁻		K ⁺		
PO ₄ ³⁻		Ca ²⁺		
BO ₃ ³⁻		Na ⁺		
CrO ₄ ²⁻		Li ⁺		
CH ₃ COO ⁻		Pb ²⁺		
C ₂ O ₄ ²⁻		Zn ²⁺		
OH ⁻		Al ³⁺		
F ⁻		Pb ²⁺		
Cl ⁻		Li ⁺		
ClO ⁻		K ⁺		
ClO ₂ ⁻		Na ⁺		
ClO ₃ ⁻		Ba ²⁺		
Br ⁻		Fe ²⁺		
BrO ₃ ⁻		Na ⁺		
I ⁻		Cu ⁺		
IO ₃ ⁻		Ag ⁺		
S ²⁻		Cd ²⁺		
SO ₄ ²⁻		NH ₄ ⁺		
SO ₃ ²⁻		K ⁺		
NO ₂ ⁻		Sr ²⁺		
NO ₃ ⁻		Co ²⁺		
CO ₃ ²⁻		Ba ²⁺		

1.5 STOECHIOMETRIE

Mit jeder chemischen Reaktion ist eine „**Gleichung**“ verknüpft, die die Reaktion beschreibt.

Beispiel :



Diese Gleichung drückt eine **Bilanz** der Reaktion aus. Das *erste Glied* beinhaltet die Formeln der *Ausgangsstoffe*; das *zweite Glied* diejenigen der *Endprodukte*.

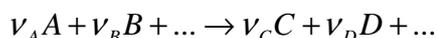
Es handelt sich um eine zweifache Bedeutung :

- qualitativ : sie geben die Natur der reagierenden und gebildeten Körper an.
- quantitativ : sie geben die verbrauchte Menge von jedem Ausgangsstoff und die gebildete Menge von jedem Produkt an.

Eine Gleichung ausgleichen

Während einer Reaktion bleiben die Atome erhalten. Man muss daher im zweiten Glied der Gleichung *alle* Atome, die im ersten Glied aufgeführt sind, und *nur* diese vorfinden. Wenn diese Bedingung gegeben ist, dann ist die Gleichung als „Bilanz der Materie“ *ausgeglichen*.
Prinzip von Lavoisier : Nichts wird verloren, nichts wird erschaffen, alles wird umgewandelt.

Eine Gleichung auszugleichen, allgemeine Form



besteht darin, die Koeffizienten ν_A , ν_B , ν_C ..., die sogenannten **stoechiometrischen Koeffizienten**, zu bestimmen, damit die Atome tatsächlich erhalten bleiben.

Bemerkung : nur die stoechiometrischen Koeffizienten dürfen für eine ausgeglichene Gleichung „angepasst“ werden. Es dürfen niemals die Indizes der Molekularformeln geändert werden (d.h. zum Beispiel NH_2 oder NH_4 , anstatt NH_3 , und N anstatt N_2 schreiben). Damit würde die chemische Natur der beteiligten Körper modifiziert und meist auch nicht existierende Körper geschaffen werden.

Einige zusätzliche Konventionen

Die stoechiometrischen Koeffizienten sind einstellig definiert und man versucht die Reaktionen mit *möglichst kleinen Koeffizienten* auszugleichen.

Man behält also keine Koeffizienten, die alle durch die gleiche Zahl teilbar wären, bei. Dies bedeutet auch, dass man auf beiden Seiten der Gleichung nicht die gleiche Verbindung wiederfindet.

Man kann eventuell *Koeffizienten in Form von Brüchen* verwenden, und z.B. schreiben :



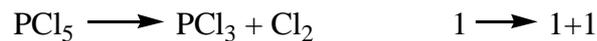
Folgende Symbole präzisieren den *physikalischen Zustand* der beteiligten Körper :

<i>fest</i> :	(s)
<i>flüssig</i> :	(l)
<i>gasförmig</i> :	(g)
<i>in Wasser gelöst</i> :	(aq)

konservative und nicht konservative Mengen :

Während einer Reaktion bleiben die *Atome* und die *Masse* erhalten, aber die *Anzahl mol*, wie auch die Anzahl Moleküle, bleiben nicht immer erhalten.

Beispiele :



Dementsprechend bleibt das *Volumen*, wenn Gase an der Reaktion teilnehmen, nicht notwendigerweise erhalten.

Die Elektronen können weder erschaffen noch zerstört werden. Darum bleiben die *elektrischen Ladungen* im Allgemeinen erhalten : die Gesamtladungen (algebraische Summe der Ladungen) des ersten und des zweiten Glieds müssen gleich sein (Gleichgewicht der elektrischen Bilanz).

1.6 VORBEREITUNG DER LÖSUNGEN

1. Einige Kenntnisse für die Berechnung der Konzentrationen

Avogadro Zahl (N_A) : Anzahl Moleküle, die in einem mol Produkt enthalten sind. Per Definition ist die Avogadro Zahl eine Konstante :

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

Molmasse (MW oder MM) : Masse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) von $6,022 \cdot 10^{23}$ Moleküle des betrachteten Produkts. Anders gesagt, Masse von 1 mol Produkt.

$$\text{Anzahl mol}(e) = \frac{m(\text{g})}{\text{MW}(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

m (g) : Masse des abgewogenen Produkts

2. Einige Einheiten der Konzentration

Molarität (M [mol l^{-1}]) : Anzahl mol(e) des gelösten Stoffes pro Volumen (l) der Lösung.

$$\text{Molarität (M)} = \frac{\text{Anzahl mol(e)}}{V \text{ (l) der Lösung}} = \frac{m \text{ (g)}}{MW \text{ (g mol}^{-1}) \cdot V \text{ (l)}}$$

Molalität (m [mol kg^{-1}]) : Anzahl mol(e) des gelösten Stoffes pro Masse (kg) des Lösungsmittels.

$$\text{Molalität (m)} = \frac{\text{Anzahl mol(e)}}{m \text{ (kg) des Lösungsmittels}}$$

Die Molalität besitzt gegenüber der Molarität den Vorteil, unabhängig von der Temperatur zu sein (das Volumen der Lösung variiert mit der Temperatur aufgrund der Ausdehnung der Flüssigkeiten).

$$\text{Normalität (N [mol l}^{-1}\text{])} = M \cdot n$$

n : Anzahl Protone, die durch die Brönsted-Säure bzw. -Base abgegeben bzw. aufgenommen werden können.

Beispiele :

HCl 1M	=	HCl 1N
H ₂ SO ₄ 1M	=	H ₂ SO ₄ 2N
H ₃ PO ₄ 1M	=	H ₃ PO ₄ 3N

Die Normalität wird manchmal für die Bestimmung der Konzentration von sauren oder basischen Lösungen und auch für diejenige von Oxidations- oder Reduktionsmittel verwendet.

Eine normale Lösung einer *Säure* enthält pro Liter eine solche Menge Säure, so dass deren vollständige Auflösung ein mol Protonen liefert.

Beispiele : für HCl oder HNO₃ entspricht die Normalität 1 mol l⁻¹; für H₂SO₄, deren vollständige Dissoziation 2 Protonen liefert, entspricht sie 0.5 mol l⁻¹; für H₃PO₄, die 3 Protonen liefert, entspricht sie 0.33 mol l⁻¹ :

Eine normale Lösung einer *Base* enthält pro Liter eine solche Menge Base, so dass sie bei einer vollständigen Reaktion ein mol Protonen aufnimmt.

Beispiele : 1 mol l⁻¹ Ammoniak NH₃, aber auch 1 mol l⁻¹ Natronlauge, da sie durch Dissoziation 1 mol OH⁻ Ionen liefert, die 1 mol Protonen fixieren können.

Massen % : ausser bei anderer Angabe ist die Reinheit der Lösungen und der Feststoffe in Massen % angegeben (Masse einer Komponente ausgedrückt in Prozent der Gesamtmasse).

Beispiele :

1 kg H ₂ SO ₄ 96 %	→	960 g reine Schwefelsäure + 40 g Wasser.
1 kg HCl 37 %	→	370 g reine Salzsäure

+ 630 g Wasser.

Absolute Dichte oder Volumenmasse (ρ [kg m^{-3}]) : Menge Materie eines Feststoffs, einer Flüssigkeit oder eines Gases in einer Volumeneinheit dieses Stoffes.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

In der Praxis wird die Volumenmasse der Feststoffe und der Flüssigkeiten oft in g/cm^3 oder g/ml und diejenige der Gase in g/l angegeben.

3. Herstellung der Lösungen

Im Labor verfügt man über folgende Produkte :

NH_3 konz 25%	MW = 17.03	$d = 0.91 \text{ kg l}^{-1}$
H_2SO_4 konz 96%	MW = 98.07	$d = 1.84 \text{ kg l}^{-1}$
HCl konz 37%	MW = 36.46	$d = 1.19 \text{ kg l}^{-1}$
HNO_3 konz 65%	MW = 63.01	$d = 1.40 \text{ kg l}^{-1}$
CH_3COOH 100%	MW = 60.04	$d = 1.049 \text{ kg l}^{-1}$
NaOH (fest)	MW = 40.00	
AgNO_3 (fest)	MW = 169.87	

a) Führen Sie die Berechnungen durch, um 1 Liter der unten genannten Lösungen herzustellen. Erinnern Sie sich daran, dass man ein Produkt abwiegen, dessen Volumen abmessen oder es auflösen kann (wenn eine Flüssigkeit). Wählen Sie die praktischste Methode.

- NaOH 10 %

- CH_3COOH 50%

- AgNO_3 1 %

- H_2SO_4 2N

- HNO_3 2N

- HCl 2N

- NH_3 5%

b) Lassen Sie ihre Resultate vom Assistenten kontrollieren. Dieser wird Sie danach mit der Herstellung einer Lösung im Labor beauftragen.

Übung : Füllen Sie folgende Tabelle aus

Formel	Name	Molmasse		Dichte (g/ml)	Inhalt in %	Molarität / Normalität
H ₂ SO ₄			konzentriert		95 %	... M = N
			verdünnt	1.063		2 N = M
HNO ₃			konzentriert		65 %	14.44 M = N
			verdünnt	1.066		2 N = M
HCl			konzentriert		37 %	11.97 M = N
			verdünnt	1.032		2 N = M
CH ₃ COOH			konzentriert		ca.100%	17.73 M = N
NaOH			verdünnt		10 %	
NH ₃			konzentriert		25 %	13.39 M
			verdünnt		5 %	
AgNO ₃			verdünnt		1%	

2 TRENNMETHODEN

Die Gewinnung von reinen Produkten stellt ein zentrales Anliegen der Chemie dar. Die Materialien und gebildeten Produkte, die im Labor durch chemische Umformungen gewonnen werden, sind im Allgemeinen Gemische von Substanzen. Die Trennung der Gemische und die Isolation einer reinen Substanz sind sehr wichtige Operationen in der Chemie. Die Trennmethoden nutzen die Unterschiede in den Eigenschaften der Komponenten eines Gemischs aus.

Viele Eigenschaften einer Substanz, die für deren Trennung von einer anderen Substanz genutzt werden, sind im anschliessenden Abschnitt aufgezeigt.

2.1 TRENNUNG BASIEREND AUF DIE GRÖSSENUNTERSCHIEDE DER TEILCHEN

Für diese Versuche bereitet man folgendes vor:

Ein **Kristallisationsprodukt** (Teilchen, die grösser als 1000 nm sind).

Ein **Koagulationsprodukt** (Teilchen ca. 10-1000 nm; sie sind unterschiedlich geladen und häufen sich dadurch zu grösseren Aggregaten an).

Ein **Sol** (Teilchen ca. 10-1000 nm; sie sind identisch geladen und können durch Abstossung eine Suspension im Lösungsmittel bilden).

Diese drei Arten von Feststoffen können von den Flüssigkeiten (Lösungsmittel) getrennt werden, da die Moleküle der Flüssigkeit kleiner sind (0.2 à 1 nm).

2.1.1 FÄLLUNG

VERSUCH 1 Fällung eines Kristallisationsprodukts ; Bleiiodid

Experiment :

Es werden zwei Lösungen von jeweils 100 ml hergestellt. Die eine enthält 1g Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, und die andere 1g Kaliumiodid, KI. Man gibt einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zu der Bleinitrat-Lösung. Nachdem beide Lösungen bis zum Siedepunkt erwärmt wurden, mischt man sie zusammen. Beim Abkühlen erhält man wunderbare PbI_2 -Kristalle, die ausfallen. **Man behält das Ganze für die Versuche 4 und 5.**

Bemerkung :

Es existieren andere Beispiele:

PbCl_2 :	ausgehend von Bleinitrat und Salzsäure.
PbBr_2 :	ausgehend von Bleinitrat und Kaliumbromid.
KClO_4 :	ausgehend von Kaliumchlorid und Perchlorsäure.
K-bitartrat:	ausgehend von Kaliumhydroxid und Weinsäure.
Ag_2SO_4 :	ausgehend von Silbernitrat und verdünnte Schwefelsäure.

AgBrO_3 : ausgehend von Silbernitrat und Kaliumbromat.
 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$: ausgehend von Kupfersulfat und Kaliumiodat.

VERSUCH 2 Fällung eines Koagulationsprodukts ; Eisen(III)hydroxid

Experiment :

Man gibt ca. 0.1 g Eisen(III)chlorid, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in ca. 0.5 ml konzentrierter Salzsäure. Man erhitzt das Ganze unter Zugabe von Wasser, bis zu einem Endvolumen von ca. 50 ml. Es wird tropfenweise verdünntes Ammoniak zur warmen Lösung hinzugefügt. Es bildet sich sofort ein rot-brauner Niederschlag von Eisenhydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. **Man behält das Ganze für die Versuche 4 und 5.**

Praktisch alle Metallhydroxide, die durch Fällung einer wässrigen Salzlösung des Metalls mit einer Base entstehen, fallen in einer amorphen Form aus.

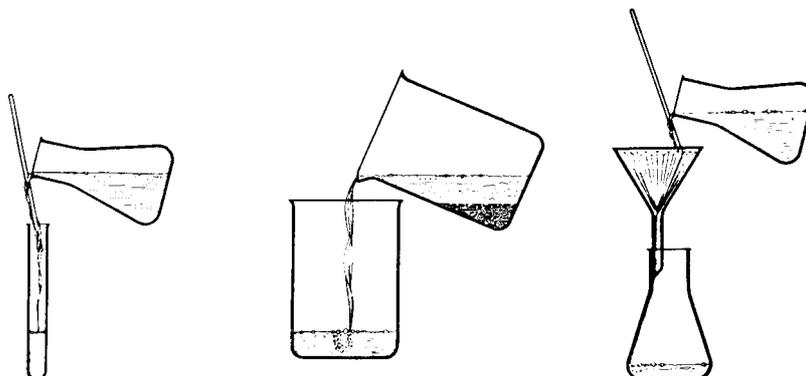
VERSUCH 3 Fällung eines Sols ; kolloidales Berliner Blau

Experiment :

0,42 g ($=10^{-3}$ mol) Kaliumhexacyanoferrat(II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, werden in 100 ml Wasser gelöst. Bei Zimmertemperatur werden 0,27 g ($=10^{-3}$ mol) Eisen(III)chlorid, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die bereits in 100 ml Wasser gelöst sind, hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt bei starkem Rühren. Es bildet sich eine dunkelblaue Verbindung, die in Form einer Suspension bleibt.

2.1.2 DEKANTIEREN

Aufgrund der Schwerkraft häufen sich das Kristallisations- und das Koagulationsprodukt am Boden des Behälters (Sedimentation) an. Die oben aufschwimmende Lösung kann entfernt werden (dekantieren).



2.1.3 ZENTRIFUGIEREN

Mit kleinen Zentrifugen kann man sogar Zentrifugalkräfte, die ein Vielfaches der Schwerkraft betragen, erzeugen. Dadurch wird beim Zentrifugieren die Sedimentation der Kristallisations- und Koagulationsprodukte beschleunigt. Mit Hilfe von Ultrazentrifugen können zum Teil Kolloide abgelagert werden.

Frage: welche Beschleunigung erfahren die Teilchen in unseren Laborzentrifugen (Radius 10 cm, Rotationszeit 0.1 s) ?

VERSUCH 4 Zentrifugieren

Experiment :

Man füllt hintereinander die Zentrifugalröhren mit der Suspension des Kristallisationsprodukts, der Suspension des Koagulationsprodukts und schliesslich der Sol. Man zentrifugiert während 3 Minuten. **Es ist wichtig, dass die zwei Röhren die gleiche Masse haben, um nicht die Zentrifuge zu beschädigen.** Deshalb wählt man zwei identische Röhren (kleine Reagenzgläser), die bis zum gleichen Niveau (ca. 1.5 cm vom Rand) gefüllt werden. Diese Röhren müssen aussen trocken und sauber sein, damit die Innenseite der Zentrifuge nicht schmutzig wird.

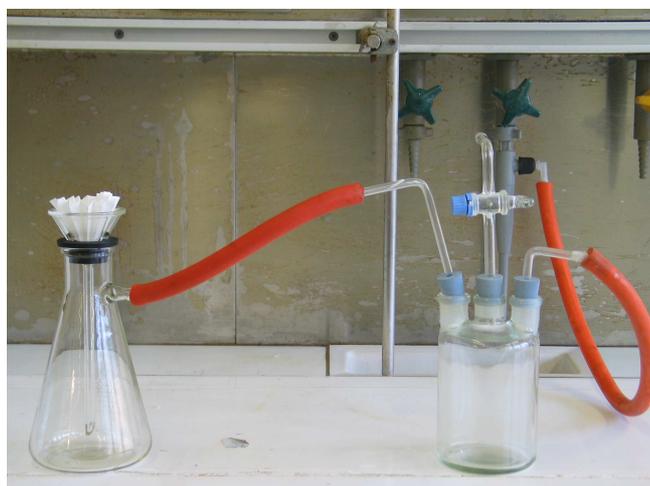
Der Versuch 4 zeigt, dass durch Zentrifugieren das Kristallisations- und das Koagulationsprodukt komplett abgelagert werden können und dass dadurch die Trennung der Flüssigkeit vom ganzen Niederschlag durch Dekantieren erleichtert wird.

Der Rückstand wird folgendermassen gewaschen : man fügt reines Wasser hinzu und rührt das Sediment mit einem feinen Glasstab. Man bildet dadurch eine Suspension, die erneut zentrifugiert wird. Es ist nicht möglich, die Teilchen der kolloidalen Lösung mit Hilfe der kleinen Laborzentrifugen abzulagern.

Frage: warum ist es nicht möglich, den Sol abzulagern?

2.1.4 FILTRIEREN

Das feinmaschige Filterpapier (Porengrösse des üblichen Filterpapiers = 10^{-2} bis 10^{-3} cm; spezielles Papier = 10^{-5} cm) erlaubt den Flüssigkeitsmolekülen und den Ionen durchzudringen, während die grösseren Teilchen zurückgehalten werden. Die Schwerkraft zieht die Flüssigkeit durch den Filter; bei nicht ausreichender Stärke kann mit Hilfe einer Vakuumpumpe filtriert werden. Das untere Bild zeigt eine Filtration mit einem gefalteten Filterpapier.



Versuch 5 Die Filtration

Experiment

Trennung von PbI_2 und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus den **Versuchen 1 und 2** durch Filtration mit einem Glasrichter, dann vakuumdicht mit einem Porzellanrichter.

Im Bericht beschreibt man die Vorgehensweise und beurteilt, in welchen Fällen eine der beiden Methoden vorzuziehen wäre.

2.2 TRENNUNG BASIEREND AUF DIE UNTERSCHIEDLICHE LÖSLICHKEIT IN EINEM LÖSUNGSMITTEL

Wenn die Komponenten eines Gemischs verschiedene Löslichkeiten in einem Lösungsmittel besitzen, dann kann man diese Differenz für deren Trennung ausnützen. Im Allgemeinen sollte keine Komponente mit dem Lösungsmittel reagieren. Die Effizienz und Einfachheit der Trennung sind direkt proportional zum Unterschied in der Löslichkeit. Wenn der Unterschied in der Löslichkeit sehr gross ist (z.B. Quarzsand und Kochsalz im Wasser), dann kann man die Komponenten durch eine einzige Behandlung mit dem Lösungsmittel (fraktioniertes Auflösen), gefolgt von einer Filtration (Porzellanrichter, Zentrifuge usw.) trennen.

2.2.1 DIE EXTRAKTION

Zwei zum Teil mischbare Flüssigkeiten bilden zwei getrennte unterscheidbare Phasen, wenn ihre Dichte und ihr Brechungsindex ein wenig verschieden sind. Ein Produkt A wird sich zwischen den beiden Schichten je nach seiner Löslichkeit in jedem der zwei Flüssigkeiten verteilen. Dieses Phänomen wird durch das Verteilungsgesetz von W. Nernst beschrieben :

$$K = \frac{[A]_s}{[A]_i}$$

Mit :

$[A]_s$: Konzentration in der oberen Phase (mol/l)

$[A]_i$: Konzentration in der unteren Phase (mol/l)

$K > 1$: Die obere Schicht hat sich mit dem Produkt A angereichert.

$K < 1$: Die untere Schicht hat sich mit dem Produkt A angereichert.

Da die Verteilungskonstanten verschiedener Produkte unterschiedlich für ein Paar von Lösungsmitteln sind, können die Produkte aufgrund ihrer Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln voneinander getrennt werden. Dieses Mittel wird Extraktion genannt.

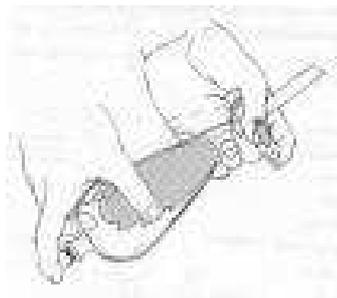
VERSUCH 6 Die Extraktion

Experiment :

In einem Scheidetrichter werden 20 ml Dichlormethan (= Methylenechlorid, CH_2Cl_2) zu einer wässrigen Lösung von KI_3 (I_2 und KI) gegeben. Der Scheidetrichter wird geschlossen und dann kräftig geschüttelt (Achtung auf den Überdruck im Innern des Trichters!). Das Iod, das in der organischen Phase besser löslich ist als im Wasser, geht in das Dichlormethan über, während das Kaliumiodid im Wasser bleibt.

Bemerkung :

- Um den Scheidetrichter zu schütteln, wird dieser folgendermassen gehalten:



- Während dem Schütteln muss man anhalten, das Trichterende nach oben halten und vorsichtig den Hahn aufdrehen, damit der Überdruck entweichen kann.
- Der Scheidetrichter wird anschliessend in einem Ring befestigt. Der Stöpsel muss entfernt werden, damit sich die beiden Phasen bilden können. Ein Erlenmeyer wird unter dem Trichter gestellt.
- Man lässt die schwere Phase durch den Hahn fließen und die andere Phase wird in einen Erlenmeyer geschüttet, ohne dass sie durch den Hahn läuft.



- Fragen:**
- welche Farben beobachtet man?
 - wie erklärt man sich, den auftretenden Überdruck im Innern des Scheidetrichters während dem Schütteln?
 - formt das Dichloromethan die obere oder die untere Phase? Und der Diethylether mit Wasser?

2.2.2 DIE CHROMATOGRAPHIE

Die Chromatographie ist eine Analyse- und eine Trennmethode. Es ist eine Methode, die nicht nur die Trennung von zwei flüssigen Phasen erlaubt, sondern auch diejenige zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase und zwischen einer flüssigen und einer festen Phase usw. Es ist nicht wie im **Versuch 6**, wo der Unterschied in der Löslichkeit des Produkts einen Phasenwechsel verursacht, sondern hier kommt die Trennung auch aufgrund der Adsorption (z.B. auf Säulen aus Al_2O_3 oder Dünnschichten) und der möglichen Bildung von Bindungen her.

Die mobile, flüssige Phase fließt entlang einer stationären, festen oder flüssigen Phase. Je nach ihrer Affinität werden die Substanzen in Lösung mehr oder weniger von der stationären Phase zurückgehalten, was ihre Trennung möglich macht.

Theorie

Trennung durch Adsorption

Die Substanz, die sich in der mobilen, flüssigen Phase befindetet, wird an der Oberfläche einer stationären, festen Phase adsorbiert. Aufgrund des Flusses der mobilen Phase wird die an der stationären Phase adsorbierte Substanz teilweise wieder gelöst (eluiert), dann erneut ein wenig weiter adsorbiert, usw. Dieser Vorgang ist also die Folge von Gleichgewichten abhängig von :

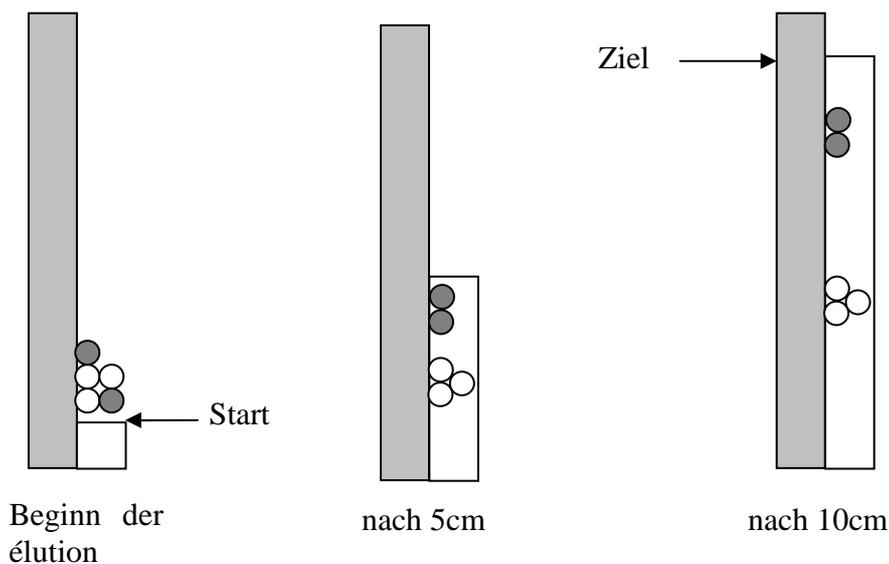
- der Beschaffenheit der stationären Phase (adsorbierendes Mittel)
- der Löslichkeit der zu trennenden Substanzen in der mobilen Phase
- der Affinität der Substanz für die mobile Phase

● wenig polare Teilchen

■ stationäre, feste Phase

○ sehr polare Teilchen

□ Eluiermittel



Wenn eine Substanz irreversibel adsorbiert ist, dann bleibt sie am Ausgangspunkt. Wenn sie jedoch überhaupt nicht adsorbiert ist, dann wandert sie an der Front des Eluiermittels.

Bemerkung : nicht adsorbiert mit adsorbiert verwechseln

Adsorption versus Absorption



Stationäre Phase

Man verwendet als stationäre Phase ein adsorbierendes Mittel, das in der mobilen Phase unlöslich ist. Die Adsorptionsmittel wie Aktivkohle, Aluminiumhydroxid und Silikagel bestehen aus sehr kleinen, teilweise porösen Teilchen, die dadurch eine grosse Oberfläche besitzen (bis zu mehr als 100 m² pro Gramm adsorbierendes Mittel). Während im Innern der Feststoffe jedes Atom in allen drei Raumrichtungen mit seinem Nachbarn gebunden ist, sind die bindenden Wechselwirkungen eines Oberflächenatoms in einer Richtung frei (Beispiel : Silikagel, Aluminiumoxid).

Mobile Phase

Die mobile, flüssige Phase wird als Eluiermittel oder eluierendes Lösungsmittel bezeichnet. Sie muss chemisch inert gegenüber der stationären Phase sein. Die Wahl des richtigen Eluiermittels wird in Abhängigkeit der folgenden drei Hauptkriterien gefällt :

- Polarität des zu trennenden Gemischs
- Aktivität der stationären Phase
- Polarität des Eluiermittels

Geschwindigkeit der Migration

Die relative Geschwindigkeit der Migration eines Produkts wird durch den Retentionsfaktor, den R_f-Wert, angegeben :

$$R_f = \frac{\text{Migrationsdistanz des Produkts}}{\text{Migrationsdistanz des Lösungsmittels}}$$

Der R_f-Wert ist eine Konstante, die von Parametern wie die Temperatur, das adsorbierende Mittel, die Zusammensetzung des Eluiermittels, usw. abhängig ist. Dieser Wert kann zur Identifikation des Produkts behilflich sein.

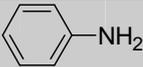
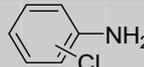
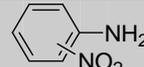
Polarität

Die essentiellen Faktoren für eine gute Trennung sind folgende:

- Polarität der adsorbierenden Schicht
- Polarität der zu trennenden Substanz
- Aktivität der adsorbierenden Schicht
- Polarität des Eluiermittels

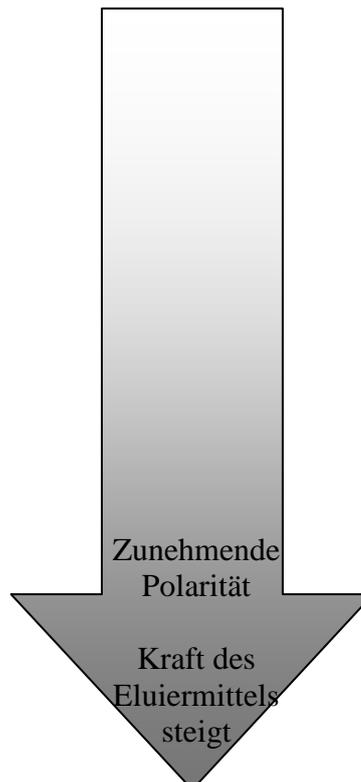
Die Adsorption von sehr polaren Substanzen auf dem ebenfalls polaren Silikagel ist stärker als diejenige von wenig polaren Substanzen. Der zurückgelegte Weg einer Substanz auf der Dünnschicht ist von der Polarität des Eluiermittels abhängig.

Polaritätsskala einiger Klassen von Substanzen

Zunehmende Polarität 	
Alkane	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Alkene	$\text{C}=\text{C}$
Ether	$\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
Amide	$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
Carbonsäuren	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Ester	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$
Alkohole	$\text{R}-\text{OH}$
Phenole	$\text{Ar}-\text{OH}$
Amine	$\text{R}-\text{NH}_2$  NH_2  NH_2  NH_2
Ketone	$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$
Aldehyde	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$

Polaritätsskala einiger Eluiermittel (eluotropische Reihe)

n-Hexan
 Cyclohexan
 Kohlenstofftetrachlorid
 Toluol
 Methylenchlorid
 Chloroform
 Diisopropylether
 Butylacetat
 1-octanol
 Diethylether
 Ethylacetat
 1-butanol
 Isobutanol
 Tetrahydrofuran (THF)
 1,4-dioxan
 1-propanol
 Ethanol
 Essigsäure
 Acetonitril
 Methanol
 Ameisensäure
 Formamid
 Wasser



Adsorptionsgleichgewicht :

Die umliegenden Gase und Flüssigkeiten (= mobile Phase) können durch die Oberfläche eines festen Teilchens adsorbiert werden. Man kann das Adsorptionsgleichgewicht mit dem Adsorptionsisotherm von Langmuir beschreiben.

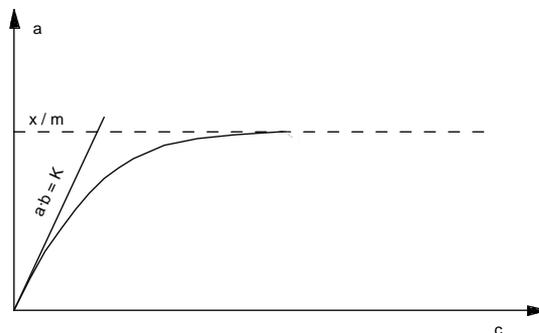
$$\frac{X}{m} = a \cdot \mu = a \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

- X = adsorbierte Menge
 m = Menge des Adsorptionsmittels
 μ = Portion der zugedeckten Oberfläche ($\mu < 1$)
 c = Konzentration der adsorbierbaren Substanz der mobilen Phase
 a, b = Konstanten.

Wenn $b \cdot c \gg 1$, dann $X/m = a$, bzw. $\mu = 1$: Sättigung

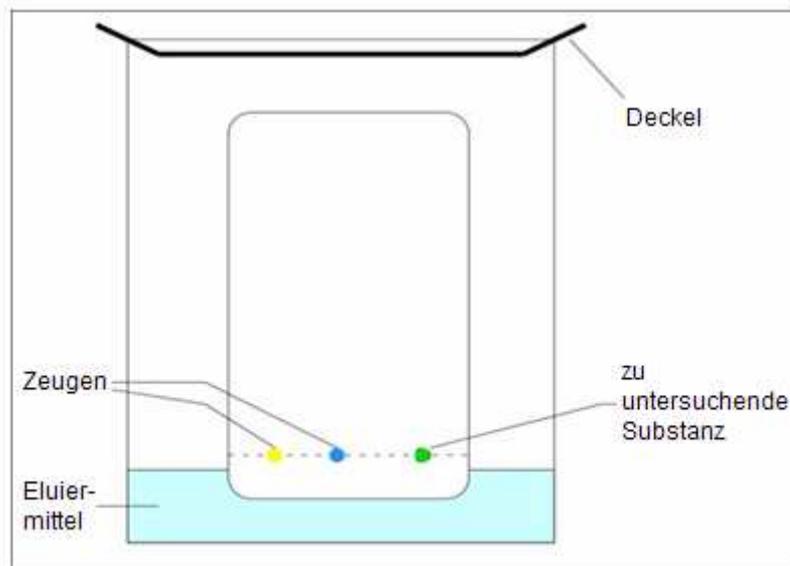
Wenn $b \cdot c \ll 1$, dann $(X/m)/c = a \cdot b = K$: dies entspricht der Verteilung nach Nernst, da X/m die Konzentration der adsorbierbaren Substanz auf dem Adsorptionsmittel und c die Konzentration der adsorbierbaren Substanz in der mobilen Phase sind.

Adsorptionsisotherm von Langmuir:

**Dünnschichtchromatographie (tlc in Englisch) :**

Bei der Dünnschichtchromatographie taucht man eine dünne Adsorptionsschicht, die auf einem Aluminiumblatt oder auf einer Glasplatte aufgetragen ist, in ein Lösungsmittel. Dieses wandert entlang der Dünnschicht durch Kapillarität. Ein Produkt A, das sich auf der Schicht befindet, wandert mit dem Lösungsmittel, jedoch langsam da es aufgrund der Adsorption auf der stationären Phase zurückgehalten wird. Je stärker eine Substanz auf der stationären Phase adsorbiert wird und je unlöslicher sie in der mobilen Phase ist, desto langsamer ist seine Migration. Dies bedeutet, dass sie hinter der Front des Eluiermittels fließen wird. Im Gegenteil, je weniger ein Produkt an der Oberfläche adsorbiert wird und je löslicher es in der mobilen Phase ist, desto schneller ist die Migration. Es wird manchmal genau so schnell wie das Lösungsmittel selbst fließen.

Die unten abgebildete Grafik zeigt den Aufbau einer Dünnschichtchromatographie.



VERSUCH 7 Trennung der Farbstoffe mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie

Experiment :

Zuerst wird der Behälter für die Chromatographie vorbereitet. Das Gefäß wird bis zu 5 mm mit einer Entwicklungsflüssigkeit, Aceton, gefüllt. Man bedeckt die innere Glaswand des Behälters mit einem runden Filterpapier, das die Migration des Eluiermittels erleichtert. Dadurch ist die Atmosphäre im Behälter mit der Entwicklungsflüssigkeit gesättigt.

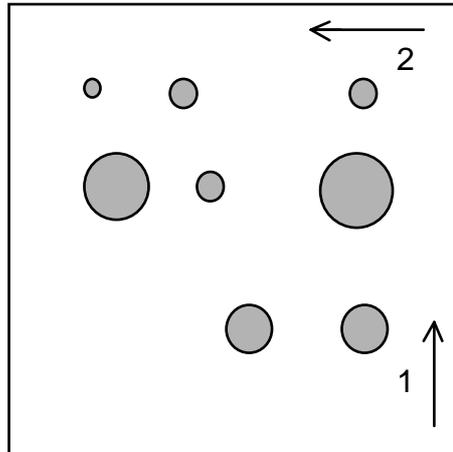
Danach schneidet man eine Silikagel-Platte für Dünnschichtchromatographie (Silikagel Merck 60, ohne Indikator) mit den Massen 5 cm mal 10 cm aus. An der kürzeren Seite (5 cm) wird in einer Entfernung von 1 cm ein Strich mit einem Bleistift gezeichnet. Man gibt einige Tropfen Aceton entlang des Strichs und während die Platte noch feucht ist, wird mit einem schwarzen Filzstift "Pilot-super-color-marker" ein ca. 1 bis 1.5 cm langer und zentrierter Strich auf die Bleistiftlinie gezeichnet. Man trocknet die Platte kurz mit einem Föhn und anschliessend wird sie in den Chromatographiebehälter gestellt. Dieser wird sofort verschlossen und man wartet, bis die Front des Lösungsmittels ca. 1 cm vom oberen Rand entfernt ist. Das Chromatogramm wird dann aus dem Gefäß gezogen und die Lösungsmittelfront wird schnell mit einem Bleistift markiert. Man trocknet das Ganze kurz mit dem Föhn.

Wieviele verschiedene Komponenten der schwarzen Farbe können Sie auf dem Chromatogramm unterscheiden? Geben Sie für jede Komponente den R_f -Wert an.

Bemerkung: Die analytische Auflösung auf dem Papier der Dünnschichtchromatographie kann verbessert werden, wenn man mit einer Reihe von Konzentrationen arbeitet. Für diesen Zweck werden anfangs Flecken von 1, 2, 4, 8... Tropfen der zu analysierenden Lösung gemacht, wobei nach jeder Portion Tropfen getrocknet wird. Auf den Chromatogrammen der verdünnten Lösungen kann man die Hauptkomponenten in Form von kleinen Flecken gut unterscheiden. Auf den Chromatogrammen der konzentrierten Lösungen sind die

Sekundärprodukte gut sichtbar.

Man kann eine höhere Trenneffizienz mit einer bidimensionalen Chromatographie erreichen.



2.3 TRENNUNG BASIEREND AUF DIE VERSCHIEDENEN DAMPFDRÜCKE

Wenn man ein Gemisch aus Substanzen verdampft, dann besitzt der Dampf in den meisten Fällen eine vom Anfangsgemisch unterschiedliche Zusammensetzung. Die gasförmige Phase enthält einen relativ grossen Anteil der flüchtigsten Komponente. Durch die Freisetzung des Dampfes, der danach kondensiert wird, erhält man ein Kondensat (Destillat), das mit der flüchtigsten Verbindung angereichert ist. Die wenig flüchtigen Bestandteile bleiben indes als Rückstand zurück. Durch die progressive Erhöhung der Temperatur werden die übriggebliebenen Komponenten destilliert.

Die Trennung der Komponenten eines Gemischs ist umso leichter und vollständig, je unterschiedlicher die Dampfdrücke sind.

2.3.1 DIE DESTILLATION

Theorie

Grundprinzip

Die Destillation ist eine physikalische Methode zur Trennung eines Gemischs aus zwei oder mehreren Komponenten. Das Trennprinzip basiert darauf, dass die Komponenten bei identischen Bedingungen unterschiedliche Sättigungsdampfdrücke und demnach verschiedene Siedepunkte besitzen.

Bei einer Destillation verdampft man zuerst die Flüssigkeit und kondensiert dann den Dampf. Es ist möglich, Flüssigkeiten oder Feststoffe bei Normdruck oder bei reduziertem Druck zu destillieren.

Verdampfung und Kondensation

Oberhalb jeder Flüssigkeit bildet sich Dampf, da die Moleküle aus der Flüssigkeitsoberfläche in den umliegenden Raum entweichen. Der Wechsel von der flüssigen in die gasförmige Phase wird Verdampfung genannt und benötigt einen Energiezuschuss.

Der gegenteilige Wechsel von gasförmig nach flüssig wird Kondensation genannt und Energie wird freigesetzt.

Sättigungsdampfdruck

In jedem abgeschlossenen Gefäß mit einer Flüssigkeit entsteht ein Gleichgewicht, das von der Temperatur abhängig ist. Die Anzahl Teilchen, die während einer gewissen Zeit die Flüssigkeit verlassen, ist gleich der Anzahl gasförmiger Teilchen, die zurückkehren. Die oberhalb der Flüssigkeit präsenten Moleküle üben auf ihre Umgebung einen Druck, den sogenannten Sättigungsdampfdruck, aus. Der Sättigungsdampfdruck gibt die Tendenz der Moleküle an, von der flüssigen (oder festen) in die gasförmige Phase überzugehen. Dies hängt von der Temperatur ab.

Siedepunkt

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit stellt die Temperatur dar, bei welcher der Dampfdruck gleich gross wie der umliegende Druck ist.

Der Siedepunkt hängt vom Druck ab. Wenn der Druck steigt, dann steigt der Siedepunkt ; dieser sinkt, wenn der Druck reduziert wird. Dies erlaubt die Destillation von wenig flüchtigen oder hitzeempfindlichen Substanzen.

Verdampfungswärme

Sobald eine reine Flüssigkeit ihren Siedepunkt erreicht, verdampft sie bei einer konstanten Temperatur. Während der Verdampfung muss der Flüssigkeit kontinuierlich Wärmeenergie zugeführt werden, um die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zu überwinden. Diese notwendige Energie wird als Verdampfungswärme bezeichnet.

Destillation von Flüssigkeiten bei atmosphärischen Druck

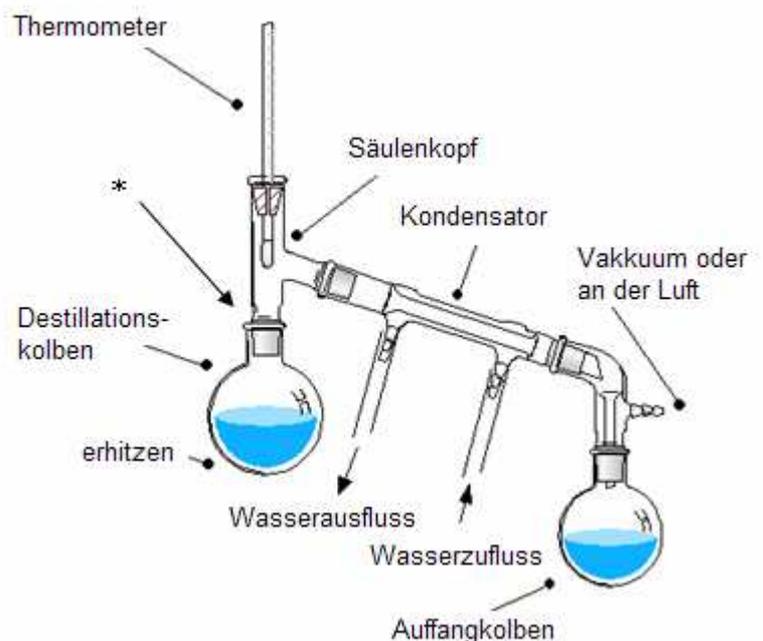
Sie wird zur Verdampfung, zur Reinigung von Lösungsmitteln oder zur Trennung von Gemischen bei Siedepunkten bis zu 150°C verwendet.

Destillation von Flüssigkeiten bei reduziertem Druck

Diese Art erlaubt es, Gemische bei hohen Siedepunkten oder bei Hitzeempfindlichkeit zu trennen.

Der Assistent wird Ihnen einen Aufbau in seinem Labor zeigen.

* eine Vigreuxsäule kann zwischen dem Destillationskolben und dem Säulenkopf für eine bessere Trennung eingesetzt werden



2.3.2 DIE SUBLIMATION

Man spricht von einer Sublimation, wenn ein Körper direkt von der festen in die gasförmige Phase, ohne flüssig zu werden, übergeht. Natürlich kann dieses Phänomen für die Zerlegung und die Reinigung von Substanzen und Elementen verwendet werden. Der **Versuch 8** zeigt dieses Beispiel auf.

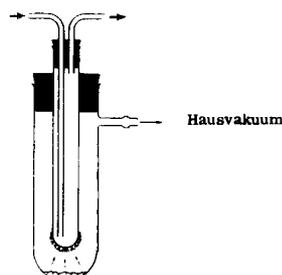
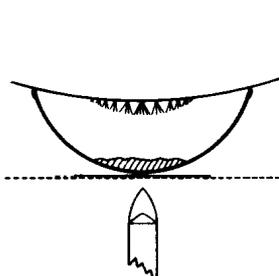
VERSUCH 8 Die Reinigung durch Sublimation

Experiment :

Eine unreine Probe von I_2 wird vom Assistenten mitgebracht. Diese muss durch Sublimation gereinigt werden. Man geht folgendermassen vor:

1. Porzellanbehälter, der von einem Uhrglas bedeckt wird, erhitzen
2. „Kühlfinger“ für die vakuumdichte Sublimation

.....



Kühlfinger

2.3.3 DAS TROCKNEN

Die chemischen Reaktionen werden oft in Lösungsmitteln (Wasser, Ether, usw.) bei tiefen Siedepunkten durchgeführt und die festen Endprodukte enthalten an der Oberfläche noch ein wenig Lösungsmittel. Wenn die festen Reaktionsprodukte sehr wenig flüchtig sind, dann kann man sie im Allgemeinen vom flüchtigen Lösungsmittel befreien, d.h. trocknen.

Das Trocknen wird durch folgende Faktoren beschleunigt :

- A) Durch Erhitzen, solange der Unterschied zwischen dem Siedepunkt der zu trocknenden Substanz (z.B. ein Salz) und demjenigen des Lösungsmittels (z.B. Wasser) gross ist.
- B) Durch Lagern an einem Ort, wo ein möglichst geringer Partialdruck des Lösungsmittels herrscht wie zum Beispiel im Exsikkator. Dieser enthält eine hygroskopische Substanz, die das Wasser absorbiert oder chemisch an sich bindet.

Reaktion des Trocknungsmittels	Dampfdruck des Wassers
$\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	25 Pa
H_2O ist auf dem Silikagel adsorbiert	0.25 Pa
$\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$	0.0025 Pa

Heutzutage verwendet man spezielles P_2O_5 (Sicapent®), das einen Indikator für Feuchtigkeit enthält.

Diese Methoden zum Trocknen sind im Allgemeinen sehr langsam. Der Exsikkator wird häufig als trockener Ort für die Aufbewahrung von hygroskopischen Substanzen (nehmen Luftfeuchtigkeit auf) verwendet.

- C) Durch mechanisches Vertreiben der Lösungsmitteldämpfe. Man lässt beispielsweise einen trockenen Gasfluss (z.B. Stickstoff) über die Substanz hinwegblasen oder man saugt die restlichen Dämpfe mit Hilfe einer Vakuumpumpe ab.

Beim Trocknen wird oft eine Kombination von mehreren Methoden eingesetzt:
Gasfluss + Steigerung der Temperatur; Trocknungsmittel + Vakuum

VERSUCH 9 Das Trocknen

Experiment :

Zwei markierte Uhrengläser werden auf einer Waage tariert. Danach gibt man in jedes Uhrenglas ein Stück angefeuchtetes Filterpapier, wiegt erneut ab und stellt eines offen in den Ofen hinein (Temperatur bei ca. 120°C) und das andere in den Exsikkator mit CaCl_2 als Trocknungsmittel. Nach ungefähr 2 Stunden werden die Uhrengläser zugedeckt und gewogen. Man wartet 30', bis das warme Uhrenglas auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Man berechnet ausgehend vom Gewichtsverlust, wieviel Prozent Wasser das Filterpapier durch die beiden Methoden verloren hat. Anstelle des Filterpapiers kann der Assistent eine unbekannte Substanz mitbringen, deren Feuchtigkeitsgehalt bestimmt werden muss.

3 ELEMENTE UND VERBINDUNGEN

Die beschränkte Anzahl von 103 Elementen, die nach unserem Wissen den Planeten zusammensetzen, steht im Kontrast mit der Fülle von natürlichen und synthetischen Produkten. Das zentrale Problem des Chemikers ist das Verständnis über die Eigenschaften der Verbindungen in Bezug auf diejenigen der grundlegenden Elemente. Mit Ausnahme der Edelgase sind bei normalen Bedingungen alle elementaren Substanzen aus Elementen zusammengesetzt. Dies bedeutet, dass die chemische Bindung zwischen gleichen Atomen der Bildung des Moleküls zugrunde liegt. Die physikalischen Eigenschaften wie die Flüchtigkeit und die elektrische Leitfähigkeit erlauben eine grobe Einteilung der elementaren Substanzen in drei Gruppen.

- **Die flüchtigen (volatilen) Stoffe:** tiefe Siede- und Schmelzpunkte ; keine elektrische Leitfähigkeit in kondensierter Phase
- **Die wenig flüchtigen Stoffe:** hohe Siede- und Schmelzpunkte ; keine elektrische Leitfähigkeit
- **Die metallischen Stoffe:** eine charakteristische elektrische Leitfähigkeit, die bei Erhöhung der Temperatur sinkt ; grosses Intervall zwischen Siede- und Schmelzpunkt

Wenn man die räumliche Struktur als Kriterium auswählt, erhält man folgende Einteilung:

- **Die flüchtigen Stoffe:** die Atome (6 Edelgase) oder kleine Moleküle wie H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , P_4 , S_8 .
- **Die wenig flüchtigen Stoffe:** endlose Strukturen, die in zwei Dimensionen (Graphit) oder in drei Dimensionen angeordnet sind (Diamant, Si, B).
- **Die metallischen Stoffe:** dreidimensionale Verbindungen mit gut beweglichen Elektronen. Fast 2/3 der elementaren Substanzen sind metallisch.

Die oben genannten Charakteristika können mit endlosen Verbindungen (Asbest, Zellulose), mit netzartigen zweidimensionalen Verbindungen (Graphit, Glimmer, Nickelchlorid) und mit dreidimensionalen Verbindungen (Quartz, Korund) erweitert werden. Allerdings muss eine besondere Gruppe, die der Salze, noch vorgestellt werden.

- **Die salzartigen Stoffe:** feste, kristalline Körper, die transparent und als Feststoff nicht leitend sind. Sie besitzen eine charakteristische Löslichkeit in Wasser. Man kann eine elektrolytische Leitfähigkeit bei Lösungen und Schmelzen beobachten. Die Ionen, die sich in Lösung manifestieren, stellen die strukturelle Einheit dar.

Später werden wir uns für einige elementare Verbindungen und Substanzen interessieren. Um in der systematischen Reise durch die Welt der Verbindungen fortzuschreiten, müssen wir vor allem die binären Verbindungen des Wasserstoffs (Konzept der Hydride), des Sauerstoffs und des Schwefels (Oxide und Sulfide = Chalkogenide) und der Halogene (Halogenide) kennen lernen.

Viele der binären Verbindungen spielen im Labor und in der chemischen Produktion eine wichtige Rolle.

3.1 DIE ELEMENTAREN SUBSTANZEN

19 der 100 heute bekannten Elemente sind volatil. Die Edelgase sind die einzigen stabilen Elemente in der atomaren Form. Unter den anderen flüchtigen Substanzen trifft man auf diatomare Moleküle: H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂ oder grosse Moleküle: P₄, S₈. Mehr als 2/3 aller Substanzen sind metallisch. Sie sind durch endlose und zwischen den Atomen delokalisierte Bindungen (= bewegliche Elektronen) charakterisiert. Der Kohlenstoff und das Silizium bilden zwei- und dreidimensionale, nicht-metallische Strukturen (Graphit und Diamant). B, Ge, Se, Te, As und Sb sind Übergangselemente, die zwischen den beiden letzten Gruppen situiert sind, mit steigenden Eigenschaften in der oben erwähnten Reihe. **Die elementaren Substanzen enthalten keine Salze.**

3.1.1 DIE GASFÖRMIGEN ELEMENTE

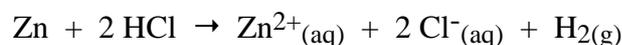
Wir werden Wasserstoff als Beispiel eines gasförmigen Elements herstellen.

VERSUCH 10 Die Bildung von Wasserstoff

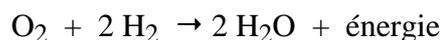
Experiment :

In einem einfachen, aber leider nicht industriell nutzbaren Versuch wird Wasserstoff, ein Energiespeicher der Zukunft, gebildet.

In einem kleinen runden Kolben werden 1g Zink (Körner) gegeben. Die Zugabe von 5 ml HCl 2 M verursacht ein gut sichtbares Entweichen von Wasserstoff. Es handelt sich um eine Redoxreaktion:



Der Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff bei Kontakt einer Flamme explosiv, wobei Wasser als Reaktionsprodukt auftritt:



3.1.2 DIE FESTEN ELEMENTE

Die festen Elemente sind anhand ihrer steigenden elektrischen Leitfähigkeit in Isolator, Halbleiter und Leiter (metallische Stoffe) eingeteilt.

Die Isolatoren sind Elemente, die molekulare Gitter bilden, z.B. Edelgase im Festzustand, feste Halogene, der Phosphor und der Schwefel. Der Metallcharakter nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts ab. Na->Al sind Metalle, das Si ein Halbleiter und S->Cl Isolatoren. Innerhalb einer Gruppe nimmt der Metallcharakter nach unten zu. Allerdings existieren C, P und Se als Isolator und Halbleiter (Diamant-Graphit, weisser P-schwarzer P, roter Se-grauer Se).

VERSUCH 11 Die Formen des Schwefels

Man lässt ca. 2g elementarer Schwefel (Schmelzpunkt: 113°C; Siedepunkt: 445°C) in einem Reagenzglas schmelzen. Man beobachtet alle Formveränderungen, die während dem Erhitzen stattfinden (flüssig und gelb, sehr zähflüssig und rot). Die zähflüssige und heisse Schmelze wird langsam in kaltes Wasser gegossen. Dadurch bildet sich der γ Schwefel, ein gummiartiges Produkt

Der γ Schwefel stellt eine besondere Form des Schwefels dar. Die S_8 Einheiten des kristallinen Schwefels in der flüssigen Schmelze brechen bei 160°C und verbinden sich danach in langen Ketten. Die fadenförmigen, chaotisch angeordneten Moleküle sind für die gummiartige Konsistenz verantwortlich. Bei Zimmertemperatur formieren sich die S_8 Ringe langsam wieder und der Schwefel wird erneut pulvrig.

3.2 DIE VERBINDUNGEN

Obwohl der grossen Anzahl anorganischer Verbindungen werden wir im folgenden Abschnitt nur einige typische Vertreter untersuchen.

3.2.1 DIE BINÄREN HYDRIDE

Die typischen Verbindungen der Nichtmetalle, die Wasserstoff enthalten, sind flüchtige Substanzen: HF, HCl, HBr, HI, H_2O , H_2Se , H_2Te , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , CH_4 , SiH_4 , GeH_4 oder B_2H_6 . Der Wasserstoff ist hier der positiv geladene Partner.

Im Gegensatz bilden die elektropositiven Metalle (Alkali, Erdalkali) salzartige Hydride: LiH, CaH_2 . Es existieren zudem metallische Hydride wie PbH_2 , UH_3 und Hydride wie AlH_3 . Der Wasserstoff ist hier der negativ geladene Partner.

VERSUCH 12 Die Bildung von Ammoniak

Man gibt eine Spatelspitze Ammoniumchlorid NH_4Cl und eine feste NaOH-Tablette in ein Reagenzglas. Man lässt einige Tropfen Wasser in das Reagenzglas fallen und man kann sofort den gebildeten Ammoniak an seinen Geruch feststellen. Man kann die basischen Eigenschaften dieses Hydrids aufzeigen, indem man ein Indikatorpapier in die Dämpfe hält. Man verwendet diese Reaktion zur Erkennung des Ammoniumions. Man erhält vom Assistenten ein Salzgemisch, bei dem man die mögliche Präsenz von NH_4^+ feststellen muss.

VERSUCH 13 Reaktion eines salzartigen Hydrids (CaH_2) mit Wasser

Man gibt eine Spatelspitze Calciumhydrid (ca. 200 mg) in ein Reagenzglas. Man lässt einige Tropfen Wasser auf das CaH_2 fallen. Eine starke Reaktion findet statt, bei der gasförmiger Wasserstoff und weisses, gelatineartiges Calciumhydroxid entstehen.

Wenn das CaH_2 ein wenig alt ist, dann müssen eventuell einige Tropfen konzentrierter HCl hinzugefügt werden, damit die Reaktion startet.

Frage: welche Rolle spielt das HCl ?

3.2.2 DIE BINÄREN HALOGENIDE

Die Halogenide der Nichtmetalle sind volatil: S_2Cl_2 , NCl_3 , PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, CCl_4 , $SiCl_4$, BCl_3 . Metallchloride können auch volatil sein wie $SnCl_4$, $TiCl_4$, VCl_4 wenn die Stoechiometrie mehr als 3 Halogenatome pro Metallatom aufweist.

Die Halogenide der Alkali- und Erdalkalimetalle weisen ein typisches Ionengitter (Salze) auf: $LiCl$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$. Sie besitzen einen sehr hohen Siedepunkt (ca. 2000 °C). Die Halogenide der Übergangsmetalle sind ebenfalls Salze, jedoch ist die Bindung Halogen-Metall im Allgemeinen nicht rein ionisch, sondern besitzt ein wenig einen kovalenten Charakter. Meistens bilden sie Schichten (netzartige Struktur) und haben einen etwas tieferen Siedepunkt (ca. 1000 °C): $FeCl_3$, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $CuCl_2$. Die Fluoride ähneln mehr den Oxiden als den anderen Halogenidverbindungen.

VERSUCH 14 Die Eigenschaften der Nichtmetallhalogenide

Sie bekommen vom Assistenten die chemische Formel von 3 Nichtmetallhalogeniden und müssen die entsprechenden Siede- und Schmelzpunkte im "Handbook of Chemistry and Physics" nachschlagen.

3.2.3 DIE BINÄREN OXIDE

Die Halogen-, Chalkogen-, Stickstoffoxide und das CO_2 sind sehr flüchtig. P_4O_{10} und As_4O_6 sind wenig volatil. Die Oxide der anderen Elemente sind praktisch nicht flüchtig und sind kristalline Substanzen mit typisch kovalenten Bindungen: SiO_2 , Al_2O_3 , BeO , und auch salzartige Verbindungen wie Alkali- und Erdalkalioxide. Die Oxide der restlichen Metalle sind Übergangsarten, die zwischen salzartige und diamantartige Verbindungen liegen wie Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 .

Es gibt Metalloxide, die wenig volatil wie Mn_2O_7 , OsO_4 sind, wo das Kation eine solch hohe Ladung trägt, dass sie sowohl die Koordinationsanforderungen bei der Bindung des Sauerstoffliganden befriedigt als auch dessen Ladung kompensiert. Viele Nichtmetalloxide sind Anhydride von Brönsted-Säuren (CO_2 , N_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 usw.).

3.2.4 DIE BINÄREN SULFIDE

Neben den bereits behandelten Schwefelhalogenide und -oxide existieren auch flüchtige Substanzen wie CS_2 , P_4N_4 und B_2S_3 . Hingegen sind die Metallsulfide alle sehr wenig volatil. Gewisse Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetalle sind wasserlösliche Salze: Na_2S , CaS . Alle Schwermetallsulfide bilden netzartige, endlose Bindungen. Sie sind Halbleiter und besitzen zum Teil einen metallischen Aspekt. Beispiele: der Pyrit, der Bleiglanz. SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 bilden Schichten zu einem Gitter und auch schuppenartige Kristalle.

Theorie : Reaktionswärme

Die Energieumwandlungen, die bei chemischen Reaktionen stattfinden, können mehrere Formen annehmen: Wärme, mechanische Arbeit, elektrische Arbeit, Strahlung.

Standardzustand

Der *Standardzustand* ist der Zustand der reinen, nicht gemischten Körper im physikalisch stabilsten Zustand (für die Feststoffe ihre stabilste kristalline Form) bei einem Druck von 1 Atmosphäre ($1.013 \cdot 10^5$ Pascal) und einer bestimmten Temperatur, meistens 298 K.

Standardbildungsenthalpie

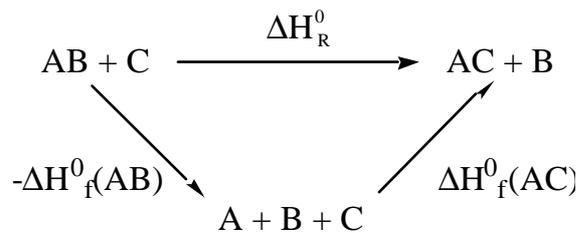
Die Standardbildungsenthalpie eines *zusammengesetzten Körpers* ist die Reaktionsenthalpie, wodurch ein mol des Körpers im Standardzustand entsteht (aus ausschliesslich einfachen Körpern). Folgendes Symbol wird verwendet ΔH_f^0 .

Per Definition beträgt die Bildungsenthalpie der *einfachen Körper* im Standardzustand bei 298 K *null*. Diese Definition legt einen Ursprung für alle Standardreaktionsenthalpien fest.

Bestimmung der Reaktionswärme mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien

Es besteht immer die Möglichkeit, eine Reaktion (im Kopf) in zwei Etappen zu zerlegen: man kann sich zuerst die Zerlegung der zusammengesetzten Körper der Ausgangsstoffe in einfache Körper und dann die Bildung der zusammengesetzten Körper der Produkte aus den einfachen Körpern der ersten Etappe vorstellen.

So könnte die Reaktion $AB + C \rightarrow AC + B$ (wobei AB und AC zusammengesetzte Körper und A, B, C einfache Körper sind) in 2 Etappen durchgeführt werden: $AB + C \rightarrow A + B + C \rightarrow AC + B$. Seine Enthalpie wäre demnach die algebraische Summe der Enthalpien der 2 Etappen (Satz von Hess). Die erste ist das Gegenteil der Bildung von AB; seine Enthalpie beträgt also $-\Delta H_f^0(AB)$. Die zweite steht für die Bildung von AC mit der Enthalpie $\Delta H_f^0(AC)$.



$$\Rightarrow \Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(AC) - \Delta H_f^0(AB).$$

Dieses Ergebnis kann für jede beliebige Reaktion folgendermassen verallgemeinert werden:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum v_j \Delta H_f^0(\text{Reaktanden})$$

v_i und v_j stellen die stoechiometrischen Koeffizienten der Produkte und der Reaktanden dar. Nur die zusammengesetzten Produkte werden miteinbezogen. Die einfachen Körper, Reaktanden oder Produkte, werden „ignoriert“ (solange sie sich in ihrem physikalisch stabilsten Zustand befinden), da ihre Standardbildungsenthalpie null ist.

Übung: Berechnen Sie folgende Reaktionsenthalpie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$.

$$3\Delta H_f^0(\text{CO}_2) - [\Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^0(\text{CO})] = 3(-393.5) - (-824) - 3(-110.5) = -25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Satz von Hess

Die durch eine Reaktion erzeugte oder absorbierte Wärme ist nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig und nicht vom Weg (zum Beispiel die Anzahl und die Natur der Etappen), wenn die Reaktion bei einem konstanten Druck oder bei einem konstanten Volumen durchgeführt wird.

VERSUCH 15 Die Bildung von Metallsulfiden

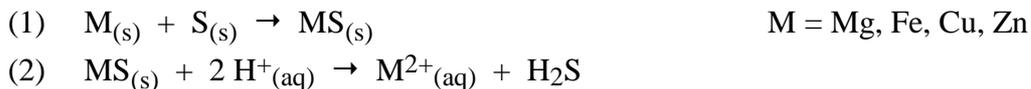
Experiment :

Man wiegt in 4 verschiedenen Reagenzgläsern folgende Mengen fein pulverisierter Metalle:

- a) 0.2 g Magnesium
- b) 0.5 g Eisen
- c) 0.5 g Kupfer
- d) 0.5 g Zink

Man vermischt vorsichtig jeweils ein mol Metall mit einem mol Schwefel. Man senkt das Glas der Kapelle, um in Sicherheit zu arbeiten. Danach erhitzt man das Reagenzglas mit einem Bunsenbrenner, bis die Reaktion startet. Die Öffnung des Reagenzglases wird gegen die hintere Wand der Kapelle gerichtet. Wenn die Reaktion startet, muss man sofort die Flamme vom Reagenzglas fernhalten. Man muss besonders vorsichtig mit Mg und Zn umgehen. Abkühlen lassen. Man giesst jetzt 1 ml Wasser auf die reaktiven Gemische (a, b und d) und fügt tropfenweise HCl im Verhältnis 1:1 hinzu. Man merkt den austretenden Geruch und hält vor die Öffnung des Reagenzglases ein Stück Papier, das in Bleiacetat getränkt wurde (Schwärzung aufgrund der Bildung von PbS). Die Probe c) wird mit 1 ml konz. HCl komplettiert, da man das Kupfersulfid nicht mit verdünnter HCl auflösen kann.

Reaktionen:



Frage: Suchen Sie die Enthalpie der Reaktion (1) für die vier Metalle Mg, Fe, Cu, und Zn im "Handbook" (Suchen Sie unter Bildungswärme ΔH_f^0).

3.2.5 ANDERE BINÄRE VERBINDUNGEN

Die binären Verbindungen, die ausgehend von Übergangsmetallen oder von Metallen vom

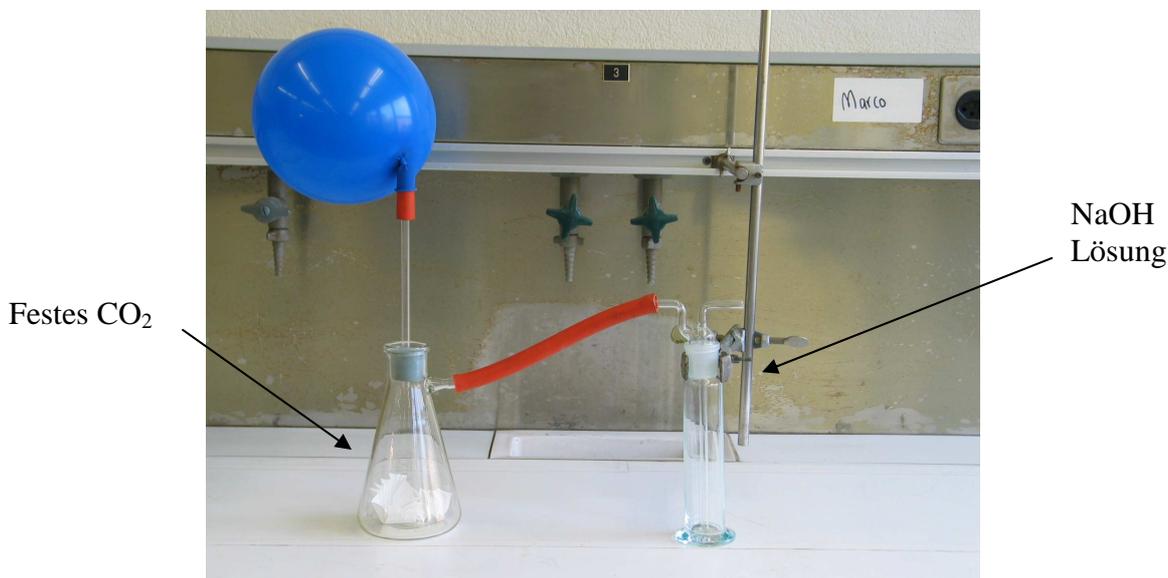
Typ B (reagieren mit den Elementen der Gruppen IV und VI) gebildet sind, sind meistens kristalline Verbindungen. Neben den bereits erwähnten Oxiden und Sulfiden gibt es als binäre Verbindungen auch die Carbide (z.B. WC), die Silizide (z.B. U_3Si , USi und USi_2), die Azide (z.B. TaN), die Phosphoride (z.B. GaP), die Selenide (z.B. $CdSe$) und die Telluride (z.B. $MnTe$). Solche Verbindungen sind oft nicht stoechiometrisch (z.B. $Cu_{2-x}Se$, $0.15 < x < 0.2$). Die binären Verbindungen, die sich zwischen den Metallen und den schweren Elementen der Gruppen IV und V situieren, schwanken zwischen definierte Verbindungen und Legierungen.

3.2.6 DIE GRÖßEREN VERBINDUNGEN

Es existieren keine kleineren Verbindungen als die elementaren Substanzen (Mg, N_2 , etc...) und es gibt wenige binäre Verbindungen ($NaCl$, WC , usw.). Die Mehrheit der Verbindungen ist grösser als die Ordnung 2. Diese Verbindungen entstehen oft aus Umwandlung von sauren oder basischen Substanzen, die miteinander reagieren können.

VERSUCH 16 Die Bildung von Natriumcarbonat (Soda)

Das gasförmige CO_2 wird mit der folgenden Apparatur erzeugt: festes CO_2 wird in einer grossen Saugflasche gelegt, das mit einem Gummistopfen verschlossen ist. Dieser wird von einem Glasrohr durchquert und ist so mit dem Ballon verbunden. Der Ballon ist notwendig, um einen zu grossen Überdruck bei der Verdampfung von CO_2 in der Apparatur zu verhindern.



Der Fluss von Kohlendioxid wird in einer Gaswaschflasche geführt, die eine wässrige NaOH Lösung enthält (20 Pastillen in 25ml Wasser). Wir erhalten dadurch einen kristallinen Niederschlag, Natriumhydrogencarbonat.



Man filtriert das Salz und wäscht es mit Alkohol. Die Hälfte des Produkts wird in einem

Porzellanschmelztiegel mit einer Flamme erhitzt. So wird Natriumcarbonat gebildet.



Dieses Produkt kann als Additionsprodukt von Natriumoxid mit Kohlendioxid gesehen werden, $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2$. Allerdings enthält das Salz Natrium- und Carbonationen als strukturelle Elemente.

Die Atomtheorie basiert aus historischer Sicht auf die experimentellen Ergebnisse der Zusammensetzung der reinen Substanzen. Eine grosse Zahl von Substanzen hat eine konstante elementare Zusammensetzung. Sie werden als Dalton'sche Verbindungen bezeichnet (J. Dalton, 1766-1844, Hypothese zum Atom 1805, Begründer der Atomtheorie), im Gegensatz zu einer Klasse von festen Substanzen, bei denen es bestimmte Zusammensetzungsbereiche gibt. Diese werden Berthelot'sche Substanzen (C.L. Berthelot, 1748-1822; Naturwissenschaftler, der Napoleon nach Italien und Ägypten begleitet hat) genannt. Berthelot widersetzte sich der Aussage, dass alle reinen Substanzen eine exakte Zusammensetzung haben. Eine gewisse Anzahl von Metalloxiden und -sulfiden gehören zur Klasse der Berthelot'schen Verbindungen. Für die salzartigen Alkali- und Erdalkalihalogenide und die salzartigen Chalkogene ist es nicht der Fall.

Nehmen wir als Beispiel für eine Berthelot'sche Verbindung das Eisenerz FeO_x , wo $1,33 < x < 1,5$; kommt so in der Natur vor und dessen Zusammensetzung zwischen deren des Magnetits (= Fe_2O_3) und des Hämatits (= Fe_3O_4) liegt.

4 REDOXVORGANG UND KOORDINATIONSWECHSEL

Wenn wir die Reaktanden und Produkte einer chemischen Reaktion kennen und die Reaktionsgleichung aufstellen, dann können wir uns folgende Fragen stellen:

- a) Wie gross ist der Umfang der Reaktion bei solchen Bedingungen? Wenn beim Halt der Reaktion wahrnehmbare Mengen der Reaktanden übrig bleiben, dann sagt man, dass die Reaktion nicht vollständig aber im Gleichgewicht ist.
- b) Was ist die Geschwindigkeit der Reaktion? Man kann sie entweder durch die Bestimmung der Abnahme eines Reaktanden oder durch das Auftreten eines Produkts pro Zeiteinheit messen. In diesem Kontext interessieren wir uns vor allem für die Veränderungen im „mikroskopischen Bereich“ während der Umwandlung der Reaktanden in Produkte.

Die Thermodynamik und die Kinetik behandeln die Fragestellungen aus a) und b), deren Beziehung wir näher untersuchen wollen.

Bevor wir diese zwei grundlegenden Fragen in Angriff nehmen, muss sich der Chemiker Gedanken über die Zustands- und Bindungsänderungen der beteiligten Atome machen. Man kann alle chemischen Reaktionen unter folgenden Gesichtspunkten betrachten, unabhängig von der Energie, der Kinetik und der Mechanismen.

1. Änderung der Oxidationszahl.
2. Änderung der Koordinationszustände.
 - 2.1 Änderung der Koordinationszahl
 - 2.2 Ligandenaustausch mit einer konstant bleibenden Koordinationszahl (Bildung dann Zerstörung des Komplexes).
 - 2.3 Fällung und Auflösen

Die Protonentransferreaktionen sind ebenfalls mit einer Änderung der Koordinationsbedingungen verbunden. Indessen werden diese Reaktionen praktisch nie unter diesem Blickwinkel betrachtet.

Im Allgemeinen kann man die Koordinationszahl als wohl definiert ansehen, während die Oxidationszahl formabhängig ist. Diese Zahl ist sehr wichtig vor allem für die Metallverbindungen, da sie uns den Zustand der Atome in den Verbindungen angibt. Bei den binären Salzen der Alkali- und Erdalkalihalogenide und -oxide ist es einfach die Oxidationszahl zu bestimmen. Bei deren Auflösung in Wasser setzen sie M^+ , M^{2+} , X^- bzw. O^{2-} Ionen, die OH^- als protonierte Form ergeben, frei. Es müssen Regeln für die Zuordnung der Oxidationszahlen (in römischen Zahlen ausgedrückt) festgelegt werden, was die nicht-salzartigen Verbindungen und die mehratomigen Ionen betreffen.

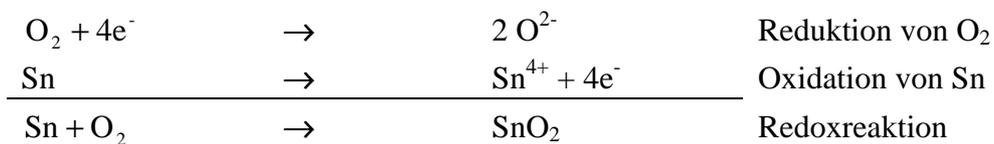
Elemente	Oxidationszahl	Bemerkungen
Alle Elemente	0	Ohne Ausnahmen
Li,Na,K,Rb,Cs	+I	Ohne Ausnahmen
Be,Mg,Ca,Sr,Ba	+II	Ohne Ausnahmen
F	-I	Ohne Ausnahmen
Cl,Br,I	-I	Ausser für halogenierte Oxide und Interhalogene
O	-II	Ausser für OF ₂ , O ₂ F ₂ , Peroxide, Superoxide und Ozonide
H	+I	Wenn eine Deprotonation möglich ist (Metallhydride H =-I).

4.1 DIE REDOXREAKTIONEN

Theorie

Im Allgemeinen betrachtet man heute die Aufnahme von Elektronen als Reduktion und die Abgabe von Elektronen als Oxidation. Eine Oxidation ist immer von einer Reduktion begleitet und die Gesamtheit der Elektronentransferreaktionen wird Redoxreaktion genannt.

Beispiel:



Die Elektronentransferreaktion ist in diesem Beispiel mit einer Änderung der Koordinationsbedingungen verbunden. Das metallische Zinn besitzt im festen Zustand 6 benachbarte Zinnatome, während die Koordinationszahl des Sauerstoffs im elementaren Zusatnd 1 ist. Jedes Sn ist von 6 O-Atomen und jedes O von 3 Sn-Atomen im SnO₂ umgeben.

Obwohl die Mehrheit der Redoxreaktionen von einer Änderung der Koordinationsbedingungen begleitet wird, ist das Gegenteil dieser Aussage nicht immer wahr. Dies bedeutet, dass oft der Koordinationszustand geändert wird, ohne dass sich der Oxidationszustand ändert. In der Folge werden die Redoxvorgänge von Reaktionen illustriert, wo die Änderung des Oxidationszustandes das wesentliche Merkmal darstellt.

Unter den Elementen, den Halogeniden und den Chalkogenen gibt es typische Oxidationsmittel, während die Metalle typische Reduktionsmittel sind.

1. Oxidations- und Reduktionsmittel, Redoxpaar

Einige Definitionen

Die Oxidation und die Reduktion (erste Formulierung) :

Eine **Oxidation** ist ein **Elektronenverlust**.

Eine **Reduktion** ist ein **Elektronengewinn**.

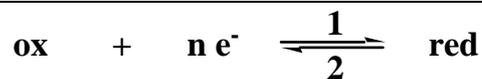
Die Oxidations- und die Reduktionsmittel :

Ein **Oxidationsmittel** ist ein Reaktand, das eine Oxidation bewirken kann. Es ist also eine Spezies (Atom, Ion oder Molekül), die **von einer anderen Spezies ein oder mehrere Elektronen aufnehmen kann**.

Ein **Reduktionsmittel** ist ein Reaktand, das eine Reduktion bewirken kann. Es ist also eine Spezies (Atom, Ion oder Molekül), die **an eine andere Spezies ein oder mehrere Elektronen abgeben kann**.

Diese Elektronenverluste und –gewinne können auch als Umkehrreaktionen stattfinden.

Zu jedem Oxidationsmittel gehört ein Reduktionsmittel und umgekehrt. Sie formen zusammen ein „**Redoxpaar**“. Allgemein kann man ein Redoxpaar folgendermassen darstellen:



“ox” bezeichnet das Oxidations-, “red” das Reduktionsmittel und n die Anzahl Elektronen (e^-), die vom Oxidationsmittel aufgenommen (Richtung 1) oder vom Reduktionsmittel abgegeben werden (Richtung 2).

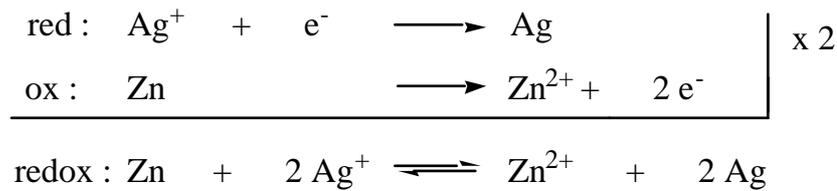
2. Redoxreaktion

Basierend auf die oberen Definitionen besteht eine Reaktion zwischen Oxidations- und Reduktionsmittel aus einem Elektronenaustausch vom Reduktions- zum Oxidationsmittel.

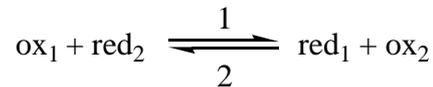
Beispiel :



Diese Reaktion kann auf dem Papier in zwei Halbreaktionen, die Reduktion des Silbers und die Oxidation des Zinks, zerlegt werden :



Allgemeiner kann das Gleichgewicht zwischen den vier Spezies, die die zwei Redoxpaare (1) und (2) bilden, folgendermassen dargestellt werden :



Das Oxidationsmittel erfährt eine Reduktion und das Reduktionsmittel eine Oxidation.

Eine solche Reaktion ist immer reversibel, aber sie entwickelt sich bevorzugt in die Richtung, bei der die stärksten Oxidations- und Reduktionsmittel in die schwächsten umgewandelt werden.

Im vorigen Beispiel ist das Paar Ag^+/Ag stärker oxidierend als das Paar $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \Rightarrow$ das stärkere Oxidationsmittel ist Ag^+ und das stärkste Reduktionsmittel Zn.

Es existieren also weder „Oxidations-“ noch „Reduktionsreaktionen“, sondern nur Redoxreaktionen.

Während diesen Reaktionen geschehen notwendigerweise und gleichzeitig eine Oxidation und eine Reduktion.

3. Die Oxidationszahl (Abkürzung: OZ)

Ein Element kann sich in diversen „Oxidationszuständen“ (oder Reduktionszuständen) befinden. Bei jedem dieser Zustände erteilt man dem Element eine Oxidationszahl (oder Oxidationsgrad). Dies ist eine ganzzahlige, positive oder negative Ziffer, die die Wichtigkeit des Elektronenverlusts oder –gewinns eines Elements in Bezug auf das neutrale Atom anzeigt. Man gibt sie in römischen Ziffern an.

Bestimmung der Oxidationszahl

- Isoliertes, neutrales Atom : per Definition ist ihre OZ gleich null
- Einfache Ionen : ihre OZ ist gleich dem algebraischen Wert ihrer Ladung
- Moleküle und komplexe Ionen : die OZ jedes Elements entspricht der Ladung, die es tragen würde (durch Vergleich mit der äusseren Schicht des neutralen Atoms), wenn man die Bindungselektronen nach folgenden Regeln zuordnen würde :
 - Zwischen zwei Atomen des selben Elements, ordnet man jedem eines der beiden Bindungselektronen des Elektronenpaares (oder der Paare) zu.
 - Zwischen zwei verschiedenen Atomen, ordnet man die Bindungselektronen dem elektronegativeren zu.

Verwendung der Oxidationszahlen

a) Charakterisierung der Redoxreaktionen

Die Berechnung der OZ vor und nach der Reaktion der beteiligten Elemente ermöglicht es, eine allgemeinere Definition von Oxidation und Reduktion als die erste Formulierung anzugeben:

Jede Erhöhung (des algebraischen Werts) der OZ ist eine Oxidation.

Jede Senkung (des algebraischen Werts) der OZ ist eine Reduktion.

In einer Redoxreaktion kann das selbe Element gleichzeitig als Oxidations- und als Reduktionsmittel auftreten : ein Teil dieses Elements oxidiert den anderen und wird von ihm reduziert. Eine solche „Auto-Redoxreaktion“ bezeichnet man als **Dismutation**.

Beispiel:



Der Kohlenstoff, zuerst ganz mit der OZ +II, wird zum Teil zur OZ +IV (CO₂) oxidiert und zum Teil zur OZ 0 (C) reduziert.

b) Ausgleichen der Bilanzgleichung einer Redoxreaktion

Die Berücksichtigung der Variationen der OZ ermöglicht das Ausgleichen der Bilanz einer oft komplizierten Redoxreaktion, ohne dass eine Hypothese zum Mechanismus der Elektronentransfers angestellt werden muss. Dieser Vorgang basiert auf die Erhaltung der Summe der Oxidationszahlen.

c) Klassifikation der Verbindungen eines Elements

Gewisse Elemente, vor allem die Übergangsmetalle, bilden eine grosse Anzahl Verbindungen, bei denen sie verschiedene Oxidationszahlen besitzen. Das Mangan beispielsweise kann einen Oxidationsgrad von 0 (reines Metall), 2, 3, 4, 6 und 7 erreichen. Es ist üblich, diese Verbindungen nach dem Oxidationsgrad des Metalls zu ordnen. Dies ist ein häufig gebrauchtes Kriterium zur Organisation in der Chemie, besonders in der anorganischen Chemie.

4.1.1 BEISPIELE VON REDOXREAKTIONEN

Übung: Geben Sie für alle früher behandelten Reaktionen an, ob es sich um Redoxreaktionen und/oder um Reaktionen mit Koordinationsänderung handelt.

Beispiel:

Reaktion:	Redox	Koord.änderung
$\text{Sn} + 2 \text{Br}_2 \longrightarrow \text{SnBr}_4$	Ja	Ja

VERSUCH 17 Die Oxidationszahlen des Chlors

Einleitung :

Alle Oxidationszustände von -I zu + VII (ausser Oxidationszahl +II) sind für das Chlor bekannt. Im folgenden Versuch stellen wir Verbindungen her, in denen das Chlor mit den Oxidationszahlen -I, 0, +IV, +V, +VII vorkommen und dies durch Redoxreaktionen und Dismutation. Es gibt ebenfalls eine Änderung der Koordinationszahl für all diese Reaktionen.

Experiment :

Alle Manipulationen müssen in der Kapelle durchgeführt werden.

In einem Reagenzglas, das in schiefer Position unter der Kapelle befestigt und in Richtung Ventilation gedreht wurde, schüttet man ca. 0,5 ml konz. H_2SO_4 auf 0,15 g Natriumchlorat (NaClO_3 nicht zu verwechseln mit Natriumperchlorat NaClO_4). Das Salz wird durch die Schwefelsäure zu HClO_3 umgewandelt, das eine Dismutation zu dunkel-gelbem Chlordioxid und zu Natriumperchlorat durchführt. Beim Erhitzen zerlegt sich das ClO_2 explosiv in Chlor und Sauerstoff. Der Bunsenbrenner wird mit kleiner Flamme unter das Reagenzglas geschoben und die Detonation beobachtet.

Der Assistent gibt Ihnen ein Salzgemisch, das Sie auf die Präsenz von Chloraten mittels Detonation testen werden.

4.2 ÄNDERUNG IN DER KOORDINATIONSSPHÄRE

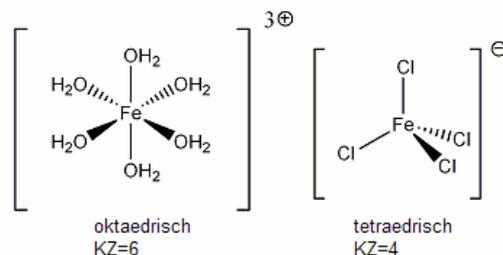
4.2.1 ÄNDERUNG DER KOORDINATIONSZAHL

Die Koordinationszahl (CN oder KZ) wechselt in vielen Fällen gleichzeitig mit der Oxidationszahl, z.B. :



Spezies	Ox.zustand	Geometrie	Umgeben von	KZ
ClO^{3-}	+5	Trigonal	3 O^{2-}	3
ClO^{4-}	+7	Tetraedrisch	4 O^{2-}	4
KCl	-1	Oktaedrisch	6 K^+	6

Ein Ligandenaustausch kann auch mit einer Änderung der Koordinationszahl verbunden sein, z.B.:



4.2.2 LIGANDENAUSTAUSCH MIT KONSTANTER KOORDINATIONSZAHL

Durch den Austausch von Liganden kann man die Koordinationssphäre ändern, während aber die Koordinationszahl konstant bleibt. Solche Reaktionen sind sehr wichtig, unter anderem in der Chemie der Metallkomplexe, und werden in Kapitel 8 (Bildung von Metallkomplexen) näher betrachtet. Der nächste Versuch zeigt einen Ligandenaustausch ohne Änderung der Koordinationszahl.

VERSUCH 18 Ligandenaustausch für das Cu^{2+}

Das wässrige, tetraedrische Ion des Cu(II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, bildet sich beim Auflösen des braunen Kupfer(II)chlorids, CuCl_2 , im Wasser. Man nennt es das wässrige Kupferion und schreibt einfach Cu^{2+} .

Experiment :

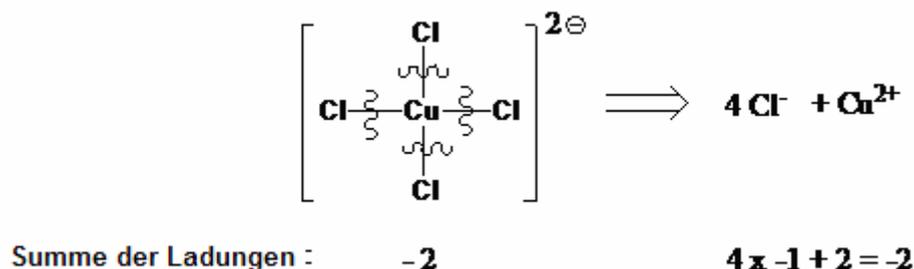
Ungefähr 0.2 g CuCl_2 in 10 ml Wasser auflösen. Diese Lösung auf zwei Reagenzgläser aufteilen. Im ersten werden einige Tropfen konzentriertes Ammoniak hinzugegeben. Es bildet sich das dunkel-blaue Tetraamine(II)ion, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Notieren Sie den Farbwechsel. Man fügt konzentrierte Salzsäure zur anderen Lösung hinzu. Es bildet sich das gelbe Tetrachlorocuprat(II)ion, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Notieren Sie den Farbwechsel.

Die folgende Tabelle zeigt die Änderungen der Oxidations- und Koordinationszustände der Kupferverbindungen:

Oxidationszahl	Änderung der Koordination
0	Cu
+I	Cu_2O CuX (X = Cl, Br, I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{CuCl}_2]^-$
+II	CuO CuCl_2 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Durch das Brechen der Bindungen der Moleküle mit gleicher Oxidationszahl, erhält man ein Ion Cu, das seine Oxidationszahl als Ladung trägt. Die Oxidationszahl (OZ) entspricht der durch Zerlegung erhaltenen Ladung und die Kupferverbindungen sind nach ihrer OZ geordnet.

Beispiel :



Andere Unterschiede treten innerhalb einer Klasse auf. In der Tat ist die Farbe der Komplexe für eine gleiche Oxidationszahl nicht identisch (siehe Kapitel 8).

4.2.3 FÄLLUNGS- UND AUFLÖSUNGSREAKTIONEN

Diese Reaktionen werden in Kapitel 10 im Detail behandelt und die chemischen Aspekte der Koordination werden vor allem in den Versuchen 53-55 besprochen.

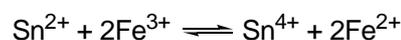
5 REDOXVORGÄNGE

Wenn man die Stoechiometrie berücksichtigt, dann entsprechen die Redoxvorgänge dem Elektronentransfer zwischen Teilchen, deren Ladung gleich mit der Oxidationszahl (OZ) ist. Dieses Merkmal sagt nichts über den Mechanismus der Reaktion aus, da im Allgemeinen die Änderung der Oxidationszahl eine Änderung in der Koordination nach sich zieht. Wenn man z.B. das Cu(I) des $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ zum $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ oxidiert, dann wechselt der gestreckte Diaminkomplex von Cu(I) zum quadratisch-planaren Kupfer(II)tetraamin. Dies bedeutet, dass die Änderung der Oxidationszahl eine Änderung des Indizes und der räumlichen Struktur mit sich bringt. Die Stereochemie des Cr(II) ähnelt der des Cu(II), während die des Cr(III) ($3d^3$) der des Co(III) ($3d^6$) ähnelt. Das Cr(III) besitzt eine oktaedrische Umgebung, wenn die räumlichen Bedingungen der Liganden dies erlauben. Die $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen sind beide oktaedrisch angeordnet.

Für die Metalle mit der Konfiguration d^q ($1 < q < 9$) und $nd^{10} (n+1) s^2$ und für die Nichtmetalle kann man charakteristische Kolonnen ihrer Oxidationszahlen aufstellen, die durch die Ordnungszahlen gerechtfertigt werden. Für die Alkali-, Erdalkalimetalle und die Elemente Al, Sc, Y, La findet man neben der Oxidationszahl 0 nur die OZ +I, +II, +III. Die häufigste, aber nicht einzige OZ der Lanthanide ist allgemein +III, während die Sache für die Aktinide komplizierter wird.

1. Allgemeines

Die Redoxreaktionen rufen einen *Elektronentransfer* hervor. Zum Beispiel in folgender Reaktion:



Elektronen werden vom Sn(II) zum Fe(III) transferiert.

- Das Sn(II) ist das Reduktionsmittel ; es wird also oxidiert.

Eine chemische Substanz wird *oxidiert*, wenn sie *Elektronen verliert*.

- Das Fe(III) ist das Oxidationsmittel ; es wird also reduziert.

Eine chemische Substanz wird *reduziert*, wenn sie *Elektronen gewinnt*.

Der *Elektronenverlust* einer Substanz, *Oxidationsvorgang*, muss von einem *Elektronengewinn* eines anderen Reaktanden, *Reduktionsvorgang*, begleitet werden.

2. Die elektrochemische Zelle

Eine Redoxreaktion, zum Beispiel



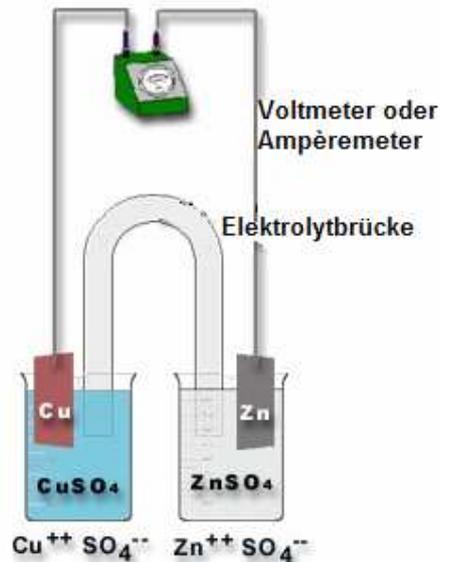
kann auf zwei Wegen erreicht werden. Man kann die Reaktanden direkt zusammenführen, indem man ein Stück Zn in eine Cu^{2+} -Lösung taucht. Das Zink wird von einer Kupferablagerung bedeckt und die gebildeten Zn^{2+} Ionen gehen in die Lösung über, wobei gleichzeitig die Cu^{2+} -Konzentration sinkt. Die freigesetzte Energie tritt als Wärme auf.

Die zweite Möglichkeit benützt die unten abgebildete Vorrichtung, bei der die beiden Paare Zn^{2+}/Zn und Cu^{2+}/Cu getrennt sind. Diese Vorrichtung wird als *elektrochemische Zelle* bezeichnet und erlaubt im Gegensatz zum ersten Weg auch die Umkehrreaktion. Die Zelle kann als *Erzeuger* von elektrischer Energie (galvanische Zelle) oder als *Verbraucher* (Elektrolysezelle) funktionieren.

Galvanische Zelle (Batterie)

Bei einer solchen Batterie sind verschiedene „Phänomene“ beobachtbar. Man stellt mit einem Voltmeter fest, dass eine *Potentialdifferenz* zwischen beiden Elektroden herrscht. Wenn man diese mit einem Metalldraht verbindet, dann fließt ein *elektrischer Strom* vom Kupfer zum Zink. Während die Batterie einen Strom erzeugt, findet eine chemische Reaktion in jedem Kompartiment statt. Im rechten Teil löst sich die Zinkelektrode auf (Reduzierung der Masse, Erhöhung von $[\text{Zn}^{2+}]$) und links steigt die Masse der Elektrode (Reduzierung von $[\text{Cu}^{2+}]$). Schliesslich bemerkt man, dass die Intensität des erzeugten Stromes mit der Zeit abnimmt. Bei null kommt es zum Stillstand des Systems.

Die chemische Bilanz der Batterie ist mit der direkten Reaktion des ersten Weges (1) gleich, jedoch finden hier die beiden Halbreaktionen (Oxidation des Zn zu Zn^{2+} und Reduktion des Cu^{2+} zu Cu) getrennt voneinander statt. Die Elektronen des Zn^{2+}/Zn Paares werden mittels des äusseren Kreislaufs an das Cu^{2+}/Cu Paar abgegeben. Sie gehen vom Zink zum Kupfer und der Strom fließt nach der internationalen Konvention in die umgekehrte Richtung, d.h. vom Kupfer zum Zink.



Daniell-Element

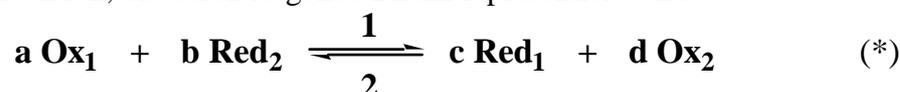
Die Elektrode, an der die *Oxidation* stattfindet, wird als *Anode* bezeichnet und diejenige, an der die *Reduktion* stattfindet, als *Kathode*. Jedes Paar und jedes Kompartiment der Batterie bilden eine **Halbzelle**.

Elektrolysezelle

Der elektrische Strom einer Batterie fließt im äusseren Kreislauf vom hohen zum niedrigen Potential. Dies entspricht der „natürlichen Strömung“ der Elektronen, die ihrerseits in entgegengesetzter Richtung fließen. Es ist aber möglich, den Strom in die entgegengesetzte Richtung zu „zwingen“. Für diesen Zweck muss man an den Klemmen der Zelle eine elektromotorische Kraft anlegen, die grösser und entgegengesetzt derjenigen der Batterie sein muss. Der ganze Vorgang wird damit umgekehrt inklusive das Vorzeichen des Energieaustauschs mit der Umgebung, das positiv wird. Die Zelle funktioniert als Verbraucher der elektrischen Energie; eine *Elektrolyse* findet statt.

3. Das Gesetz von Nernst

Eine Redoxreaktion, die durch folgende Bilanz repräsentiert wird:



wird von einer Variation der freien Enthalpie begleitet:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{red1}}^c \cdot a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{ox1}}^a \cdot a_{\text{red2}}^b} \quad (2)$$

(a = Aktivität, d.h. in diesem Fall die molare Konzentration der Ionen oder Partialdrücke der Gase; für Feststoffe a = 1). Sie führt wie jede Umkehrreaktion zu einem stationären Gleichgewichtszustand, der durch $\Delta G = 0$ definiert und durch die Gleichgewichtskonstante K charakterisiert ist. Deren Wert ist durch die Beziehung $\Delta G^0 = -nR \ln K$ gegeben mit:

$$K = \frac{a_{\text{red1}}^c \cdot a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{ox1}}^a \cdot a_{\text{red2}}^b} \quad (3)$$

a beschreibt die Aktivitäten *im Gleichgewichtszustand*.

Die Aktivität

Die Aktivität ist eine intensive Grösse (Variabel, die unabhängig von der Menge ist; die intensiven Grössen sind nicht additiv; Beispiele: Konzentration, Druck, Temperatur...), die durch folgenden Ausdruck definiert wird

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i$$

mit X je nach dem physikalischen Zustand des Stoffs i, sein *Molenbruch x*, sein *Partialdruck* oder seine *molare Konzentration*.

Der *Koeffizient der molaren Aktivität* γ ist gleich 1, wenn das System, zu dem der Stoff gehört, „perfekt“ oder „ideal“ ist (ideales Gas, ideale Lösung), d.h. wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (Moleküle, Ionen) existieren. Der Wert von γ ist umso näher an 1, wenn der Druck der Gase oder die Konzentration der Lösungen schwach sind.

Im Allgemeinen geht man immer von einem idealen System aus und gibt durch Approximation γ den Wert 1 ($a_i \approx X_i$).

Wenn die Batterie reversibel ist, d.h. nur einen unendlich schwachen Strom produziert, dann ist die Variation der freien Enthalpie ΔG (Reaktion in Richtung 1) gleich der produzierten elektrischen Arbeit. Nun ist diese elektrische Arbeit gleich dem Produkt der von einem Pol zum anderen transportierten elektrischen Ladung, die durch die Potentialdifferenz zwischen den Polen getrieben wird. Diese ist auch gleich der elektromotorischen Kraft E der Batterie. Letzendlich besitzt die elektrische Arbeit für ein mol eines verbrauchten Reaktanden oder ein mol eines gebildeten Produkts folgenden Wert:

$$W_{\text{el}} = -E \cdot n \cdot F$$

n: Anzahl transferierter Elektronen vom Reduktions- zum Oxidationsmittel;

F: **Faraday-Konstante** = Ladung von einem mol Elektronen = **96485 C·mol⁻¹**;

Diese Arbeit ist negativ, da sie vom System geleistet wird.

Es folgt, dass bei beliebigen Bedingungen $\Delta G = -E \cdot n \cdot F$ und dass bei Standardbedingungen (ionische Konzentrationen von 1 mol l⁻¹, Partialdruck der Gase von 1 atm) $\Delta G^0 = -E^0 n F$ gilt. E⁰ stellt die *elektromotorische Kraft bei Standardbedingungen* der Batterie dar.

Durch das Einsetzen der Ausdrücke ΔG und ΔG^0 in die Beziehung (2) erhält man:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{red1}}^c \cdot a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{ox1}}^a \cdot a_{\text{red2}}^b} \quad (4)$$

Diese neue Beziehung nennt man das **Gesetz von Nernst**. Es ist üblich, dass man den natürlichen Logarithmus durch denjenigen mit der Basis 10 ersetzt. Durch das Vereinigen der beiden Konstanten (R und F) und des Umrechnungsfaktors des Logarithmus ($\log x = (\ln x)/2.3$) in einem Term und durch das Einsetzen von 298.15 K für T erhält man die übliche Formulierung des Nernst-Gesetzes:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{red1}}^c \cdot a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{ox1}}^a \cdot a_{\text{red2}}^b} \quad (5)$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta G = -EnF = 0 \Rightarrow E = 0$. Die Gleichgewichtskonstanten der Redoxreaktionen sind oft sehr gross, so dass diese Reaktionen häufig fast vollständig ablaufen. Sie können durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$K = 10^{\frac{E_n \cdot n}{0.059}}$$

Das Gesetz von Nernst und die Elektrodenpotentiale

Die elektromotorische Kraft E einer Batterie ist dem Unterschied zwischen den beiden Elektrodenpotentialen e_1 und e_2 (eigen für jede Halbzelle) gleich. Man kann ihren Ausdruck (5) in eine Differenz von zwei Termen, die jeweils nur eine Halbzelle betreffen, zerlegen:

$$E = e_1 - e_2 = (e_1^0 - e_2^0) - \frac{0.059}{n} \left(\log \frac{a_{\text{red1}}^c}{a_{\text{ox1}}^a} + \log \frac{a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{red2}}^b} \right) \quad (6)$$

oder

$$E = e_1 - e_2 = \left[e_1^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{red1}}^c}{a_{\text{ox1}}^a} \right] - \left[e_2^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox2}}^d}{a_{\text{red2}}^b} \right] \quad (7)$$

(Die Schreibweise dieser beiden Beziehungen nimmt an, dass $e_1 > e_2$ gilt, d.h. das 1. Paar ist stärker oxidierend als das 2. und die Beziehung (*) verläuft spontan in Richtung (1)).

Die beiden Ausdrücke in Klammern geben die Werte der beiden Elektrodenpotentiale e_1 und e_2 in Abhängigkeit von den Aktivitäten der beiden Spezies des Paares bei 298.15 K an. Die beiden Konstanten e_1^0 und e_2^0 sind die beiden *Standardelektrodenpotentiale*.

Das Standardelektrodenpotential besitzt für jedes Redoxpaar einen spezifischen Wert.

Messen der Elektrodenpotentiale

Es ist nicht möglich, direkt mit einem Voltmeter die Elektrodenpotentiale zu messen. Man kann nur die *Differenz* zwischen zwei Potentialen messen, indem man eine Batterie aus zwei dazugehörigen Halbzellen baut und ihre elektromotorische Kraft misst (Gleichung (7)).

Man hat also ein „Referenzpaar“ gewählt, das Paar H^+/H_2 , dem man aufgrund einer Konvention ein Standardpotential von null erteilt hat, d.h. ein Potential von null *im Standardzustand*. Die elektromotorische Kraft einer Batterie, das aus dem obigen und einem anderen Paar besteht, ist also bei Standardbedingungen das Standardpotential des zweiten Paares. Die so bestimmten Potentiale können positiv oder negativ sein, je nachdem ob das Paar stärker oder schwächer oxidierend als das Paar H^+/H_2 ist.

Bemerkungen

Je negativer E^0 ist, desto grösser die reduzierende Kraft (bzw. die oxidierende Kraft schwach).

Beispiel: $\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0 \quad E^0 = -2.71 \text{ V};$
Na ist ein sehr starkes Reduktionsmittel; Na^+ ist ein sehr schwaches Oxidationsmittel.

Je positiver E^0 ist, desto grösser die oxidierende Kraft (bzw. die reduzierende Kraft schwach).

Beispiel: $\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0 \quad E^0 = 1.42 \text{ V};$
 Au^{3+} ist ein sehr starkes Oxidationsmittel; Au ist ein sehr schwaches Reduktionsmittel.

Verlauf einer REDOXreaktion: das Oxidationsmittel des Paares mit dem positiven (grösseren) Potential oxidiert das Reduktionsmittel mit dem negativen (schwächsten) Potential.

Die Metalle mit einem positiven E^0 werden als "edel" und diejenigen mit einem negativen E^0 als "unedel" bezeichnet.

STANDARDELEKTRODENPOTENTIALE BEI 298.15 K

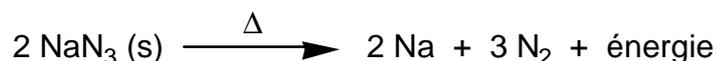
Oxidationsmittel	Reduktionsmittel	E^0 (Volt)
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	Li	-3.04
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	K	-2.93
$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Ba	-2.91
$\text{Sr}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Sr	-2.90
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Ca	-2.87
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	Na	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Mg	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	Al	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Mn	-1.18
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Zn	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$	Cr	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Fe	-0.45
$\text{PbSO}_4 + 2 \text{e}^-$	$\text{Pb} + 2 \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Co	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Ni	-0.26
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Sn	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Pb	-0.13
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$	Fe	-0.037
$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$\text{S} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+$	H_2S	0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$	Sn^{2+}	0.151
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	Cu^+	0.153
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Cu	0.34
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.36
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	4OH^-	0.40
$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	Cu	0.52
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	2I^-	0.53
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	Fe^{2+}	0.77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	Ag	0.80
$2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.803
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Hg	0.85
$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Hg_2^{2+}	0.92
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	2Br^-	1.06
$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Pt	1.18
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	2Cl^-	1.36
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	Au	1.498
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.691
$\text{Au}^+ + \text{e}^-$	Au	1.692
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	2F^-	2.87

Oxidierende Kraft steigt

Reduzierende Kraft steigt

5.1 OXIDATIONS- UND REDUKTIONSMITTEL, OXIDIERENDE UND REDUZIERENDE WIRKUNG

Man kann für alle Elemente (bis auf das Fluor) eine positive OZ in molekularen Produkten schaffen, so dass man sie im elementaren Zustand als Reduktionsmittel in chemischen Vorgängen verwenden kann. Ausserdem haben sie eine oxidierende Kraft, da man sie vom Zustand $OZ > 0$ in den Zustand $OZ = 0$ überführen kann. Nur eines der beiden Effekte ist für die Grenzwerte der OZ möglich: so kann $Cl(-I)$ nur reduzieren und ClO_4^- ($Cl +VII$) nur oxidieren. Mit der gleichen Art und Weise ist $Na(0)$ ein Reduktions- und Na^+ ein Oxidationsmittel, jedoch nur sehr selten wie z.B. bei dem thermischen Zerfall von $NaN_3(s)$:



Es ermöglicht reines N_2 im Labor zu erhalten. Es ist ausgeschlossen, die oxidierende bzw. reduzierende Wirkung aufgrund der Beziehung zwischen Oxidation und Reduktion in den chemischen Vorgängen als unabhängiges Merkmal eines molekularen Produkts anzusehen. Die Thermodynamik zeigt, dass man die Tendenz einer Reaktion in einem geschlossenen System mittels einer Zustandsfunktion, die Enthalpie, ausdrücken kann. Diese möchte den kleinsten Wert für ein isotherm-isobares System, das sich dem Gleichgewichtszustand nähert, erreichen. Man kann quantitative Aussagen nur für definierbare Systeme machen. Die Geschwindigkeiten spielen eine wichtige Rolle, wenn man die Tendenzen der Reaktionen im thermodynamischen Sinne ausklammert: so müsste die wässrige Perchlorsäure bei verschiedenen Konzentrationen nicht existieren, da die Thermodynamik die Bildung von HCl und O_2 verlangt. Solange sie nicht dem UV-Licht ausgesetzt ist, können solche wässrige Lösungen trotzdem praktisch unbegrenzt in gewöhnlichen Behältern aufbewahrt werden. Die folgenden Versuche und Reflexionen betreffen besonders die thermodynamischen Aspekte für wässrige, homogene und heterogene Systeme. Zu diesem Zweck muss man sich in den Versuchen Gedanken über die Reaktionsgeschwindigkeiten machen. Nach Möglichkeit werden die technischen Redoxvorgänge trotz einiger wichtiger Ausnahmen (z.B. Vorgang der Hochöfen für die Eisenherstellung) in flüssiger Phase durchgeführt.

VERSUCH 19 Reduktion des Fe(III) durch das Sn(II)

Experiment

Man bereitet 0,1 M Lösungen von $FeCl_3$ (10 ml) und von $SnCl_2$ (~15 ml) in ~1 M HCl vor. Man gibt ein wenig Ammoniumsulfocyanid zur Eisenlösung hinzu, so dass sich der rote Sulfocyanidkomplex bildet. Das $Fe(II)$ bildet keine solch stabile und farbige Sulfocyanidkomplexe. Danach wird die $Sn(II)$ -Lösung bis zur Entfärbung hinzugefügt. Wenn die Lösungen richtig hergestellt wurden, dann kann man am Äquivalenzpunkt kein $Fe(III)$ mehr mit Sulfocyanid feststellen. Dieser Redoxvorgang wird durch das Verschwinden des $Fe(III)$ deutlich gemacht.

Das Gleichgewicht der unteren Reaktion liegt auf der rechten Seite, d.h. die rechten Produkte dominieren und beeinflussen die Konstante K :



$$K = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]}{[Sn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]}$$

mit $K \gg 1$. Es gibt eine enge Beziehung zwischen den Verhältnissen $[Sn(IV)]/[Sn(II)]$ und $[Fe(III)]/[Fe(II)]$. Man kann andere Redoxpaare $M(z)/M(z-1)$ mit dem Paar $Fe(III)/Fe(II)$ mit Hilfe der Werte von K für analoge Reaktionen vergleichen. Wenn der Wert von K klein ist, dann ist die oxidierende Wirkung von $M(z)$ kleiner als diejenige von Fe^{3+} bzw. $M(z-1)$ ist stärker reduzierend als $Fe(II)$. Die Redoxpaare unterscheiden sich also durch die Intensität, mit welcher die Reduktionsmittel Elektronen abgeben bzw. die Oxidationsmittel Elektronen aufnehmen. Diese Intensität kann mit Hilfe einer Inertelektrode (z.B. Platin) gemessen werden, wenn sie in die Lösung mit dem Gemisch des Redoxpaares getaucht wird. Die Elektrode gibt ein gewisses Potential an, das mit der Nernst-Gleichung berechnet werden kann :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad (2)$$

Die Nernst-Gleichung ähnelt der Gleichung, die für die Berechnung des pH einer Lösung mit Säure und konjugierter Base verwendet wird :

$$pH = pK + \log \frac{[base]}{[acide]} \quad (3)$$

VERSUCH 20 Reihe der oxidierenden und reduzierenden Kraft

Die oxidierende Kraft der elementaren Halogenide sinkt folgendermassen $Cl_2 > Br_2 > I_2$; d.h. die reduzierende Kraft der Halogenidionen steigt so $I^- > Br^- > Cl^-$.

Experiment

a) Analysieren Sie die oxidierende Wirkung der folgenden Substanzen auf die Halogenidionen: Fe^{3+} , $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_4^- , $S_4O_6^{2-}$ (Tetrathionat). Man gibt diese Lösungen tropfenweise zu sauren Lösungen (verdünnte Schwefelsäure) von Cl^- , Br^- und I^- . Man bemerkt die Bildung von Cl_2 , Br_2 bzw. I_2 mit Hilfe deren Auflösung in der unteren, organischen Phase von CH_2Cl_2 , da diese sich gelb, gelb-braun bzw. violett verfärbt; (schütteln damit es sich gut vermischt; auf die Phasentrennung warten).

b) Die reduzierende Wirkung von Fe^{2+} , $Fe(CN)_6^{4-}$, Mn^{2+} und $S_2O_3^{2-}$ auf Cl_2 , Br_2 und I_2 ableiten.

Ordnen Sie alle analysierten Oxidations- und Reduktionsmittel nach steigender Wirkung und vergleichen Sie diese beobachtete Skala mit den theoretischen E^0 Werten.

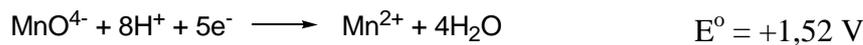
E^0 Werte [Volts]:	Fe^{3+} / Fe^{2+}	0.77
	$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.36
	MnO_4^- / Mn^{2+}	1.52
	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	0.17
	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	1.36
	Cl_2 / Cl^-	1.39
	Br_2 / Br^-	1.07
	I_2 / I^-	0.54

	MnO ₄ ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Fe ³⁺	[Fe(CN) ₆] ³⁻	S ₄ O ₆ ²⁻
Cl ⁻					
Br ⁻					
I ⁻					

	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
Cl ₂					
Br ₂					
I ₂					

5.2 EINFLUSS DES pH, DER KOMPLEXBILDUNG UND DER FÄLLUNG AUF DIE REDOXGLEICHGEWICHTE

Die Position des Redoxgleichgewichts, an dem die Protonen teilnehmen, hängt vom pH ab. Betrachten wir folgende Reaktion einer Halbzelle:



Die Nernst-Gleichung ergibt :

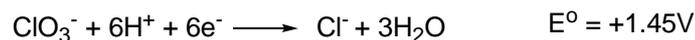
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^0 + \frac{8 \cdot 0.059}{5} \text{pH} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (5)$$

für pH = 0, ist E⁰ = +1,52 Volt.

Die Beziehung (5) zeigt, dass wenn der pH von null aus steigt, dann sinkt die oxidierende Wirkung von MnO₄⁻. Die Beziehung (5) bleibt gültig, solange Mn²⁺ das Reduktionsmittel ist.

Wenn der pH mittlere bzw. höhere Werte annimmt, dann lässt sich das Mn(VII) nur zum Mn(IV) des MnO₂(s) umwandeln; oder im stark alkalischen Milieu zum Mn(VI) des grünen MnO₄²⁻ (siehe Kapitel 4).

Durch einen analogen Gedankengang sieht man, dass die oxidierende Wirkung der Chlorate ClO₃⁻ stark vom pH abhängig ist.



Neben ihrer pH-Abhängigkeit sind die Redoxpotentiale auch von den Gleichgewichten der Komplexbildung und der Fällung abhängig. Nach der Nernst-Gleichung verändert sich das Potential E, wenn man die Konzentration des Oxidations- oder des Reduktionsmittel durch Fällung oder Komplexbildung ändert. Betrachten wir als Beispiel das Potential einer Fe(II)/Fe(III) Lösung.

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]}$$

Da die fluorierten Fe(III)komplexe viel stabiler als die des Fe(II) sind, wird bei Zugabe von Fluoriden vor allem die Konzentration des Fe(III) abnehmen. Ausserdem nimmt E auch ab (negativer):

$$\beta_4 = \frac{[\text{FeF}_4^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^4} = 10^{12}$$

(In konzentrierter F⁻-Lösung können sich eventuell [FeF₅]²⁻ und [FeF₆]³⁻ bilden.)

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 0.059 \log \frac{[\text{FeF}_4^-]}{\beta_4 [\text{F}^-]^4}$$

E wird negativ, wenn [F⁻] klein ist.

Man kann so die oxidierende Wirkung einer Lösung eines Oxidationsmittels (Fe³⁺) spezifisch senken. Ein Fällungsmittel besitzt die gleiche Wirkung auf das Oxidationsmittel wie der Komplexbildner, da die Konzentration des Oxidationsmittel bis zum Erreichen des Löslichkeitsprodukts fällt.

Umgekehrt erhöht ein Komplexbildner oder Fällungsmittel das Potential E (positiver), wenn es die Fe²⁺-Konzentration senkt, so dass die Lösung stärker oxidierend wird. Das Phenantrolein ist ein Beispiel für Fe²⁺, da es viel stabilere Komplexe mit Fe²⁺ als mit Fe³⁺ bildet.

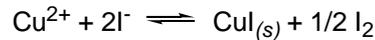
VERSUCH 21 Einfluss der Komplexbildung und der Fällung auf das Redoxpotential von Fe(III)/Fe(II)

Geben Sie einige Tropfen einer FeCl₃-Lösung in vier Reagenzgläser, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind:

- Kaliumiodid wird ins erste Reagenzglas, das Dichlormethan als untere Phase enthält, dazugegeben. Schütteln damit das gebildete Iod sichtbar wird.
- Zusätzlich zu einem Spatel Kaliumfluorid werden ein wenig Kaliumiodid und Dichlormethan hinzugefügt. Es kommt zu keiner Iodbildung.
- Man gibt zum dritten Reagenzglas einen Tropfen verdünntes Ammoniak hinzu, damit die Lösung alkalisch wird und sich so ein Fe(OH)₃-Niederschlag bildet. Bei der Zugabe von Kaliumiodid gibt es keine Iodbildung.
- Ein wenig Kaliumnitrit wird in das vierte Reagenzglas gegeben. Fe³⁺ kann nicht die Nitrite oxidieren, da $E^0(\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ und $E^0(\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = 0,94 \text{ V}$. Bei der Zugabe einer Phenantrolein-Lösung zur Lösung mit Fe³⁺ und NO₂⁻ steigt das Redoxpotential; $E^0(\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}) = 1,14 \text{ V}$. Dadurch

wird das Nitrit zu Nitrat oxidiert, während das Fe(III) zu Fe(II) reduziert wird. Man kann der Reaktion dank der auftauchenden Farbe des Eisen(II)triphenantroleins folgen.

e) Das Gleichgewicht der Reaktion



wird nach rechts verschoben, da die Cu^+ -Konzentration aufgrund der Unlöslichkeit des CuI minimal bleibt. Das Potential nimmt ab, wenn man die Cu^{2+} -Konzentration durch Umwandlung der Komplexe mit Ammoniak senkt. Stellen Sie eine CuCl_2 -Lösung her, geben Sie verdünntes Ammoniak dazu, danach KI und dann mit Dichlormethan extrahieren. Überprüfen Sie, dass eine ammoniakalische Cu^{2+} -Lösung nicht das Iodid oxidieren kann.

5.3 HETEROGENES GLEICHGEWICHT METALL/METALLKATION

Es existieren nur wenige Redoxpaare, bei denen das Oxidations- und das Reduktionsstadium einfache Teilchen sind, die sich nur durch ihre Elektronen unterscheiden. So entspricht die Redoxreaktion einem einfachen Elektronentransfer in homogener Lösung (siehe Versuch 47). Wir kennen mehrere Beispiele, bei denen das Reduktionsmittel eines Paares ein unlösliches Metall ist :



Das Metall existiert ständig in gesättigter Lösung ($[\text{red}]=\text{konst}$) und kann gleichzeitig als Elektrode dienen. So wird uns das Metall ein Potential angeben, das man mit der Nernst-Gleichung berechnen kann :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (7)$$

E^o ist das Standardpotential, d.h. das angezeigte Potential, wenn man das Metall in eine Lösung mit seinen eigenen Metallionen von $[\text{M}] = 1 \text{ M}$ taucht. Das Standardpotential der unedlen Metalle wird negativ sein (z.B.: für die Alkalimetalle $E^o = -3 \text{ V}$ oder $E^o_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762$). Für die edlen Metalle wird sich das Standardpotential als positiv erweisen (z.B.: Kupfer: $E^o_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,345 \text{ V}$; Quecksilber $E^o_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = +0,854 \text{ V}$).

Eine chemische Reaktion findet statt, wenn man ein unedles Metall in eine Lösung, die das Salz eines edlen Metalls enthält, taucht. Tatsächlich zeigt das unedle Metall ein negativeres Potential an, als dasjenige das ein edles Metall annehmen könnte.

5.4 BEGRIFF DES REDOXPOTENTIALS : ERFORSCHUNG EINER ZINK/KUPFER-BATTERIE

Die Freiheitsstatue besteht aus einer Kupferhülle, die auf einem Knochengerüst aus Eisen fixiert ist. Die Bildung einer Batterie aus diesen beiden Metallen hat zu einer Verschlechterung einiger Teile dieses Bauwerks geführt, die daraufhin repariert werden mussten.

Frage : War diese Korrosion vorhersehbar ?

VERSUCH 22 Zink/Kupfer-Batterie : Einfluss der Konzentration der Metallkationen

Wir werden hintereinander 3 Batterien mit dem gleichen Aufbau erstellen.

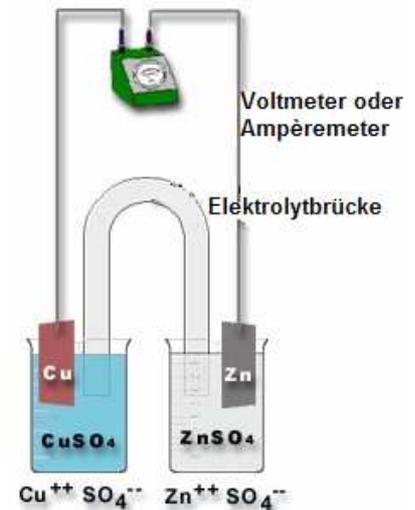
Ein Becher enthält eine Kupfer(II)sulfat-Lösung und ein anderer eine Zink(II)sulfat-Lösung. Im ersten Behälter wird eine gut gesäuberte Kupferklinge eingeführt, im zweiten eine Zinkklinge, die auch vorher gut gesäubert wurde.

Die beiden Lösungen werden mit Hilfe eines in Ammoniumnitrat getränkten Filterpapiers verbunden (*Salzbrücke*).

Beide Klagen werden mit einem Voltmeter verbunden : ein elektrischer Strom fließt von einem Pol zum anderen. Die aufgestellte Apparatur ist ein elektrochemischer Generator, eine sogenannte Batterie.

Da das verwendete Voltmeter elektronisch läuft, liefert die Batterie fast keinen Strom und die gemessene Spannung ist etwa gleich der elektromotorischen Kraft

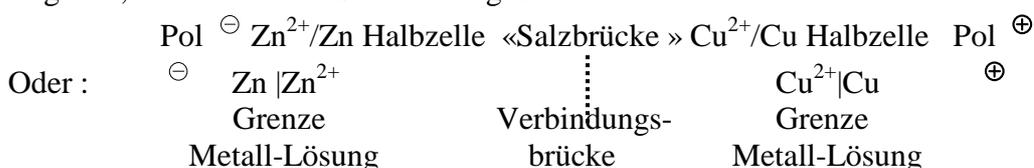
$$U = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = e_{\text{Zn-Cu}}$$



	Cu^{2+}	Zn^{2+}	U_{gemessen}	$U_{\text{berechnet}}$
Batterie 1	0.1 M	0.1 M		
Batterie 2	10^{-3} M	0.1 M		
Batterie 3	0.1 M	10^{-3} M		

Den ganzen Teil bestehend aus einer Metallplatte M, die in eine Lösung von Metallionen M^{n+} taucht, nennt man eine *Halbzelle* ; die Metallplatte wird *Elektrode* genannt.

Die Batterie, die durch die Verbindung der beiden Halbzellen entsteht, wird durch das folgende, konventionelle Schema dargestellt :



Der positive Pol wird aufgrund der Konvention rechts geschrieben, was an die Schreibweise $e_{\text{Zn-Cu}}$ erinnert.

Frage :

Wieviel beträgt die Massenveränderung der Elektrode des negativen Pols der Batterie, wenn diese einen Strom mit der konstanten Intensität von $I=10\text{mA}$ während 3 Stunden liefert ?

($q=I\cdot\Delta t$ Menge der Elektrizität, die von der Batterie geliefert wird und $n(e^-)=q/F$ Anzahl freigesetzter Elektronen)

6 WÄSSRIGE LÖSUNGEN

Die Tragweite der Chemie der wässrigen Lösungen und der darin stattfindenden Reaktionen ist nicht nur auf das Labor begrenzt. Das Wissen über das Wasser und den wässrigen Lösungen ist sowohl für die Biologie als auch für die Geologie unerlässlich.

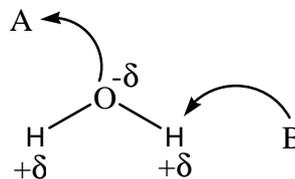
Unter der Erdkruste treten die Metalle am häufigsten als Chloride (NaCl, KCl, MgCl₂) auf, die wasserlöslich sind und sich im natürlichen Wasser befinden. Die Metalle treten ebenfalls als Oxide (Al, Fe), Carbonate (Mg, Ca) und als Silikate (Mg, Ca, Al, Fe) auf. In diesen Verbindungen ist das Nachbaratom des Metalls der Sauerstoff.

Die oben genannten Alkali- und Erdalkalimetalle spielen eine wichtige Rolle im Austausch von Elektrolyten in den biologischen Systemen.

Element	Massen %	Element	Massen %
Al	7.5	Na	2.6
Fe	4.7	K	2.4
Ca	3.4	Mg	1.9

Obgleich das Wasser nicht das einzige Lösungsmittel für das Auflösen und Prüfen der vielen Metallverbindungen ist, bleibt es das best erforschte Lösungsmittel. Die Charakteristika der anderen polaren Lösungsmitteln werden oft mit dem wässrigen Milieu verglichen.

Ausgehend von den Merkmalen des Moleküls H₂O werden folgende Reaktionsmöglichkeiten freigesetzt :



a) Ein Partner A wird am Sauerstoff addiert. Der nukleophile Charakter des am Wasserstoff gebundenen Sauerstoffs wird durch die Wechselwirkung mit dem elektrophilen A ersichtlich. A kann durch Protonen H⁺ oder Metallionen wie Li⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ repräsentiert werden.

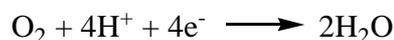
b) Wasser ist ein Protonendonator (= Brønsted-Säure). Wenn OH⁻ und BH⁺ als Produkte der Reaktion auftreten, dann ist der Beweis dieser Eigenschaft gegeben.

Die beiden Möglichkeiten a) und b) stellen Veränderungen der Koordination dar. Ausserdem sind Redoxreaktionen möglich :

c) Reduktion des Wassers :



d) Oxidation des Wassers :



Die folgenden Versuche sollten diese Möglichkeiten aufzeigen.

VERSUCH 23 Auflösen der Salze im Wasser

Theorie

Es erscheint sinnvoll, den Auflösungsprozess in Etappen zu zerlegen, die uns zum Endergebnis führen:

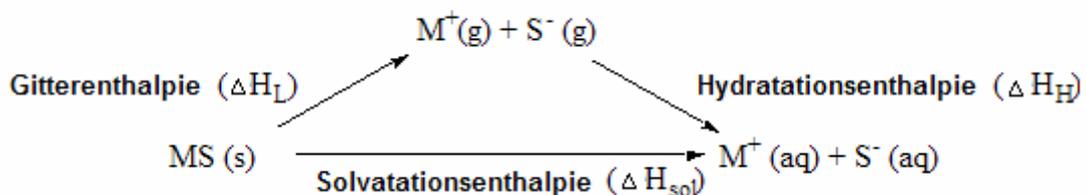
- Die *Gitterenergie* (Definition siehe unten) wird für die Auflösung des Salzes in gasförmige Ionen verbraucht.
- Die *Hydratationsenergie* wird für die Solvataion der gasförmigen Ionen im flüssigen Lösungsmittel freigesetzt.

Das Auflösen eines Körpers in einer Flüssigkeit wird von mehr oder weniger wichtigen *thermischen Effekten* (Erwärmung oder Abkühlung) begleitet.

Diese thermischen Erscheinungen haben ihren Ursprung in den Modifikationen, die bei den molekularen Zusammenschlüssen entstehen. Während dem Auflösen werden zwei Arten von Wechselwirkungen gebrochen: diejenigen die die Kohäsion des Feststoffs sicherstellen, um die Moleküle des zu lösenden Stoffs „freizusetzen“, und diejenigen die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels herrschen, um zwischen ihnen Platz für den gelösten Stoff zu machen. Um diese Wechselwirkungen zu bezwingen, muss man dem System eine gewisse Energie zuführen. Ausserdem bilden sich in der Lösung Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, deren Bildung einen Energieverlust des Systems nach sich zieht.

Aufgrund der Konvention wird die dem System zugeführte Energie positiv gezählt und die vom System produzierte Energie negativ. Wenn die Gesamtbilanz der Energien positiv ist, dann ist die Auflösung endotherm; wenn sie negativ ist, dann findet die Auflösung exotherm statt. Man nennt die zugeführte oder produzierte Wärmemenge für die Auflösung eines mols des zu lösenden Stoffs **Lösungswärme**.

Es ist möglich, das Zeichen und die Tragweite der Enthalpie bei der Auflösung zu verstehen, wenn man sich den globalen Auflösungsprozess in zwei Etappen vorstellt.



- Etappe : Zerfall des Feststoffs; man muss sich vorstellen, dass der Feststoff (das Salz) als Ionengas verdampft. Die Änderung der Standardenthalpie dieser endothermen Etappe entspricht der Gitterenthalpie (ΔH_L) des Feststoffs.
- Etappe : Wechselwirkung zwischen den getrennten Ionen und dem Lösungsmittel; man muss sich vorstellen, dass das Ionengas in das Lösungsmittel eindringt und dass die Wärme bei der Solvataion der Ionen (oder von Lösungsmittelmolekülen umgeben) freigesetzt wird. (Die Hydratation ist ein Spezialfall der Solvataion)

und findet statt, wenn Wasser das Lösungsmittel ist.) Die Änderung der Enthalpie in dieser zweiten, imaginären Etappe wird Hydratationsenthalpie (ΔH_H) genannt. Die Hydratation ist für Ionen immer exotherm (Stabilisation der Ionen durch das Wasser).

Definition (Handbook):

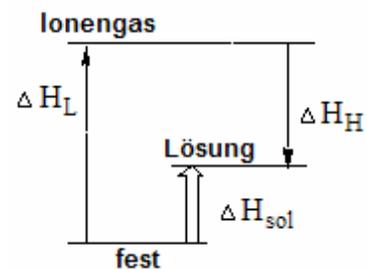
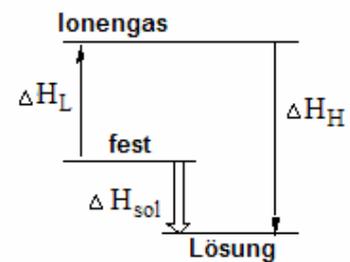
Gitterenergie : erforderliche Energie, um die Ionen eines Kristalls unendlich weit voneinander zu trennen.

exotherme Auflösung: die Lösung erwärmt sich und nach der Rückkehr zur Anfangstemperatur hat das System Energie *verloren*, die an das umgebende Mileu (Lösungsmittel) abgegeben wurde.

$$\Delta H_{\text{sol}} < 0$$

endotherme Auflösung: die Lösung kühlt sich ab und nach der Rückkehr zur Anfangstemperatur hat das System Energie *gewonnen*, die aus dem umgebenden Milieu (Lösungsmittel) entnommen wurde.

$$\Delta H_{\text{sol}} > 0$$



Bemerkung

Wenn die Auflösung endotherm ist, ist der Endzustand auf den ersten Blick weniger stabil als der Anfangszustand, da seine Energie höher liegt. Aber warum ist dann die Auflösung noch ein spontaner Vorgang, da die Systeme spontan den stabilsten Zustand anstreben, d.h. mit der kleinsten Energie?

Ein anderer Faktor spielt eine wichtige Rolle : die Auflösung ist der Übergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand. Diese Entwicklung in Richtung der Unordnung stellt eine starke Tendenz dar, die mittels der Variationen einer Zustandsfunktion des Systems, die sogenannte *Entropie* (S), gemessen wird.

Die beiden Kriterien einer spontanen Entwicklung, der Verlust thermischer Energie (Wärme) und die Erhöhung der Entropie (Unordnung), stehen bei einer endothermen Auflösung im Konflikt, der jedoch vom zweiten Kriterium gewonnen wird.

Experiment

Ungefähr 1 g der folgenden Salze in ca. 5 ml Wasser auflösen. Beobachten Sie die Temperaturänderungen mit Hilfe eines Thermometers: CaCl_2 , NaOH , KI , NH_4SCN .

Die folgende Tabelle zeigt, dass der Auflösungsprozess der Salze im Rahmen des Versuchs entweder exotherm oder endotherm sein kann:

Salz oder Ion	$\Delta H(\text{Gitter})$ [kJ/mol]	$\Delta H(\text{Hydratation})$ [kJ/mol]	$\Delta H(\text{Auflösung})$ [kJ/mol]
Ca^{2+}		-1540	
Na^+		-397	
K^+		-314	
Cl^-		-372	
I^-		-297	
OH^-		-502	
CaCl_2	-2197	$1540 + 2(-372) = -2284$	-87
NaOH	-837	$-397 + (-502) = -899$	-62
KI	-640	$-314 + (-297) = -611$	+29

Bemerkung :

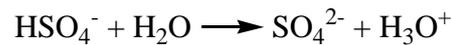
Die Wassermoleküle, die das Ion umgeben, können sich von den anderen, nicht vom Ion beeinflussten Wassermolekülen unterscheiden. Ein Spezialfall tritt auf, wenn das Wasser der ersten Sphäre einen wässrigen Komplex mit bestimmter Koordinationszahl und Konfiguration bildet, zum Beispiel :

Komplex	Geometrie	Farbe
$\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	tetraedrisch	farblos
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	oktaedrisch	farblos
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	oktaedrisch	leicht rot
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	oktaedrisch	violett
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	oktaedrisch	grün
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	quadratisch-planar	gelb

Solche wässrige Komplexe können ebenfalls in einem Salz als Kationen auftreten, z.B.: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ oder $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

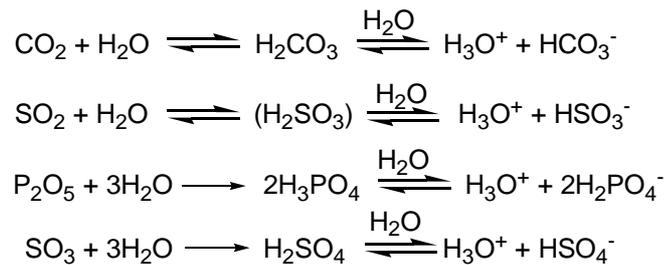
VERSUCH 24 Wasser als Base

1 ml konz. H_2SO_4 werden zu 5 ml Wasser zugegeben und man beobachtet die Erwärmung. Die Auflösung von $\text{HCl}_{(\text{g})}$ ist auch exotherm und man kann zeigen, dass folgende Etappen dabei stattfinden:



Protonen werden auf das Wasser transferiert. Mit Hilfe eines Indikatorpapiers kann man bestimmen, ob die Konzentration der hydratisierten Protonen während dem Auflösungsprozess steigt. Das Papier enthält Farbstoffe, die protoniert werden können und deren Farbe vom Grad der Protonierung abhängt.

Die Auflösung vieler Nichtmetalloxide liefern saure Lösungen:

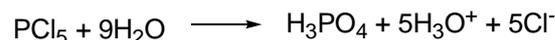


Im Kopf können mindestens zwei Etappen unterschieden werden:

- die Koordination des Wassers an das Zentralatom des Oxids
- die säurebildende Wirkung des Zentralatoms auf das koordinierte Wasser

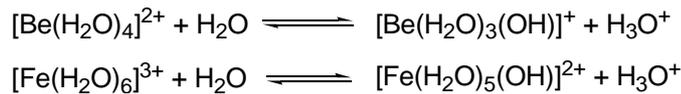
Was das CO_2 betrifft, so kann man zwischen dem solvatisierten CO_2 (gestrecktes Molekül) und dem H_2CO_3 in Lösung unterscheiden. In einer wässrigen Lösung von SO_2 , kommt das H_2SO_3 nur in geringen Mengen vor. Sie reagiert mit dem Wasser, um HSO_3^- zu bilden. P_2O_5 und SO_3 reagieren sehr stark und vollständig, um H_3PO_4 bzw. H_2SO_4 zu erreichen.

Nach der koordinativen Erweiterung kann man nicht mehr unterscheiden, welcher Sauerstoff für die Oxide vom Wasser kommt, die während der Hydratation zu protonierten Oxokomplexen werden. Ausserdem kann man beweisen, dass koordinierter Sauerstoff ununterbrochen gegen Sauerstoff des Wassers ausgetauscht wird und dass die Geschwindigkeiten vom Zustand der Protonierung abhängen. Bei der Zugabe von Wasser tauscht die Mehrheit der Nichtmetallchloride, -bromide und -iodide das Halogen gegen Wasser aus, so dass man allgemein Protonendonatoren bildet (siehe Kapitel 7). Für BCl_3 und PCl_5 erhält man beispielsweise:



So dass die hypothetischen, wässrigen Ionen, nämlich $\text{B}(\text{OH}_2)_3^{3+}$ und $\text{P}(\text{OH}_2)_x^{5+}$ ($x = 4,5$ oder 6) starke Protonendonatoren wären.

Die Koordination kann eine signifikative Säuerung für die wässrigen Metallionenkomplexe auslösen, so dass sie wie Protonendonatoren mit variabler Kraft erscheinen. Diese Eigenschaft ist nicht für die Alkaliionen gezeigt.

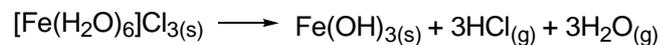


Während der Verdampfung der Lösung hängt die Bildung eines Salzes $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n\text{X}_m$, einer anhydrierten Verbindung MX_m , eines Hydroxids $\text{M}(\text{OH})_m$ oder eines Oxids $\text{MO}_{m/2}$ (mit $\text{X} =$ Anion) von den Merkmalen des Metallions (z.B. Säuregrad) und seines Gegenions ab.

VERSUCH 25 Anhydrierte Salze aus Hydrate gewonnen

Theorie

Während man das $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Erwärmung dehydratisieren kann, ist es für viele andere wässrige Komplexe nicht der Fall. Die Metallkationen behalten den Sauerstoff des Wassers als Liganden und bilden Hydroxide. Die resultierende Säure verdampft in die gasförmige Phase, wenn sie volatil ist.



Um anhydrierte Salze zu bekommen, kann man z.B. das Hydrat in einem Gasstrom von HCl erwärmen oder chemisch das Wasser bei tieferen Temperaturen mit Hilfe des Thionylchlorids (SOCl_2) eliminieren.



Experiment

Eine Spatelspitze $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in einem Reagenzglas bei kleiner Bunsenbrennerflamme erhitzt. Das Salz schmilzt und verliert Salzsäure. Es bildet danach eine dunkle Masse, deren Zusammensetzung zwischen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Fe_2O_3 je nach Temperatur und Dauer des Versuchs variiert. Nach der Abkühlung probiert man, den Rückstand in Wasser (unlöslich) zu lösen, dann in Salzsäure. Die Leichtigkeit der Auflösung im HCl hängt von der Intensität des Erhitzens ab.

Unter der Kapelle wird in Richtung Ventilation (/!) ungefähr 1 ml SOCl_2 in ein Reagenzglas, das eine Spatelspitze $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält, hinzugefügt (verwenden Sie dazu eine grobe Pipette; Pipette unter der Kapelle reinigen). Eine grosse Gasmenge wird freigesetzt (SO_2 und HCl , siehe Reaktionsgleichung).

Um sich zu überzeugen, dass es sich wohl um eine spontane, endotherme Reaktion handelt (ΔS sehr positiv), wird ein Thermometer in die Lösung eingetaucht. Der Gasausstoss kommt nach einigen Minuten zum Stillstand. Das $\text{Fe}(\text{III})$ chlorid hat sich im SOCl_2 -Überschuss gelöst. Das SOCl_2 (kleine Bunsenbrennerflamme) wird vorsichtig unter der Kapelle verdampft. Es bildet sich ein braun-violetter Nebel von gasförmigem Fe_2Cl_6 (Sublimationspunkt $\sim 320^\circ\text{C}$), wenn das ganze SOCl_2 eliminiert wurde. Man muss spätestens an diesem Zeitpunkt die Erwärmung einstellen, abkühlen lassen und $\sim 1\text{ml}$ Wasser hinzufügen. Das $\text{Fe}(\text{III})$ chlorid löst sich erneut auf.

VERSUCH 26 Wasser als Lewisbase

Es handelt sich, um Reaktionen zwischen Metall- bzw. Nichtmetallhalogeniden und Wasser.

Experiment :

5 Reagenzgläser werden mit ~5ml Wasser gefüllt und anschliessend jeweils eine kleine Menge folgender Substanzen in ein Reagenzglas dazugegeben :

PCl_3 , CuBr_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Beantworten Sie folgende Fragen ausgehend von Ihren Beobachtungen:

- Läuft die Reaktion heftig oder schwach, schnell oder langsam, endotherm oder exotherm ab?
- Kommt es zu einem Farbwechsel, einer Fällung, der Bildung einer gelatineartigen Phase?
- Wird die Lösung sauer; beweisen Sie es. Vergleich: geben Sie 1 Tropfen verdünnter Säure zu ~5ml destilliertem Wasser hinzu, das einen Tropfen eines Universalindikators enthält.
- Scheint es Ihnen möglich, die hinzugefügten Substanzen durch Verdampfung zurückzugewinnen?

Erklären Sie diese Beobachtungen mit Hilfe der chemischen Reaktionen der Verbindungen mit Wasser.

Wasser als Säure:

Die Deprotonierung des Wassers durch eine Base führt zur Bildung von Hydroxidionen OH^- . Anionen wie O^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , welche durch Auflösen der Alkalisalze entstehen, zeigen sehr starke basische Eigenschaften. Das Hydroxidion OH^- kann durch die Auflösung von Alkalihydroxiden in die Lösung eingeführt werden (alkalische Lösungen: von Natronlauge, von Kaliumhydroxid).

VERSUCH 27 Wasser als Säure**Experiment :**

- Man füllt 6 Reagenzgläser mit ~5ml Wasser und gibt jeweils eine kleine Menge von Na_2S , Na_3PO_4 , NaF , CaO , Na_2CO_3 , Na_2O_2 in ein Reagenzglas. Ist die Lösung nach der Auflösung der Substanz sauer oder basisch? Schreiben Sie die chemischen

Gleichungen und die gebildeten Ionen auf. Unterscheiden sich diese Substanzen in ihrem Verhalten?

- Fügen Sie einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Kobaltnitrat der NaF- und der Na₂O₂-Lösung hinzu. Beschreiben Sie die Reaktionen.

Wasser als Oxidationsmittel:

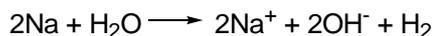
Viele Metalle reagieren mit Wasser, um ein Metallhydroxid und Wasserstoff zu bilden. Die Alkalimetalle reagieren so heftig, dass der gebildete Wasserstoff an der Luft verbrennen oder als H₂/O₂-Gemisch explodieren kann.

VERSUCH 28 Reaktion des Natriums mit Wasser

Dieser Versuch wird vom Assistenten durchgeführt.

Experiment

Ein Stück metallischen Natriums mit einer Grösse von 2 bis 3 mm wird auf ein Filterpapier in einem Wasserbecken geworfen:



Es kommt zu einem heftigen Wasserstoffausstoss und zur Bildung von Natriumhydroxid. Während dieser Reaktion sind Explosionen, die einen Auswurf von brennendem Metall verursacht, möglich. Deshalb muss jeder Schutzbrillen tragen und der Versuch wird unter der Kapelle durchgeführt! Während der Auflösung des elementaren Kaliums entzündet sich der ausgestossene Wasserstoff regelmässig. Die Alkalimetalle werden in Erdöl, Paraffinöl oder in trockenem Ether aufbewahrt und können mit einem Messer geschnitten werden.

Natrium und Kalium reagieren sanfter mit Ethanol als mit Wasser. Es kommt zur Alkoholatbildung NaOCH₂CH₃, das man mit Wasser zu NaOH und CH₃CH₂OH umformen kann.

Eigentlich sollten alle unedlen Metalle mit Wasser reagieren, jedoch sind ihre Metallhydroxide unlöslich. So umgibt sich die Metalloberfläche mit dieser Hydroxidschicht, damit die Reaktion stark gebremst und praktisch aufgehalten wird. Wenn man allerdings Säure, die das Metallhydroxid auflöst, hinzugibt, dann ermöglicht sie wieder die Reaktion.

Wasser als Reduktionsmittel :

Man kann die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff praktisch nur elektrochemisch an der Anode durchführen. Die Reaktion findet chemisch mit elementarem Fluor, atomgeschwächten Chlor (Cl₂ + Licht) oder mit wässrigen Co³⁺ statt.

7 PROTONENTRANSFER IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Wir haben im vorigen Kapitel die Säure-Base-Reaktionen von verschiedenen Substanzen mit Wasser betrachtet. Im folgenden Kapitel werden im Detail die Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung behandelt. (siehe auch entsprechendes Kapitel im Skript des Frühjahrssemesters)

Theorie : Säure-Base-Reaktionen

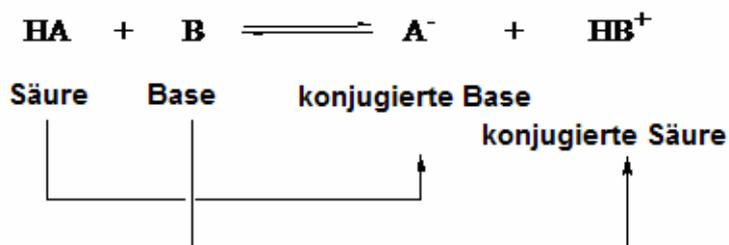
Nach der Definition von **Brønsted** und **Lowry**:

Eine **Säure** ist eine Spezies (Ion, Molekül), die ein H^+ -Ion (d.h. ein Proton) freisetzen (abgeben) kann. Eine Säure enthält also notwendigerweise das Element Wasserstoff, aber nicht jede wasserstoffhaltige Verbindung ist zwangsweise eine Säure.

Eine **Base** ist eine Spezies (Ion, Molekül), die ein H^+ -Ion (Proton) aufnehmen (anlagern) kann. Eine Base enthält notwendigerweise ein nicht bindendes Elektronenpaar, an dem sich das H^+ -Ion durch Koordination binden kann.

Eine Säure, die ein einziges, freies Proton besitzt, ist ein **einprotonig**. Wenn sie zwei oder mehrere besitzt, dann ist sie **zwei-** oder **mehrprounig**. Ebenso ist eine Base, je nachdem ob sie ein, zwei oder mehrere Protonen aufnehmen kann, **einbasisch**, **zweibasisch** oder **mehrbasisch**.

Allgemeines Schema einer Säure-Base-Reaktion



Die Säure-Base-Reaktionen sind immer **reversibel**.

Die Gesamtheit der beiden, im selben Gleichgewicht assoziierten Spezies nennt man ein **Säure-Base-Paar**.

Gewisse Spezies besitzen sowohl ein **H**, das als H^+ freigesetzt werden kann, (Bronsted-Säure) **als auch ein oder mehrere nicht bindende Elektronenpaare** (Lewis-Base). Diese können dadurch bei zwei Paaren einerseits als Säure und andererseits als Base beteiligt sein. Man nennt sie **Amphotere**. Eine amphotere Verbindung verhält sich also je nach Partner als Säure oder Base. (Beispiel: H_2O)

Stärke der Säuren und Basen

Eine Säure ist umso stärker, je schwächer (stabiler) ihre konjugierte Base.

Eine Reaktion entwickelt sich bevorzugt in die Richtung, bei der die stärkste Säure und Base verbraucht und die schwächsten produziert werden. Sie läuft umso vollständiger ab, je grösser die Differenz der Kraft (sauer oder basisch) zwischen den beiden Paaren ist.

Die Säurekonstante

Wenn man eine Säure in einem Lösungsmittel wie Wasser löst, das auch ein basisches Verhalten zeigen kann, dann stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



(H_3O^+ ist das *Hydroniumion*)

Diesem Gleichgewicht entspricht eine besondere Gleichgewichtskonstante:

$$K_s = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Die Aktivität des Wassers beträgt 1. Die Aktivitäten der anderen Stoffe entsprechen ungefähr deren Konzentrationen.

Die Konstante K_s , die unter diesen Bedingungen bestimmt wird, ist die **Säuredissoziationskonstante** des Paares HA/A^- . Ausser bei anderer Angabe sind sie für 298 K definiert.

Aufgrund von Bequemlichkeit ersetzt man K_s durch $\text{p}K_s$:

$$\text{p}K_s = -\log K_s$$

Eine Säure ist umso stärker, je grösser sein K_s (immer positiv) und je kleiner sein $\text{p}K_s$ (positiv oder negativ).

Man könnte analog die Kraft der Basen ausgehend vom Gleichgewicht, das sich in wässrigen Lösungen einstellt, definieren:



(OH^- ist das *Hydroxylion*)

Die entsprechende Gleichgewichtskonstante wäre eine „Basenkonstante“ K_b . Zum Beispiel für das Paar AH/A^- :

$$K_b = \frac{a_{BH} \cdot a_{OH^-}}{a_{B^-} \cdot a_{H_2O}} = \frac{[BH][OH^-]}{[B^-]}$$

Man kann aber feststellen, dass für eine Säure und eine konjugierte Base der K_s der Säure und der K_b der Base durch folgende Beziehung miteinander verbunden sind:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-]$$

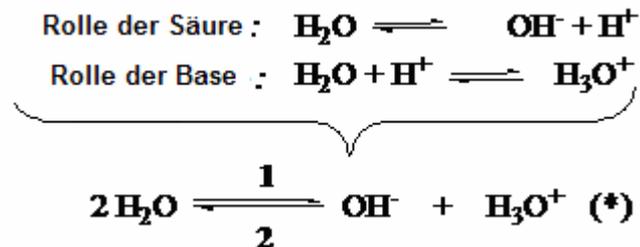
Wir werden weiter unten sehen, dass im Wasser das $[H_3O^+][OH^-]$ gleich der Autoprotolysekonstante des Wassers K_w ist. K_w ist eine Konstante und beträgt (bei 25°C) $1 \cdot 10^{-14}$. K_w hängt von der Temperatur ab. Wir erhalten dementsprechend:

$$K_w = K_s \cdot K_b = 1 \cdot 10^{-14} \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad \text{und} \quad pK_s + pK_b = 14$$

Die wässrigen Lösungen

Reines Wasser

Es herrscht im reinen Wasser bei Abwesenheit jeder Säure oder Base ein Säure-Base-Gleichgewicht, bei dem das Wasser (amphotere Verbindung) beide Rollen übernimmt.



Gleichgewichtskonstante (Autoprotolysekonstante oder Ionenprodukt des Wassers) :

$$K_w = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{(a_{H_2O})^2} = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

Wie vorher beträgt die Aktivität des Wassers 1 und die anderen Aktivitäten entsprechen den Konzentrationen.

Diese Reaktion ist allerdings sehr begrenzt. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen, dass bei 25°C die Konzentration der H_3O^+ -Ionen gleich derjenigen der OH^- -Ionen ist.

$$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

Man kann annehmen, dass im Gleichgewicht (*) das Paar $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ dem Paar $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ „entgegengesetzt“ wirkt. Die entsprechende Gleichgewichtskonstante ist also die Säurekonstante K_s des Paares $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$; sie beträgt $1 \cdot 10^{-14}$ ($\text{p}K_s = 14$).

Aber wie für das Paar $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ schreibt man manchmal für die Reaktion (*) $K_s = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]K_a(\text{H}_2\text{O})}$. Es kommen dabei unterschiedliche Werte für die Azidität des Paares $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ heraus: $K_s = 1 \cdot 10^{-14}/55.5 = 1.8 \cdot 10^{-16}$ und $\text{p}K_s = 15.75$.

Die Säure- und Basenlösungen

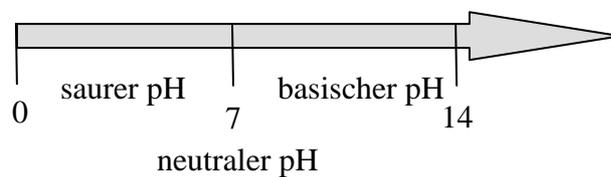
Wenn man im Wasser eine Säure löst, die H_3O^+ -Ionen bildet, dann verschiebt man das Gleichgewicht (*) in Richtung **2**. Der Wert von K_w verändert sich nicht (Konstante), aber in der Lösung ist $[\text{H}_3\text{O}^+]$ grösser als $[\text{OH}^-]$ geworden.

Wenn man im Wasser eine Base löst, die OH^- -Ionen bildet, dann verschiebt man erneut das Gleichgewicht (*) in Richtung **2**, aber im neuen Gleichgewichtszustand ist $[\text{H}_3\text{O}^+]$ kleiner als $[\text{OH}^-]$.

Da die beiden Gleichgewichtsvariablen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ miteinander verbunden sind, behält man nur die erste Formulierung bei, um ein neutrales, saures oder basisches Milieu zu definieren.

Um $[\text{H}_3\text{O}^+]$ zu definieren, verwendet man häufig eine logarithmische Leiter, die zu einer neuen Grösse, den **pH**, führt :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$



pH < 7: saure Lösung
 pH = 7: neutrale Lösung
 pH > 7: basische Lösung

pH-Berechnung einer Lösung

Starke Säure	$\text{pH} = -\log[\text{Säure}]_0$	Starke Base	$\text{pH} = 14 + \log[\text{Base}]_0$
Schwache Säure	$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log[\text{Säure}]_0}{2}$	Schwache Base	$\text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a + \log[\text{Base}]_0}{2}$
Säure und ihre konjugierte Base		$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{\log[\text{Base}]_0}{\log[\text{Säure}]_0}$	
Schwache Säure und beliebige, schwache Base		$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(\text{Säure}) + \text{p}K_a(\text{Base})}{2}$	

Die pH-Messung

Ein stoechiometrischer Punkt oder Äquivalenzpunkt kann mit Hilfe eines **pH-Meters** oder eines **Farbindikators** erfasst werden.

Definition : Der Äquivalenzpunkt ist jener Punkt, an dem die Reaktion zwischen Säure und Base vollständig ist, d.h. zu 1 Äquivalent anfänglicher Base wurde 1 Äquivalent Säure hinzugegeben.

Man kann auch visuell einen pH-Wert einer wässrigen Lösung mit Hilfe eines Indikators approximativ bestimmen. Die pH-Indikatoren sind schwache Säuren oder Basen, deren konjugierte Form (basisch oder sauer) eine unterschiedliche Farbe besitzt. Der Farbumschlag tritt ein, wenn der pH einen für jeden Indikator spezifischen Wert überschreitet. Der Farbumschlag gibt also an, dass der pH einen gewissen Wert erreicht hat. Diese Methode ist weitverbreitet, um den Endpunkt der Säure-Base-Titrationen zu bestimmen.

Der Farbumschlag der pH-Indikatoren findet aufgrund folgender Eigenschaften statt : Die Teilchen des Farbindikators können Protonen H^+ aufnehmen oder abgeben (man bezeichnet sie als HIn und In^-); HIn hat eine andere Farbe als In^- .

In Lösung nimmt der Indikator am Gleichgewicht des Protonentransfers teil :



$$K_{in} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

Der pH der Lösung wird gemäss folgender Formel berechnet :

$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

Wenn die Konzentration von HIn viel grösser als diejenige von In^- ist, dann hat die Lösung die Farbe der sauren Form des Indikators; wenn die Konzentration von HIn viel kleiner als diejenige von In^- ist, dann hat die Lösung die Farbe der basischen Form des Indikators.

Der Endpunkt der Titration, d.h. wenn der Indikator seine Farbe wechselt, wird bei $[HIn] \sim [In^-]$ oder bei $[H_3O^+] = K_{in}$ erreicht. Zusammenfassend wechselt die Farbe wenn $pH = pK_{in}$.

Idealerweise sollte man einen Indikator wählen, dessen Farbumschlag nahe dem Äquivalenzpunkt der Titration liegt : der pK des Indikators sollte sich mehr oder weniger um eine pH-Einheit vom Äquivalenzpunkt befinden:

$$pK_{in} \sim pH(\text{Äquivalenzpunkt}) \pm 1$$

Beispiele :

Das Phenolphthalein, das seine Farbe im pH-Bereich von 8-9.8 verändert, kann für Titrationen mit einem Äquivalenzpunkt nahe von $pH=9$ verwendet werden; das Methylorange könnte nicht gebraucht werden, da sein Farbumschlag zwischen einem pH von 3.1 und 4.4. liegt.

Allerdings kann das Methylorange bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure verwendet werden, da der Äquivalenzpunkt bei einem pH unterhalb von 7 liegt.

Wenn man in geeigneter Weise mehrere Indikatoren mit unterschiedlichen Umschlagsbereichen und Farben mischt, so erhält man *Universalindikatoren*. Diese werden so genannt, da sie die schnelle pH-Bestimmung wässriger Lösungen („pH-Papier“) ermöglichen.

pH-Skala einiger Säure-Base-Indikatoren:

Indikator	pH-Intervall	Farbumschlag : von Säure zur Base
Kongorot	3 - 5.2	blau – gelb/orange
Methylorange	3.1 - 4.4	rot - gelb/orange
Methylrot	4.4 - 6.2	rot – gelb/orange
Neutralrot	6.8 - 8	blau/rot – gelb/orange
Phenolphthalein	8 - 9.8	farblos - rot/violett
Thymolphthalein	9.3 - 10.5	farblos - blau

Titration : pH am Äquivalenzpunkt

Der Erfolg einer Säure-Base-Titration hängt von unserer Fähigkeit, den Äquivalenzpunkt zu erkennen, ab, d.h. der Punkt an dem die Anzahl mol zugefügter Säure gleich der Anzahl mol anfänglicher Base oder umgekehrt ist (NEUTRALISATION).

Äquivalenzpunkt

Anzahl mol zugefügter Säure = Anzahl mol anfänglicher Base
oder
Anzahl mol zugefügter Base = Anzahl mol anfänglicher Säure

Obwohl der pH am Äquivalenzpunkt einer Titration einer starken Säure oder einer starken Base 7 beträgt, *ist dies nicht der Fall bei einer Titration einer schwachen Säure oder Base*. Am Äquivalenzpunkt einer solchen Titration enthält die Lösung das Salz und es gibt keinen Säure- oder Basenüberschuss mehr. Allerdings können die Salzionen selbst Säuren oder Basen sein und somit die Lösung sauer (wenn die Ionen sauer sind) oder basisch (wenn die Ionen basisch sind) machen.

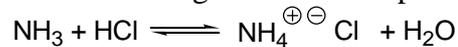
Am Äquivalenzpunkt der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base enthält die Lösung Anionen der Säure; diese Anionen sind Basen; dadurch ist der pH der Lösung grösser als 7.

Zum Beispiel bei der Titration der Essigsäure (CH₃COOH) mit Natriumhydroxid enthält die Lösung am Äquivalenzpunkt Natriumacetat (NaOOCCH₃) und Wasser. Ein Acetation (CH₃COO⁻) ist eine Base (Na⁺ ist neutral), darum ist die Lösung basisch und der pH ist grösser als 7.



Am Äquivalenzpunkt der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure enthält die Lösung Kationen der Base; diese Kationen sind Säuren; dadurch ist der pH der Lösung kleiner als 7.

Zum Beispiel bei der Titration des Ammoniaks (NH_3) mit der Salzsäure ist das Ammoniumchlorid am Äquivalenzpunkt präsent; aber da das Ammoniumion (NH_4^+) eine Säure ist (Cl^- ist neutral), ist auch die Lösung sauer und der pH ist kleiner als 7.



Die Pufferlösungen

Die Pufferlösungen sind Lösungen, deren pH praktisch nicht variiert :

- Nach Zugabe kleiner Mengen von Säuren oder Basen
- Nach deren Verdünnung

In der Praxis vergibt man das Qualitätssiegel eines Puffergemischs nur an Lösungen, deren Pufferwirkung ausreichend gross ist. Das übliche Kriterium schreibt vor, dass bei Zugabe eines Millimol Säure oder Base die pH-Veränderung kleiner als 0.1 bleiben sollte.

Beispiel : Der pH einer Lösung von Essigsäure und Natriumacetat mit gleicher Konzentration (1M) beträgt :

$$\text{pH} = 4.75 + \log (1/1) = 4.75$$

Nach der Zugabe von 0.1 mol HCl ändern sich die Konzentrationen : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 + 0.1 = 1.1 \text{ M}$ und $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ M}$. Der neue pH beträgt :

$$\text{pH} = 4.75 + \log (0.9/1.1) = 4.66.$$

Man verwendet diese Puffergemische, wenn man keine pH-Veränderungen trotz der Bildung von H_3O^+ - oder OH^- -Ionen während einer chemischen Reaktion möchte. Aufgrund ihrer pH-Stabilität vis-à-vis der Auflösung werden sie auch als Eichlösungen für die Einstellung der pH-Meter verwendet. Die Pufferwirkung spielt andererseits auch eine wichtige Rolle in den chemischen Mechanismen der Lebewesen. So muss das menschliche Blut einen konstanten pH (7.4) behalten, da geringe Abweichungen schwerwiegende Folgen (sogar Tod) haben. Diverse Puffersysteme nehmen an dieser Regulation teil ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$; $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^-$).

Im Allgemeinen entstehen Pufferlösungen aus der Mischung einer Säure mit einer Base der **gleichen Molarität** und diese bildet mit der Säure **ein Säure-Base-Paar**.

Solche gleichmolaren Gemische von Säure-Base-Paaren haben unterschiedliche pH, die von der Stärke der Säure abhängen. Der Pufferbereich erstreckt sich ausgehend von diesem pH-Wert um eine pH-Einheit nach oben und eine nach unten ($\text{pH} \pm 1$).

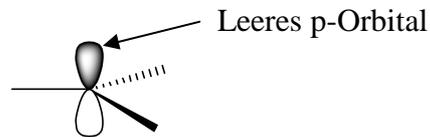
Azidität und Basizität nach Lewis

Nach G.N.Lewis:

Eine **Säure** ist ein Elektronenpaarakzeptor (Beispiele : BF_3 , AlCl_3 , H^+).

Eine **Base** ist ein Träger von nicht bindenden Elektronenpaaren (Beispiel: NH_3 , H_2O).

Zum Beispiel BF_3 und AlCl_3 haben ein unvollständiges Oktett, da ihr senkrecht liegendes p-Orbital (siehe unteres Schema) leer ist und ein Elektronenpaar akzeptieren kann.



7.1 DIE FARBINDIKATOREN

VERSUCH 29 Saure Farbstoffe und ihre entsprechenden Basen

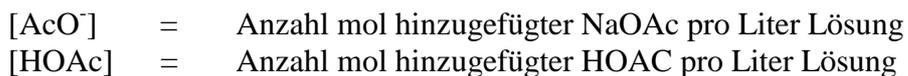
Experiment

Man gibt einige Tropfen der verdünnten Farbstofflösungen zu ca. 10 ml Wasser hinzu. Man senkt den pH bis zu einer konstanten Färbung durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure ($\sim 0,1\text{M}$). Danach erhöht man den pH durch tropfenweise Zugabe einer Base ($\sim 0,1\text{M}$), bis die Färbung konstant bleibt.

Indikator	Saure Farbe	Basische Farbe	pK_{HIn}
Kongorot			≈ 3
Methylorange			3.6
Methylrot			
Neutralrot			7.4
Phenolphthalein			9.0
Thymolphthalein			10.0

VERSUCH 30 pK-Abschätzung des Methylrots

Man kann den pK-Wert des Methylrots mit Hilfe des Paares Essigsäure/Acetat, CH_3COOH (=HOAc) und CH_3COO^- (=AcO⁻), deren $\text{pK}=4.7$ bekannt ist, abschätzen. Man kann folgende Aussagen für solche Gleichgewichtsgemische treffen :



So dass man den pH der AcO⁻/HOAc-Gemische mit folgender Beziehung berechnen kann :

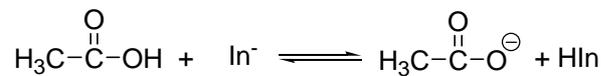
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HOAc}} + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

Experiment

Stellen Sie folgende Gemische ausgehend von HOAc 0,1 M und NaOAc 0,1 M her.

Reagenzglas	1	2	3	4	5
ml HOAc 0.1 M	20	15	10	5	1
ml NaOAc 0.1 M	1	5	10	15	20
Berechneter pH					

Wenn man ein wenig basischen Farbstoffs In^- zu einer Lösung mit den Gleichgewichtskonzentrationen $[\text{HOAc}]_0$ und $[\text{AcO}^-]_0$ gibt, dann muss man diese aufgrund des folgenden Protonentransfers neu betrachten:



Die neuen Gleichgewichtskonzentrationen betragen :

$$\begin{aligned} [\text{HOAc}] &= [\text{HAc}]_0 - [\text{HIn}] \\ [\text{AcO}^-] &= [\text{AcO}^-]_0 + [\text{HIn}] \end{aligned}$$

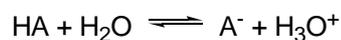
Wenn allerdings die Einschränkung :

$$[\text{HIn}] \ll [\text{HOAc}]_0$$

gerechtfertigt ist, dann verändert sich der pH nicht. Die Zugabe eines Indikators stellt nur eine vernachlässigbare Störung des Systems dar. Schreiben Sie die Farbe der 5 Lösungen auf und versuchen Sie daraus, den pK-Wert des Methylrots mit Hilfe der oberen Gleichungen abzuleiten.

7.2 PUFFERLÖSUNGEN

Die Pufferwirkung ist leicht verständlich, wenn man die logarithmische Form des Massenwirkungsgesetzes des Gleichgewichts betrachtet:



$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Massenwirkungsgesetz})$$

Die Pufferlösungen enthalten grössere Konzentrationen der schwachen Säure HA und ihrer konjugierten Base A^- . Bei der Zugabe von ein wenig starker Säure bleibt der pH praktisch konstant. Tatsächlich wandelt die starke Säure ein wenig A^- zu HA um, aber die Veränderung des Verhältnisses $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ ist minimal. Ebenso bei der Zugabe einer Base zum Gemisch wird ein wenig Säure HA in A^- gewandelt. Allerdings müssen die Konzentrationen von [HA] und $[\text{A}^-]$ im Vergleich zu den hinzugefügten, sauren oder basischen Verunreinigungen gross sein. Die Pufferfähigkeit des Gemischs ist umso grösser, je grösser die Konzentration der Puffersubstanz.

Man muss bemerken, dass jedes Säure-Base-Paar nur für einen bestimmten pH-Bereich eine Pufferwirkung besitzt, zwischen $\text{pH} = \text{pK} - 1$ und $\text{pK} + 1$. Man kann dies erklären, da das Verhältnis $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ am nächsten an 1 liegen sollte.

Das selbe Gleichgewichtsgemisch wird erhalten, wenn man im gleichen Gesamtvolumen folgendes auflöst :

- a mol HA-Säure und b mol eines Alkalihydroxids (z.B. NaOH)
- (a-b) mol HA und b mol eines Alkalisalzes NaA.
- a mol NaA und (a-b) mol einer starken Säure wie HCl.

Diese letzte Lösung unterscheidet sich nur sehr wenig von den beiden vorigen. Erklären Sie warum.

So kann man Puffergemische mit wohl definiertem pH herstellen, wenn man die pK-Werte kennt. *Die Pufferfähigkeit wird durch die Summe der analytischen Konzentrationen der Inhaltsstoffe bestimmt.* Das natürliche Wasser oder die biologischen Flüssigkeiten wie das Blut oder die Zellflüssigkeit sind gepuffert. Verwenden Sie die unteren Säure-Base-Paare für die folgenden Versuche:

Säure	Konjugierte Base	pK
H_3PO_4	H_2PO_4^-	≈ 2
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	≈ 7
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	≈ 12
CO_2	HCO_3^-	6.4
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.2
H_2S	HS^-	7
HS^-	S^{2-}	14
HOAc	AcO^-	4.7
NH_4^+	NH_3	9.3

VERSUCH 31 Pufferung der Lösungen

Berechnen Sie die notwendige Menge Säure oder Base, um folgende Lösungen zu puffern:

- der pH einer Lösung von 10 ml HCl 2M bei ungefähr 5
- der pH einer Lösung von 10 ml HCl 2M bei ungefähr 7
- der pH einer Lösung von 10 ml HCl 2M bei ungefähr 9

Mit Hilfe von Natriumacetat, Natriumbicarbonat (Na_2CO_3), Natriumhydrogenophosphat (Na_2HPO_4) oder Ammoniak.

- (d) der pH einer Lösung von 10 ml NaOH 2 M bei ungefähr 5
- (e) der pH einer Lösung von 10 ml NaOH 2 M bei ungefähr 7
- (f) der pH einer Lösung von 10 ml NaOH 2 M bei ungefähr 9

Mit Hilfe von NH_4Cl , NaH_2PO_4 und HOAc .

Für die verwendeten Salze muss man den Gehalt des Kristallwassers berücksichtigen!
(z.B. $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

Beispiel: den pH von 10 ml HCl 2M auf 5 einstellen.

Verwendeter Puffer: Acetat

$$5 = 4.7 + \lg \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad \text{daraus} \quad \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HOAc}]} = 2$$

$$10 \text{ ml HCl } 2 \text{ M} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}^+$$

HCl neutralisieren mit	$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaOAc}$
damit $[\text{Ac}^-]/[\text{HOAc}] = 2$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaOAc}$

Gesamtzugabe von NaOAc	$6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
	$\approx 5 \text{ g anhydriertes Natriumacetat}$

7.3 FREISETZUNG VON SUBSTANZEN AUS SALZEN

Im oberen Abschnitt haben wir versucht, einen gewissen pH-Wert mittels des Neutralisationsverhältnisses $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ zu erreichen. Natürlich ist es möglich, einen festgelegten Wert für das Neutralisationsverhältnis eines Systems durch pH-Veränderung zu erreichen. Dieses Verhältnis ist nach Wunsch einstellbar.

VERSUCH 32 Freisetzung von Ammoniak aus Ammoniumchlorid

Der pH einer 2M NH_4Cl -Lösung befindet sich bei 4 oder 5, was einem Neutralisationsverhältnis $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ von ungefähr 10^{-4} entspricht, so dass man nicht den Ammoniakgeruch wahrnehmen kann, da die Lösung nur geringe Mengen (Größenordnung von 0,001 % des NH_4^+ -Gehalts) von freiem NH_3 enthält.

Experiment

Man verteilt jeweils 5 ml der 2M NH_4Cl -Lösung auf 5 Reagenzgläser und gibt 1 Tropfen Phenolphthalein und 1 Tropfen Thymolphthalein in jedes Reagenzglas hinzu. Man fügt festes NaHCO_3 in das 2., festes Borax in das 3., ein wenig Natriumcarbonat ins 4. und eine Tablette NaOH in das letzte Reagenzglas hinzu. Diese Zusatzstoffe ermöglichen eine Erhöhung des pH, so dass sich die Werte bei ungefähr 5, 7, 9, 10 und 13 befinden. Diese Werte werden mit Hilfe ihrer Farbe und eines pH-Papiers kontrolliert. Durch Erhöhung des pH wird eine

grössere Menge Ammoniak freigesetzt, was man an dem Geruch erkennen kann. (NICHT DIREKT ÜBER DEM REAGENZGLAS EINATMEN)

Dieser Versuch zeigt uns, dass man NH_3 durch Verdampfung nur dann eliminieren kann, wenn die Lösung alkalisch ist, da das Verhältnis $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ gross sein muss.

VERSUCH 33 Freisetzung von Essigsäure aus Acetat

Zerstossen Sie eine Spatelspitze Natriumacetat und ein wenig Kaliumbisulfat in einem Mörser, damit der charakteristische Essigsäuregeruch freigesetzt wird.

Beim Rühren mit ein wenig KHSO_4 kann man auch andere, schwache Säuren wie SO_2 , HCN , usw. freisetzen. Um die Präsenz von Acetat in einem unbekanntem Gemisch mit Hilfe der obigen Reaktion zu bestimmen, muss man eine Stichprobe mit Kaliumpermanganat mischen. Die Säuren SO_2 , HCN werden oxidiert und es bleibt nur noch die schwache Essigsäure übrig, die man anhand ihres durchdringenden Geruchs erkennt.

Der Assistent wird Ihnen eine Probe geben, die Sie auf Acetat überprüfen sollen. Dazu wird das Pulver mit KMnO_4 und KHSO_4 vermischt und anschliessend zerstossen.

7.4 EXISTENZBEREICH

VERSUCH 34 Existenzbereiche von Säuren und Basen

Experiment

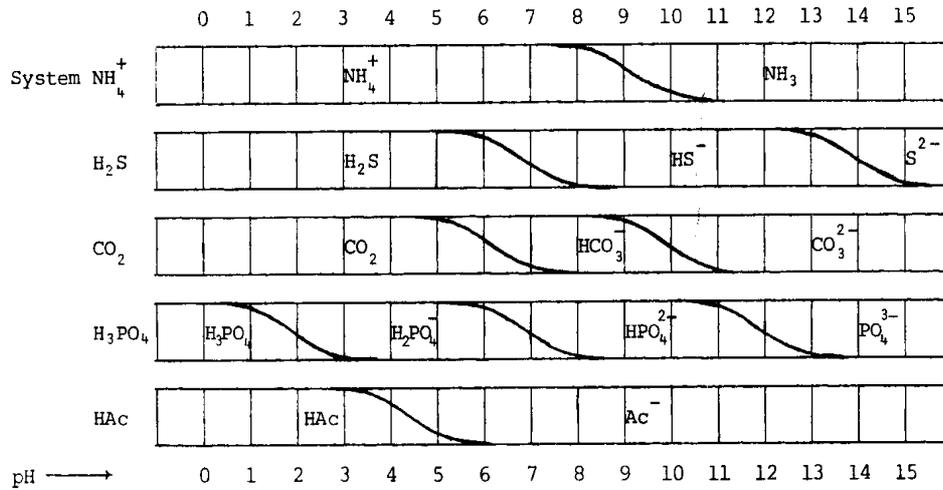
Führen Sie den Versuch unter der Kapelle in Richtung Ventilation durch!!!

Man bereitet eine 1 M Na_2S -Lösung vor und bestimmt den pH. 3 Reagenzgläser werden bis zu 1/3 mit dieser Lösung gefüllt. Das erste Reagenzglas mit Wasser füllen, das zweite mit NH_4Cl 1 M und das dritte mit Essigsäure 1 M.

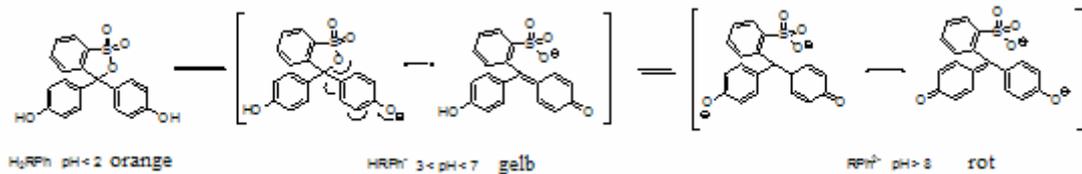
Fragen:

1. Aus welchen Reagenzgläsern wird der H_2S -Geruch freigesetzt?
2. Wieviel beträgt der pH-Wert in den 3 Reagenzgläsern?
3. Warum riecht es aus dem 2. Reagenzglas nach NH_3 und wenig nach H_2S ?
4. Welche Teilchen befinden sich im 2. Reagenzglas?
5. Berechnen Sie das Neutralisationsverhältnis $[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$ für das 2. und 3. Reagenzglas.
6. Welche Menge Säure muss man hinzufügen, um H_2S aus einer Lösung zu verdampfen?
7. Wie steht es um die Stabilität von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$?
8. Was geschieht, wenn man H_2S durch NH_3 strömen lässt?

Das folgende Diagramm zeigt den Existenzbereich von Säuren und ihren konjugierten Basen:



Bei den Indikatoren sieht man die Existenzbereiche der Teilchen mit verschiedenen Protonierungsgrad gut, da sie sich in ihrer Farbe unterscheiden: so dass zum Beispiel das Phenolrot unterhalb von $\text{pH} = 2$ orange ist und das Teilchen H_2RPh enthält, zwischen $\text{pH} = 3$ bis 7 ist es gelb und enthält HRPh^- und oberhalb $\text{pH} = 8$ kommt die rote Farbe vom RPh^{2-} -Ion.

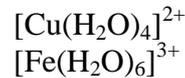


Bemerkung: Die Titrationen werden im Frühlingssemester behandelt.

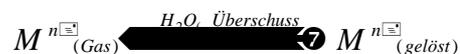
8 BILDUNG VON METALLKOMPLEXEN

Die Metallionen wie Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} (Metalle aus d-Block) können nicht als solche isoliert werden. Im Allgemeinen sind sie von Liganden umgeben und bilden so einen Komplex. Man spricht für einfache Ionen in wässriger Lösung von wässrigen Komplexen.

Zum Beispiel :



Wenn man die einfachen Formeln wie Cu^{2+} , Fe^{2+} verwendet, dann berücksichtigt man nicht das H_2O , da das H_2O einerseits das Lösungsmittel und andererseits den Liganden darstellt. Analog schreibt man nur H^+ statt H_3O^+ . Die Solvatationsenergie dieser wässrigen Komplexe liegt in der Grössenordnung von einigen hundert bis tausend kJ pro Metallion.



Ladung des Metalls	Dissoziationsenthalpie
n = 1	$\Delta H \approx 400 \text{ kJ/mol}$
n = 2	$\Delta H \approx 2000 \text{ kJ/mol}$
n = 3	$\Delta H \approx 4000 \text{ kJ/mol}$

Vergleich: Die Dissoziationsenthalpie von H_2 betr\u00e4gt ca. 400 kJ/mol.

Einige Definitionen :

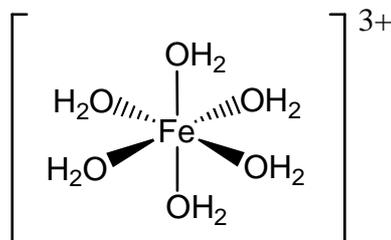
Komplex : Spezies aus mehreren, unabh\u00e4ngig existierenden Liganden (Lewisbase), die an einem einzigen Atom oder zentralen Metallion gebunden sind (Lewiss\u00e4ure).



Ligand : H_2O

- Kann alleine existieren
- Ist eine Lewisbase (e-Paar des Sauerstoffs)

Metallion : Fe^{3+}



Lewisbase :

Elektronenpaardonator

Beispiele : NH_3 , H_2O

Lewisäure: Elektronenpaarakzeptor
Beispiele : Fe^{2+} , BF_3

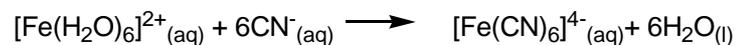
Koordinationszahl eines Metalls : Anzahl Atome direkt am Zentralion gebunden

Die Strukturen der Komplexe

Viele Komplexe werden einfach durch Mischung einer Lösung eines *d*-Metalls mit einer geeigneten Base hergestellt.

Die Komplexe können durch **Substitutionsreaktionen** gebildet werden, während denen eine Lewisbase eine andere vertreibt und deren Platz einnimmt.

Beispiel : Die CN^- -Ionen verjagen die Wassermoleküle.

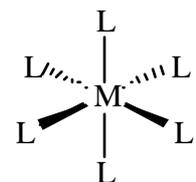


Das zentrale Metallion (*d*-Metall) in einem Komplex ist eine Lewisäure (Elektronenpaarakzeptor) und die an ihm angehängten Gruppen sind Lewisbasen (Elektronenpaardonator). Diese Gruppen werden **Liganden** genannt. Man sagt, dass die Liganden am Metall koordiniert sind, wenn sie den Komplex bilden. Dieser Bindungstyp ist der Ursprung des Begriffs **Koordinationsbindung**.

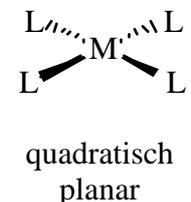
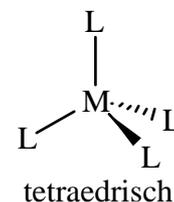
Die direkt am Zentralion angehängten Liganden (allgemein in Klammern geschrieben) bilden **die Koordinationssphäre** des Zentralions. Die Anzahl Atome, die direkt am Metallion gebunden sind, bezeichnet man als **Koordinationszahl**.

Die Mehrheit der Komplexe besitzen eine Koordinationszahl von 4 oder 6, d.h. das 4 oder 6 Liganden am Metallion angehängt sind.

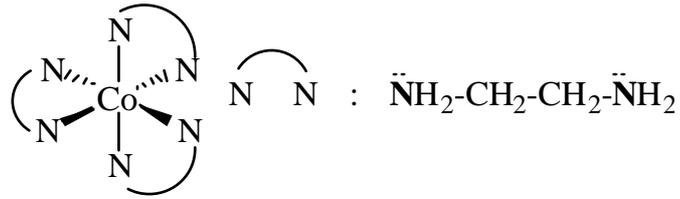
- In den meisten Fällen befinden sich in den Komplexen mit einer Koordinationszahl von 6 diese Liganden in den Ecken eines Oktaeders mit dem Metall im Zentrum; sie werden **oktaedrische Komplexe** genannt.



- In den Metallkomplexen mit einer Koordinationszahl von 4 sind die Liganden entweder in den Ecken eines Tetraeders oder in denen eines Quadrats. Die 2 Typen werden als **tetraedrische Komplexe** bzw. als **quadratisch planar** bezeichnet.



- Viele Liganden wie H_2O , NH_3 und CN^- besetzen nur eine Stelle in der Koordinationssphäre. Sie werden **einzählige Liganden** genannt.
- Gewisse Liganden wie Ethylendiamin ("en") $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ können gleichzeitig mehrere Stellen besetzen. Sie werden **mehrzählige Liganden** genannt (2 Stellen : **zweizählig**, 3 Stellen : **dreizählig**...). Die Komplexe, die mindestens einen mehrzähligen Liganden besitzen, werden als **Chelate** bezeichnet.

Beispiel : $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 

Bemerkungen : Die Modifikation der Energieniveaus (vor allem derjenigen der d-Elektronen), die durch die Komplexbildung eines Metallions verursacht wird, ermöglicht die Interpretation der Absorptionsspektren der Komplexe und die Erklärung ihrer oft starken **Verfärbung**.

Die Metallionen M^{n+} befinden sich allgemein in ihrem Koordinationsbereich (zum Beispiel Käfig des Feststoffs oder umgeben von Liganden). Sie können nicht als solches isoliert werden.

Die untenstehende Tabelle fasst einige, übliche Liganden zusammen :

Struktur	Name	Struktur	Name
H_2O	aqua		oxalato (ox)
NH_3	amin		Ethylenediamintetraacetato (EDTA)
CO	carbonyl	SO_4^-	sulfato
	ethylenediamin (en)	HO^-	hydroxo
F^-	fluoro	CN^-	cyano (M-CN)
Cl^-	chloro	SCN^-	thiocyanato
Br^-	bromo	CO_3^{2-}	carbonato

Die Isomerie in den Metallkomplexen

Die Moleküle oder Ionen mit der gleichen chemischen Zusammensetzung aber unterschiedlicher Struktur werden **Isomere** genannt.

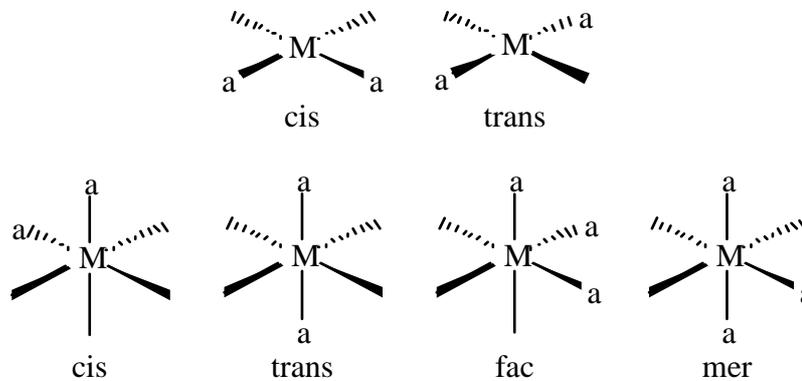
Die Metallkomplexe stellen mehrere Isomerietypen dar. Die zwei wichtigsten sind die geometrische und optische Isomerie. Die geometrischen Isomere (Diastereoisomere) und die optischen Isomere (Enantiomere) bilden Stereoisomere.

- **Geometrische Isomerie**

Die geometrischen Isomere haben Koordinationssphären mit der gleichen Zusammensetzung aber mit unterschiedlicher geometrischer Anordnung.

Die chemischen und physiologischen Eigenschaften der geometrischen Isomere sind verschieden. Zum Beispiel ist das *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] schwach orange-gelb mit einer Löslichkeit von 0.252 g pro 100 g Wasser; es wird in der Chemotherapie verwendet. Das *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] ist dunkel-gelb mit einer Löslichkeit von 0.037 g pro 100 g Wasser und zeigt keine chemotherapeutische Wirkung.

Beispiele :

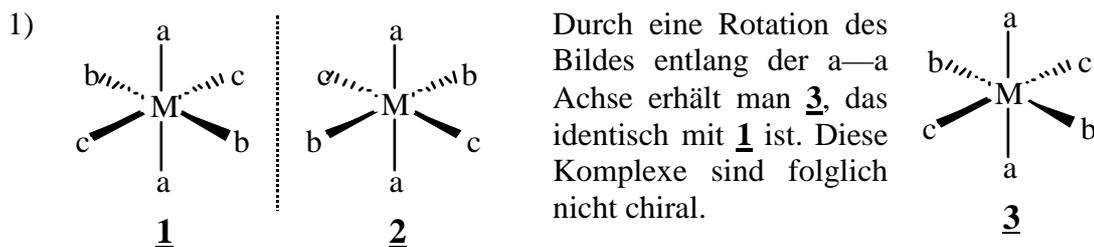


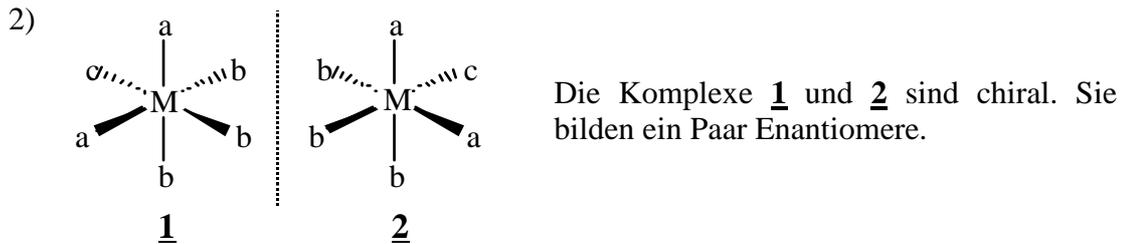
- **Optische Isomerie**

Diese Isomerie ist gegeben, wenn ein Molekül (oder ein Ion) und sein Spiegelbild strukturell nicht identisch sind. Ein Molekül, das von seinem Spiegelbild verschieden ist, wird als **chiral** bezeichnet. Die optischen Isomeriepaare werden **Enantiomere** genannt.

Die Enantiomere besitzen die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften ausser in zwei Punkten : sie können unterschiedlich mit anderen chiralen Verbindungen reagieren und sie sind optisch aktiv, d.h. sie haben verschiedene Auswirkungen auf das planare, polarisierte Licht. Allerdings sind ihre physiologischen Wirkungen manchmal komplett verschieden.

Beispiele :





Gleichgewichte der Komplexbildung

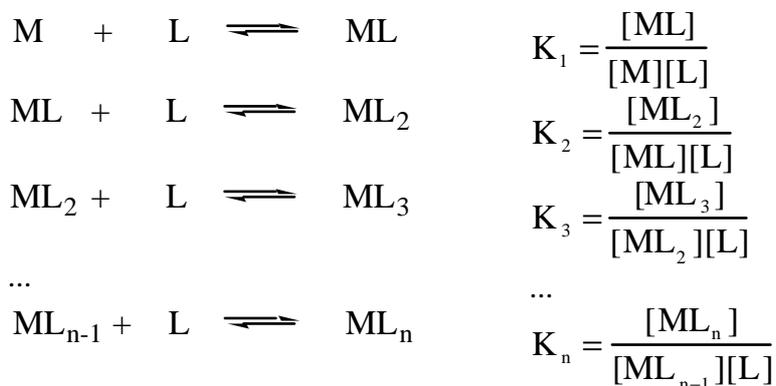
Ein konkretes Beispiel für die Gleichgewichte der Komplexbildung stellt die Reaktion des Fe^{3+} mit SCN^- zum Komplex $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{NCS})]^{2+}$ dar:



Die Gleichgewichtskonstante K_f ist die **Komplexbildungskonstante**. Die Konzentration von H_2O erscheint nicht darin, da man sie in einer verdünnten Lösung als konstant voraussetzt und sie folglich in K_f enthalten ist.

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+}}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}[\text{NCS}^-]}$$

Für den allgemeinen Fall des Komplexes ML_n betragen die Komplexbildungskonstanten nach jeder Etappe :



Wenn man die Konzentration des Endprodukts (der Komplex ML_n) berechnen will, dann verwendet man die **globale Komplexbildungskonstante** β_n :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \cdot K_n$$

Der Kehrwert von K_f , die **Komplexdissoziationskonstante** K_d , ist manchmal auch nützlich :



Inerte und labile Komplexe

Die Komplexe, in denen die Liganden schnell durch andere ersetzt werden, nennt man labil; die Komplexe, bei denen die Substitution der Liganden langsam abläuft, nennt man inert.

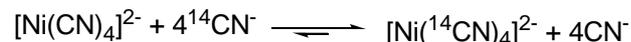
Um diese Unterscheidung zu quantifizieren, hat Henri Taube vorgeschlagen, die Komplexe mit einer Ligandensubstitution unter einer Minute als labil zu bezeichnen ($T=25^{\circ}\text{C}$, c (Reaktanden)=0.1M).

Bemerkung : nicht STABILITÄT und INERTIE verwechseln (Instabilität und Labilität).
Ein stabiler Komplex ist nicht immer inert und ein instabiler Komplex nicht immer labil.

Beispiel : Das Cyanidion bildet sehr stabile Komplexe mit Metallionen wie Ni^{2+} und Hg^{2+} . Die Stabilität gibt an, dass das folgende Gleichgewicht stark auf der rechten Seite liegt und dass Ni^{2+} die CN^- -Ionen als Liganden statt H_2O bevorzugt :



Wenn das Cyanidion mit ^{14}C zur Lösung hinzugefügt wird, dann wird es quasi sofort in den Komplex eingebaut :



So bedeutet die Stabilität des Komplexes nicht gleich seine Inertie.

Die **Stabilität** eines Komplexes hängt von der Differenz der freien Energie zwischen den Reaktanden und den Produkten ab. Eine stabile Verbindung wird eine geringere freie Energie als die möglichen Produkte besitzen.

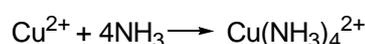
(↪ THERMODYNAMIK).

Die **Labilität** eines Komplexes hängt von der Differenz der freien Energie zwischen den Reaktanden und dem aktivierten Komplex ab; wenn diese Aktivierungsenergie gross ist, dann wird die Reaktion langsam ablaufen

(↪ KINETIK).

8.1 EINFACHE KOMPLEXE

Bei den einfachen Ionen kann man leicht die Wassermoleküle im hydratisierten Bereich durch andere Liganden ersetzen. Dies ist zum Beispiel der Fall für viele Metallionen, wo das Wasser durch NH_3 ersetzt wird, wenn man Ammoniak hinzugibt. Oft erscheint uns diese Reaktion als einfache Addition von NH_3 -Molekülen ; leicht da die Wassermoleküle nicht in der Gleichung erwähnt werden.



Anstatt von NH_3 kann das Wasser auch von F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , AcO^- , S_2^- , NCS^- , CN^- , usw. substituiert werden.

Während dem Ligandenaustausch beobachtet man oft einen Farbwechsel. Erklären Sie mit Hilfe der Energie der d-Orbitale, warum dies so ist.

VERSUCH 35 Relative Stabilität der Fe(III)-Komplexe

Experiment

Man gibt ~500 mg Eisen(III)hexaaquatrichlorid $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ in 2 ml Schwefelsäure in ein grosses Reagenzglas. Dieses Gemisch wird erhitzt, bis man eine milchartige Suspension erhält. Nach Abkühlung gibt man die Suspension zu ca. 30ml Wasser in ein Becherglas hinzu. Teilen Sie nacheinander 5 ml dieser Lösung in 5 Reagenzgläser auf. Geben Sie dann folgendes hinzu :

Reagenzglas 1 : fünf Spatelspitzen Ammoniumthiocyanat (NH_4NCS)

Reagenzglas 2 : fünf Spatelspitzen Natriumacetat ($\text{NaAcO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bis die braune Farbe bleibt

Reagenzglas 3 : 5 ml konzentrierte Salzsäure (HCl)

Reagenzglas 4 : ~1,5 g Natriumfluorid (NaF)

Man erhält folgende Komplexe :

1 : Thiocyanatkomplex (Ligand NCS^-)

2: Acetatkomplex (Ligand CH_3COO^-)

3: Chlorokomplex (Ligand Cl^-)

4: Fluorokomplex (Ligand F^-)

5: Aquakomplex (Ligand H_2O) des Fe(III)

Mischen Sie in der Folge ~1 ml der Lösungen in einem Verhältnis von 1:1 :

- 1 und 2
- 1 und 3
- 1 und 4
- 2 und 3
- 2 und 4
- 3 und 4.

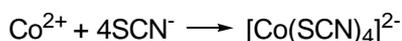
Dadurch erhält man alle möglichen Kombinationen der Lösungen 1 bis 4. Beobachten Sie beim Mischen die Reaktionen der Ligandenaustausche.

Stellen Sie eine Stabilitätsskala der fünf Eisenkomplexe ausgehend von Ihren Beobachtungen auf. Schreiben Sie die Reaktionen der verschiedenen Komplexbildungen und der Ligandenaustausche nieder.

VERSUCH 36 Der Kobaltthiocyanatkomplex

Da H_2O durch andere Liganden bei der Komplexbildung im Wasser ausgetauscht wird, ist es sinnvoll anzunehmen, dass sich in nicht wässrigen Lösungsmitteln die relative Stabilität der Komplexe verändert.

Die Erkennung von Co(II) -Salzen ist leicht, da das Co^{2+} -Ion einen dunkel-blauen Thiocyanatkomplex bildet:



Experiment :

- a) In einem Reagenzglas wird festes Ammoniumthiocyanat zu einer verdünnten Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ gegeben, bis diese blau verfärbt ist. Da der Komplex nur sehr gering stabil ist und eine massvolle Verdünnung die Dissoziation verursacht, wird die blaue Lösung durch Verdünnung schwach rosa.

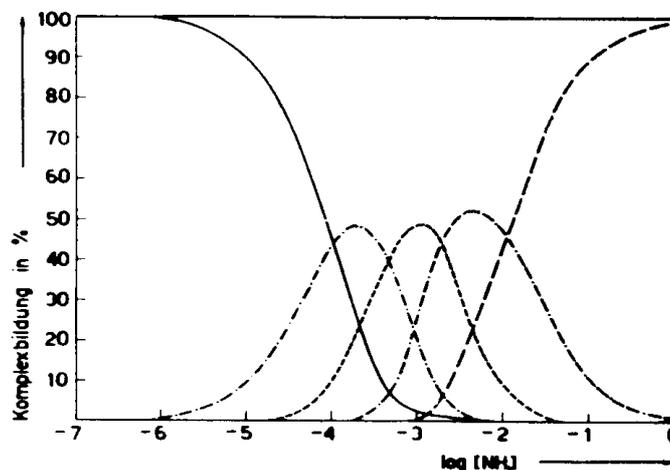
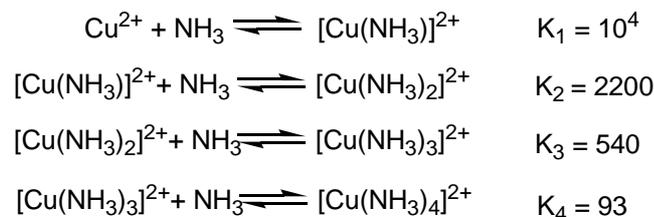
Geben Sie Pentanol oder Ether zur rosaroten Lösung hinzu und schütteln Sie kräftig. Die organische Phase verfärbt sich blau, da das komplexierte Salz $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ dissoziiert ist, und kann extrahiert werden. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man die Erkennung von Co einfacher machen.

- b) Bem. : Das Fluorid hat keine Auswirkung auf den Kobaltthiocyanatkomplex. Das ist wichtig, wenn man Co in Präsenz von Fe feststellen möchte. Der Kobalt verfärbt sich blau und das Eisen rot bei Thiocyanat-Präsenz und die beiden Farben gehen in die organische Phase des Ethers oder des Pentanols über. Wenn man jedoch Fluorid dazugibt, dann verschwindet die rote Farbe des Eisenthioocyanatkomplex und die blaue Farbe des Kobaltthioocyanatkomplex wird hervorgehoben.

In einem Reagenzglas bereiten Sie eine wässrige Lösung mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vor. Geben Sie Ammoniumthiocyanat hinzu. Fügen Sie Ether hinzu und schütteln Sie, um die Komplexe extrahieren zu können. Danach geben Sie NaF dazu und schütteln. Beobachten Sie die Farbwechsel und erklären Sie sie.

8.2 KOMPLEXBILDUNG IN ETAPPEN

Im Allgemeinen bilden sich die Komplexe in Etappen. Die untere Grafik zeigt die Variation (in %) der Zusammensetzung eines Gemischs in verschiedene Kupfer-Ammoniak-Komplexe in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration ($\log[\text{NH}_3]$). Die Gleichungen der Komplexbildung werden unten abgebildet.



Wenn man die Ammoniakkonzentration in der Lösung erhöht ($>10^{-6}$), dann nimmt die $[\text{Cu}^{2+}]$ -Konzentration signifikativ ab.

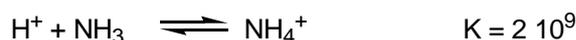
Der Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ tritt als erster in der Lösung auf. Wenn sich die Ammoniakkonzentration in der Größenordnung von 10^{-4} befindet, dann erscheint auch der Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und so weiter.

Wenn die Ammoniakkonzentration einen Wert von 10^{-2} (mol/l) erreicht hat, dann ist die Lösung folgendermassen zusammengesetzt :

- 42 % $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 48 % $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$
- 10 % $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

Die Summe der Konzentrationen aller Kupferkomplexe ist gleich der Gesamtkonzentration des Kupfers (d.h. 100 %).

Man kann diese Verhältnisse leicht mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 , usw. der Komplexbildungsreaktionen berechnen, die man ausgehend von einer quantitativen Auswertung der Auswirkung auf den pH erhalten hat. Die Werte für K zeigen, dass diese Gleichgewichte im Vergleich zur Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion leicht auf die rechte Seite verschoben sind :



Die erwähnten Komplexe in den Versuchen **35** und **36** haben ebenfalls schwache Komplexbildungskonstanten, so dass einige von ihnen sich bereits bei der Verdünnung zersetzen.

8.3 PRÄPARATIVE CHEMIE DER KOMPLEXE

Die Inertie eines Komplexes ermöglicht dessen Isolation bei Bedingungen, bei denen er instabil ist. Der Mangel an Reaktivität ist für Komplexe mit dem Zentralatom Cr(III), Co(III), Rh(III), Ir(III), Pt(II) oder Pt(IV) stark betont. Die relative Stabilität der Komplexe kann durch präparative Studien bestimmt werden.

Die Komplexe mit verschiedenartigen Liganden besitzen interessante Eigenschaften und Verhalten. Zum Beispiel wird der Co(III)komplex mit den Liganden NH_3 und CO_3^{2-} leichter CO_3^{2-} als den NH_3 -Liganden gegen einen Liganden wie H_2O , Cl^- oder NO_2 austauschen.

VERSUCH 37 Herstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$

Vorsicht mit den Perchloraten : Explosionsgefahr

NaClO₄ R 9-22

S 13-22-27

Experiment

In einem Erlenmeyer werden 1.5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 7 ml Wasser gelöst. Man gibt 3 g Ammoniumcarbonat und 6 ml konz. NH_3 hinzu. Bei Zimmertemperatur wird bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Danach fügt man ca. 2 ml H_2O_2 30% unter ständigem Rühren hinzu. Die Lösung wird leicht zum Sieden gebracht. Nach ungefähr 1 Minute schlägt

die Lösung von blau-violett zu rot-violett um. Sie wird während 3 Minuten bei leichtem Sieden gelassen und 5 g festes NaClO_4 werden zum Gemisch gegeben. Nach Abkühlung (unter laufendem Wasser) wird der Erlenmeyer für 15 Minuten ins Eis bei 0°C gesteckt. Das purpur-rote, kristalline Co(III) tetraamincarbonatperchlorat wird anschliessend durch ein Fritteglas filtriert und mit Ethanol gewaschen.

VERSUCH 38 Herstellung von $\text{cis-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Experiment

In einem Reagenzglas mit 0.5g $[\text{Co(NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$ werden vorsichtig 4 ml konz. HCl hinzugegeben. Es kommt zur Bildung von $\text{cis-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, das in konz. HCl schwerlöslich ist und zu einem CO_2 -Ausstoss führt. Es wird gut mit einem Glasstab gerührt, dann nach Abnahme des CO_2 -Ausstosses zentrifugiert. Die Flüssigkeit wird vom Feststoff getrennt. Der Niederschlag wird in einem Reagenzglas in Ethanol gegeben. Zentrifugieren, filtrieren, mehrmals den Rückstand mit Ethanol waschen, um die restliche Säure zu entfernen. Der Komplex $\text{cis-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (violett) wird vakuumdicht getrocknet. Den trockenen Komplex wiegt man ab und berechnet die Ausbeute. Der Komplex wird für den Versuch 36 aufbewahrt.

VERSUCH 39 Herstellung von $\text{trans-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Experiment

In einem Reagenzglas mit 0.5g $[\text{Co(NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$ werden vorsichtig 4 ml konz. HCl hinzugefügt. Es kommt zur Bildung von $\text{cis-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, das in konz. HCl schwerlöslich ist und zu einem CO_2 -Ausstoss führt. Die Suspension wird vorsichtig während 2 Minuten leicht zum Sieden gebracht.

Die Lösung verfärbt sich grün. Nach Abkühlung zentrifugiert man das Ganze. Die Flüssigkeit wird vom Feststoff getrennt. Der Niederschlag wird in einem Reagenzglas mit Ethanol gegeben. Man zentrifugiert und trennt den Feststoff von der Flüssigkeit. Man gibt den Komplex in 0.5-1 ml Wasser hinein. Mit einem Glasstab wird gerührt, dann filtriert und der Komplex $\text{trans-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit Ethanol gewaschen. Er wird anschliessend vakuumdicht getrocknet. Man wiegt den trockenen Komplex ab und berechnet die Ausbeute. Der Komplex wird für Versuch 36 aufbewahrt.

Bemerkung :

Die Suspension im Wasser wird verwendet, um den cis-Komplex zu eliminieren. Tatsächlich erhält man oft ein Gemisch von cis und trans. Wenn man zu wenig erhitzt, dann enthält das Gemisch ein wenig $\text{cis-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, das nicht reagiert hat; wenn man zu stark oder zu lange erhitzt, dann wandelt sich der Komplex $\text{trans-[Co(NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wieder um.

VERSUCH 40 Substitutionsreaktion der Co(III) komplexe

Experiment

- a) Eine Spatelspitze $[\text{Co(NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$ wird in 4 ml Wasser aufgelöst. Die Lösung wird auf 4 Reagenzgläser verteilt. Geben Sie folgendes hinzu :

Reagenzglas 1 : 1 Tropfen konzentrierte HNO_3

Reagenzglas 2 : 1 Tropfen konzentrierte HCl

Vergleichen Sie die Farbe mit den Lösungen 3 und 4. In 1 und 2 kommt es zur Bildung des roten, wässrigen Komplex $\text{cis}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. In den Reagenzgläser 3 und 4 bildet sich der Carbonatkomplex $\text{cis}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$. Die Lösungen 1 und 2 werden zum Sieden gebracht : Lösung 1 behält ihre rote Farbe (des wässrigen Komplex), während Lösung 2 aufgrund der Bildung von $\text{cis}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ violett wird. Vergleichen Sie die Farbe der Lösung 2 mit einer Probe des Komplexes aus Versuch 35.

Die Lösung in Reagenzglas 3 wird während 1 Minute zum Sieden gebracht. Diese wird braun-schwarz und es kommt zur Bildung eines flockigen Niederschlags von $\text{Co}(\text{OH})_3$.

- b) Wenn man gut bis zur Neutralisation gewaschen hat, dann ist der grüne Komplex $\text{trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ bei Zimmertemperatur nicht gut in Wasser oder verdünnter HCl löslich. In einem Reagenzglas wird verd. HCl zu einer Spatelspitze $\text{trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Versuch 35) hinzugefügt. In ein anderes Reagenzglas wird Wasser zu einer Spatelspitze $\text{trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ hinzugegeben. Beschleunigen Sie die Auflösung durch Erhitzen. Der Komplex löst sich im Wasser und bildet $\text{Co}(\text{OH})_3$. Es kommt zur Bildung des violetten $\text{cis}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in der verdünnten Salzsäure.

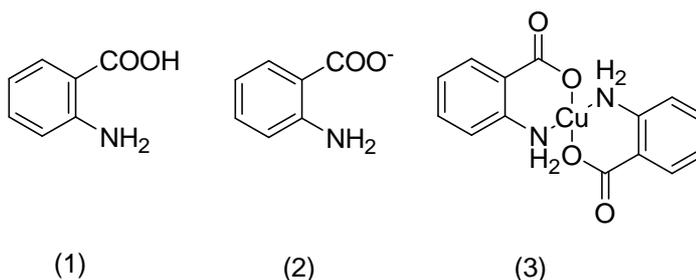
Bemerkung : Anscheinend sind all diese Komplexe in wässriger Lösung aus thermodynamischer Sicht nicht stabil. Allerdings sind sie genug inert, damit man sie für Versuche bei Zimmertemperatur verwendet.

Ein klassischer Beweis für die oktaedrische Konfiguration der Atomliganden in den $\text{Co}(\text{III})$ komplexe wird durch die Existenz der 2 Isomere MA_4B_2 , z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ cis und trans, gegeben.

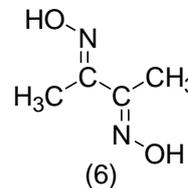
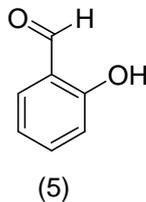
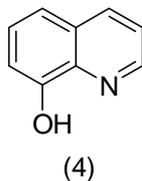
8.4 CHELATKOMPLEXE

Es gibt Liganden mit mehreren Koordinationsstellen, d.h. sie können sich mehrmals mit dem Metall verbinden. Es handelt sich allgemein um organische Moleküle mit mehreren Sauerstoff- oder Stickstoffatomen. Solche Komplexbildner werden Chelate genannt und die so gebildeten Komplexe werden als Chelatkomplexe bezeichnet.

Alle organischen Fällungsmittel, die zur gravimetrischen Bestimmung von Metallen dienen (*siehe Frühlingsemester*), sind solche Chelate. Das Anion (2) der Aminobenzoesäure (1) besitzt eine Carboxylatgruppe, die sich an einem Metall koordinieren lässt, und eine freie Aminogruppe, die sich bei Komplexbildungen wie ein Ammoniakmolekül verhält. So bildet sich zum Beispiel der Kupferkomplex (3).



In diesem Komplex wird das Kupferion von grossen, organischen Liganden umgeben. Ausserdem verhält er sich wie ein organisches Molekül, da er nicht geladen ist. Dies erklärt die schwache Auflösung solcher ungeladener Chelatkomplexe im Wasser. Man verwendet sie für die Gravimetrie und man findet sie auch bei der Fällung mit 8-quinolinol (4), Salicylsäurealdehyd (5) und den roten Nickelkomplex mit dem Dimethylglyoxim (6).



Die ungeladenen, schwach wasserlöslichen Chelatkomplexe lösen sich gut in organische Lösungsmittel auf. So kann man häufig die Metalle aus der wässrigen Phase in ein organisches Lösungsmittel dank dieser Chelate extrahieren. Man kann solche Extraktionsmethoden zur Trennung von 2 Metallkationen, zu ihrer qualitativen Erkennung und zu ihrer quantitativen Bestimmung durch Titration verwenden. Man gibt immer die Lösung des Metallsalzes zur Lösung des Komplexbildners in ein organisches Lösungsmittel, das nicht mischbar mit Wasser ist, dazu. Die beiden Lösungen werden durch starkes Schütteln (Extraktion) gut gemischt. Nachher trennen sich allmählich die beiden flüssigen Phasen. So begibt sich die organische Phase je nach ihrem spezifischen Gewicht unter (z.B. bei Chloroform oder Dichloromethan) oder über die wässrige Phase (z.B. bei Ether oder Pentanol).

VERSUCH 41 Extraktion des Zinks durch Dithizon

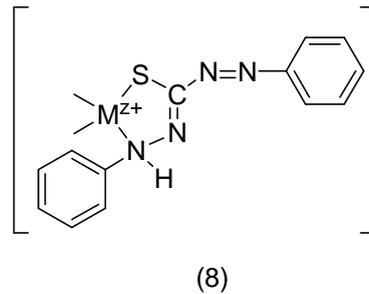
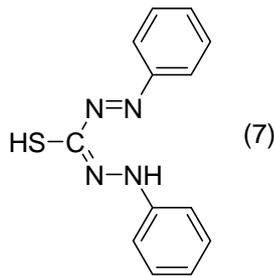
In sehr verdünnten Lösungen ist es schwierig das Metall mit Hilfe von Fällungsmitteln zu erkennen. Es erscheint eine leichte Trübung, wenn man eine Zinklösung mit Phosphaten lange stehen lässt.

Experiment :

Man stellt eine sehr verdünnte Zinksulfat-Lösung her (ca. 3 mg pro Liter, entspricht einer Zinkkonzentration von etwa 10^{-5} mol/l). Mit Hilfe des Chelaten Dithizon, das nur in organische Lösungsmittel löslich ist, kann man die Präsenz von Zink beweisen.

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Dithizon (7) in ungefähr 5ml Dichloromethan gelöst. Die Farbintensität sollte so sein, dass man noch durch die Lösung sehen kann. Man gibt danach ein wenig Zinklösung dazu und schüttelt. Die organische Phase schlägt von grün zu rot um. Es kommt zur Bildung eines roten Zinkkomplexes mit Dithizon (8). So ist das Metall von der wässrigen in die organische Phase übergegangen.

Analoge Reaktionen finden mit Cd, Hg, Ag, Cu und anderen, Sulfide bildenden Metallen statt.



Bei solchen Chelatkomplexen erkennt man, dass das Metallatom einem oder mehreren Atomringen angehört (8). Solche Ringe werden Chelatkerne genannt. Neben einigen Ausnahmen besitzen die Kerne 5 oder 6 Glieder.

Die Chelatkomplexe sind immer stabiler als die entsprechenden Komplexe mit einfachen Liganden. Der Aminobenzosäure-Komplex (3) ist stabiler als der Kupfer(II)diacetyldiaminkomplex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NH}_3)_2]$, obwohl dieser im Wasser löslich ist. Im Wasser tauscht er seine Liganden gegen Lösungsmittelmoleküle aus.

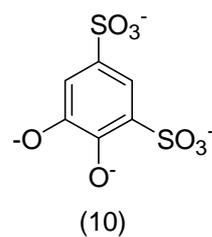
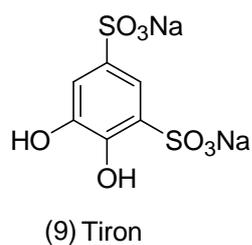
VERSUCH 42 Eisen(III)tironkomplex

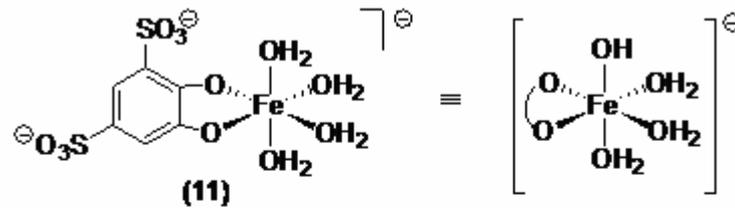
Man bereitet 15 ml einer sehr verdünnten und schwach sauren FeCl_3 -Lösung vor. Geben Sie eine Spatelspitze Tiron (dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt) hinzu. Es bildet sich ein blauer Komplex. Verteilen Sie die Lösung auf 3 Reagenzgläser.

Reagenzglas 1 : Natriumacetat wird hinzugefügt (wird violett)

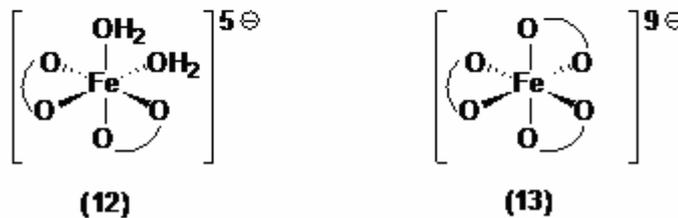
Reagenzglas 2 : verdünntes Ammoniak wird hinzugefügt (wird rot)

Geben Sie die verwendeten Mengen an und vergleichen Sie die Farben der Komplexe, die den Strukturen (11), (12) und (13) entsprechen. Ordnen Sie jedem Komplex seine Farbe zu.





stabil in saurem Milieu



stabil bei leicht basischem pH
mit einem Tiron-Überschuss

Stabil in basischem Milieu

Bei der komplexometrischen Titration des Eisens wird das Tiron als Indikator verwendet. Es kommt bei der Komplexbildung mit Tiron zu keinem Niederschlag, da diese Komplexe geladene Teilchen sind. Ausserdem kann das Tiron nicht zur Extraktion dienen. Die Tartarsäure-, Zitronensäurekomplexe und auch die diejenigen des Komplexons zeigen ein analoges Verhalten.

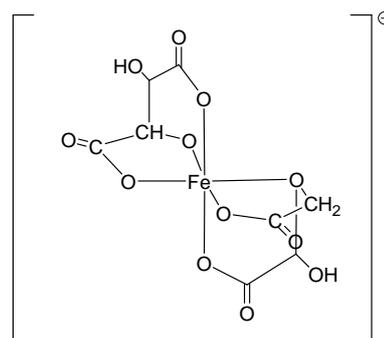
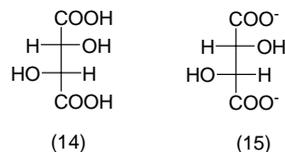
VERSUCH 43 Eine Gruppe blockieren (maskieren)

Experiment

Man stellt 5 ml einer FeCl_3 -Lösung und 5 ml einer CuSO_4 -Lösung her. Man gibt eine Spatelspitze Natriumkaliumtartrat (Seignettesalz) zu beiden Lösungen hinzu (Bildung resistenter Komplexe). Schreiben Sie die Farben auf, geben Sie NaOH dazu. Was geschieht? Notieren Sie die Gleichungen.

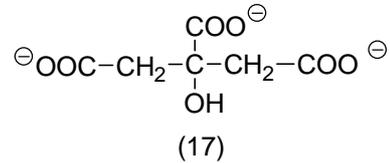
Bemerkung :

Das L-Tartrat (15) entspricht dem Anion der Weinsäure (14). Dieses kann sich mit Hilfe von mehreren Sauerstoffatomen um das Metall koordinieren, wie die Struktur (16) zeigt:

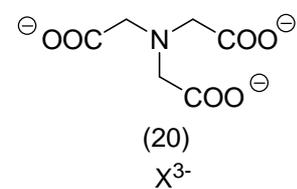
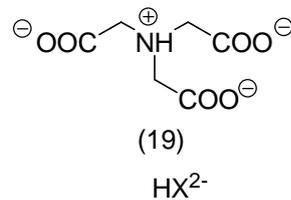
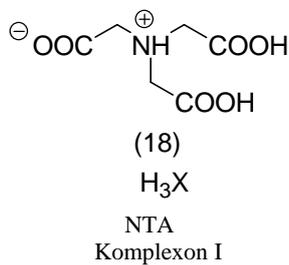


Erklären Sie die Bedeutung von L im L-Tartrat.

Die Tartrate werden oft verwendet, um ein Metall zu verbergen oder zu schützen, d.h. eine Fällung oder eine weitere Reaktion zu verhindern. Zu diesem Zweck wird auch häufig die Zitronensäure bzw. die Citrate benutzt (17):

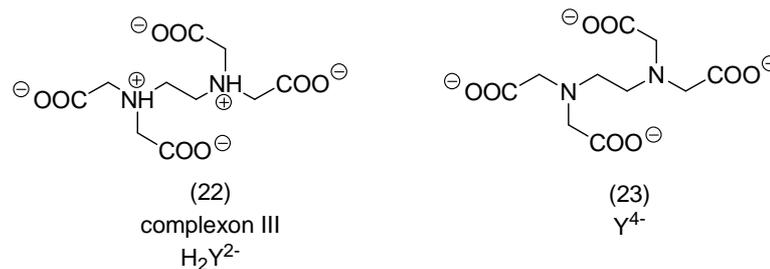
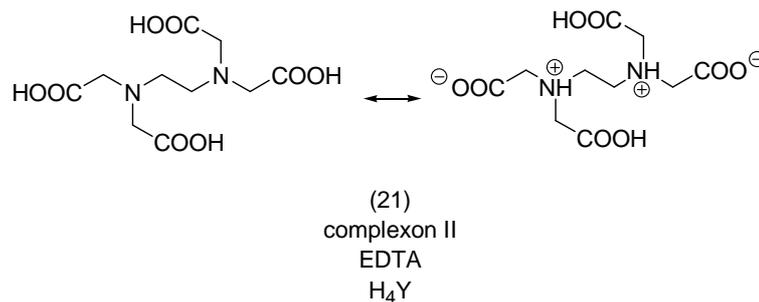


Die Komplexe sind auch Chelate. Zu den wichtigsten gehören die Nitrilotriessigsäure NTA (Komplexon I, (18)) und das Ethylendiamintetraacetat EDTA (Komplexon II, (21)) dazu:



Nach (18) sind im NTE drei „Moleküle von Essigsäure CH_3COOH “ durch ein Aminostickstoffatom verbunden.

Man kürzt EDTA mit dem Symbol H_4Y ab, so dass man die Formeln H_2Y^{2-} bzw. Y^{4-} für die Dissoziationsetappen (22) und (23) erhält. Wie das NTE (18) ist freies EDTA (21) schwach wasserlöslich und man kann es im Handel als Komplexon II kaufen. H_4Y ist nur eine Dicarbonsäure mit den pK-Werten von 2.0 und 2.7, da sich zwei der vier Protone auf die beiden, basischen Stickstoffatome befinden. Wenn man die beiden, stark sauren Protone mit NaOH neutralisiert, dann erhält man das Salz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, deren Dihydrat im Handel unter den Namen Komplexon III verkauft wird : das Anion dieses Salzes H_2Y^{2-} (22) besitzt als Protonendonator die pK-Werte von 6.2 und 10.3.



VERSUCH 44 Die Auswirkung der Komplexbildung mit Nitrilotriacetatsäure auf den pH

Theorie

Auswirkung auf den pH während der Komplexbildung:

In einer Ammoniumchlorid-Lösung existiert das Gleichgewicht zwischen NH_4^+ (im Überschuss) und einer kleinen Menge von NH_3 . Der pH (= 5) kann mit Hilfe der Gleichung bestimmt werden :

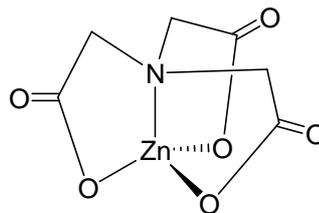
$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Wenn man Zn^{2+} -Ionen hinzufügt, die mit NH_3 komplexieren, dann nimmt das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ ab und der pH ebenfalls.

Experiment

Man mischt in einem Erlenmeyer von 100 ml ca. 2 g Komplexon I mit 50 ml Wasser. Die Suspension wird zum Sieden gebracht. Die Lösung wird stark sauer, da ein Teil der schwach löslichen Säure dissoziiert. Man fügt Methylrot hinzu und dann wird mit NaOH bis zur gelben Färbung der Lösung neutralisiert. Die Lösung enthält das Dinatriumsalz Na_2HX des NTA. Schätzen Sie den pH mit Hilfe eines pH-Papiers ab.

Man gibt eine neutrale Zn^{2+} -Lösung ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH mit NaOH einstellen) zu 50 ml der obigen Lösung dazu. Die auftretende Auswirkung auf den pH ist viel grösser als diejenige mit den Ammoniumionen. Diese Reaktion entspricht folgender Gleichung:



(24)

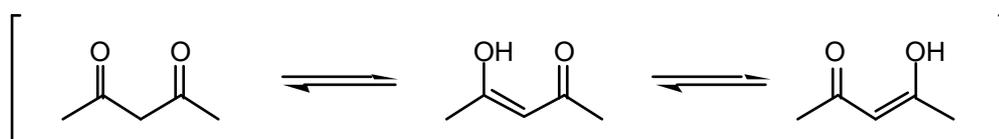
Bei dem Komplex ZnX^- (24) glaubt man, dass sich das basische Stickstoffatom am Metall koordiniert, wie wir für den Komplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ gesehen haben. Ausserdem sind die Carboxylgruppen auf die selbe Weise wie im Acetatkomplex $[\text{Zn}(\text{AcO})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ koordiniert. So wird die grössere Stabilität der Chelatkomplexe (24) im Vergleich zu Komplexen mit einfachen Liganden (NH_3 und Acetat) mittels der viel grösseren Auswirkung auf den pH gezeigt.

9 PRÄPARATIVE ARBEITEN

VERSUCH 45 Tri(acetylacetonato)eisen(III) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$

Man löst etwa 2g Eisen(III)chlorid unter Zusatz von wenig konz. HCl in etwa 5 ml Wasser und fügt zur klaren Lösung etwa 10 ml einer gesättigten Lösung von Natriumacetat sowie einen kleinen Überschuss von Acetylaceton hinzu. Man mischt gründlich, worauf $\text{Fe}(\text{acac})_3$ bald ausfällt. Abfiltrieren, mit Wasser waschen und aus Essigsäureethylester (=Ethylacetat) umkristallisieren. Im Vakuumexsikkator trocknen.

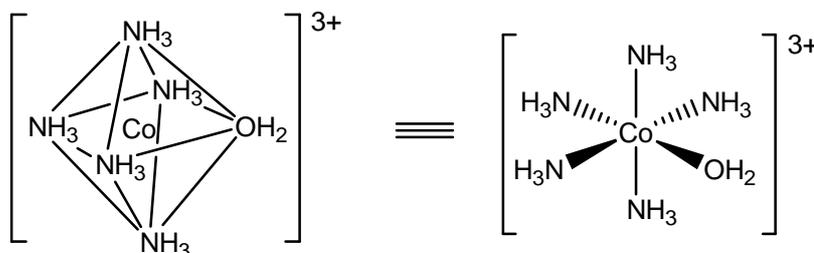
Acetylaceton (acac):



Kobalt(III)-Komplexe

In den Veruchen 33 - 36 wurden Kobalt-Komplexe mit dem Chromophor CoN_4X_2 vorgestellt. Es sollen nun noch die Chromophore CoN_5X , CoN_6 und CoO_6 hergestellt werden.

VERSUCH 46 Kobaltpentaminmonoquatrichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$



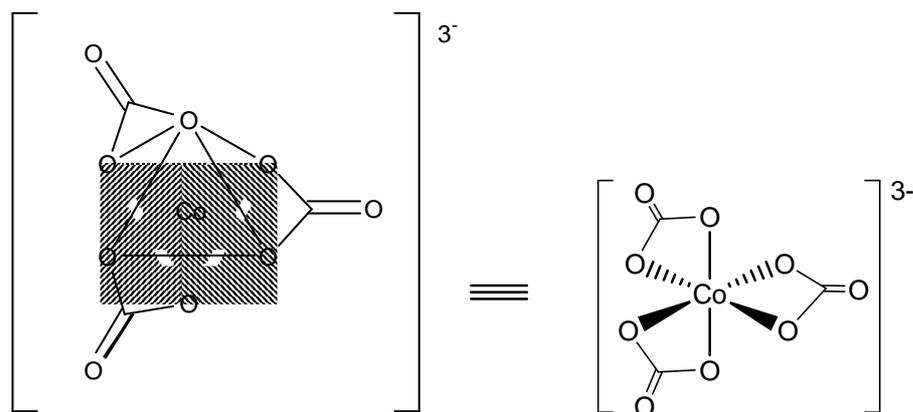
1.8 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 5 ml Wasser gelöst, mit 2 g NH_4Cl und 11 ml konz. NH_3 versetzt. Dann fügt man unter kräftigem Rühren langsam 5 ml 10%ige H_2O_2 -Lösung hinzu. Durch die dunkelrote Lösung wird während etwa einer Stunde Luft geblasen. Der Komplex wird durch Zugabe von 15 ml konz. HCl ausgefällt. Bildet sich nach einigen Minuten noch kein Niederschlag, so gibt man weitere 5 ml konz. HCl dazu.

Man filtriert auf einer Nutsche, saugt gut ab, wäscht mit wenig eisgekühlter verd. HCl, dann mit Alkohol und Aceton (Lit: Inorg Synth. 9, 160).

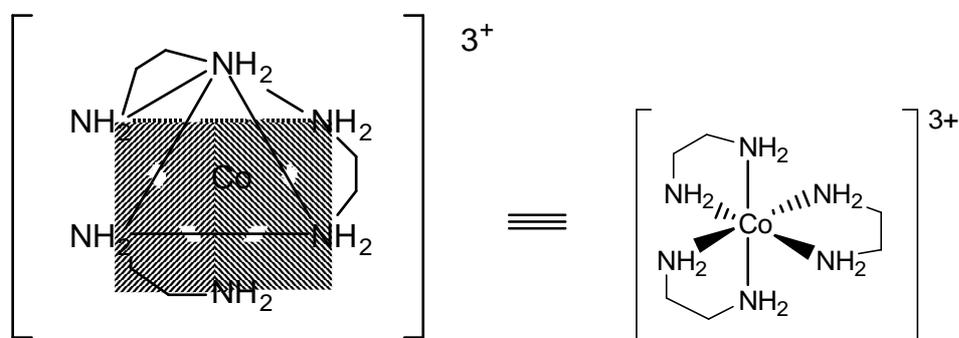
Eine Probe des Komplexes wird in einem Reagenzglas über der Gasflamme ganz vorsichtig erwärmt. Dabei findet die Reaktion



statt, die aber keine starke Farbänderung zur Folge hat, da die Chromophore $\text{Co(III)N}_5\text{O}$ und $\text{Co(III)N}_5\text{Cl}$ ein ähnliches Absorptionsspektrum besitzen.

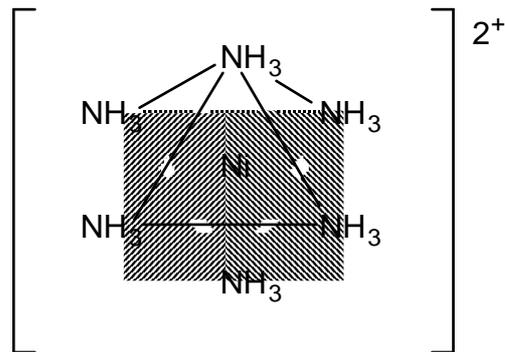
VERSUCH 47 Trinatriumkobaltricarbonat $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ 

3.5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 6 ml H_2O gelöst. Man kühlt in Eis ab und gibt 2 ml 30%ige H_2O_2 dazu. Diese Lösung gibt man tropfenweise zu einer auf 0° abgekühlten, kräftig gerührten Aufschlämmung von 5 g NaHCO_3 in 6 ml H_2O . Man rührt bei 0°C während etwa 1 Stunde, sammelt dann das grüne $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ auf einer Nutsche, wäscht 3 mal mit 3 ml Eiswasser, dann mit Ethanol und schliesslich mit Ether. Das Präparat wird im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Es wird später weiter verwendet, ist aber nur in absolut trockenem Zustand lagerfähig. Ein Spatel voll $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$ wird in einigen ml eisgekühlter verd. Schwefelsäure gelöst. Es bildet sich das blaue $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, das aber ziemlich schnell unter Bildung von O_2 und $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ zerfällt.

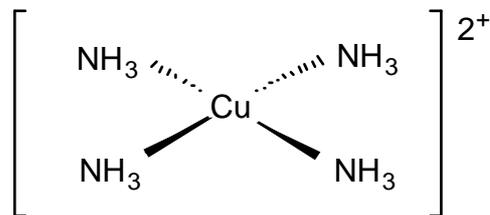
VERSUCH 48 Kobaltriethylendiamintrichlorid $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 

1.5 g trockenes $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) werden in 5 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 2 g Ethylendiamindihydrochlorid ($(\text{en}) \cdot 2\text{HCl}$) versetzt und während ca. 30 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Man gibt Ethylalkohol (Ethanol) zu, lässt abkühlen und kristallisiert das Präparat aus Wasser/Alkohol um. Der $\text{Co}(\text{III})\text{N}_6$ -Chromophor ist gelb.

(Lit: JACS (Journal of the American Chemical Society), 82, 5031 (1960)).

VERSUCH 49 Hexamminickel(II)dichlorid $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 

Eine konzentrierte Lösung von 5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1 g NH_4Cl wird mit mehrfachem Volumen konz. NH_3 versetzt. Nun wird unter fließendem Wasser gekühlt und die beginnende Ausscheidung des feinkristallinen $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ durch Zusatz einer nahezu gesättigten Lösung von NH_4Cl in konz. NH_3 vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit konz. NH_3 , Alkohol und schliesslich mit Ether gewaschen. Blau-violettes, feinkristallines Pulver entsteht. Im Unterschied zu Co(III) -Aminen ist der Hexamminickel-Komplex ziemlich labil. Sein NH_3 -Druck bei Zimmertemperatur ist merklich (riechen!). Bei 175°C wird der Partialdruck von 1 Atmosphäre erreicht.

VERSUCH 50 Tetramminkupfer(II)sulfat-monohydrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

3.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden in 7.5 ml H_2O unter Erwärmen gelöst. Zur erkalteten Lösung gibt man unter Umschwenken konz. Ammoniak hinzu, bis sich der Niederschlag vollständig gelöst hat. Der Komplex wird durch Zugabe von 5 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und zweimal mit 3 ml Methanol gewaschen. Bestimmen Sie durch Auswägen des lufttrockenen Produkts die Ausbeute. Während bei Ni^{2+} die KZ = 4 (planar) und die KZ = 6 (oktaedrisch) etwa gleich wichtig sind, bevorzugt Cu^{2+} die KZ = 4 (planar) und ein eventueller fünfter oder sechster Ligand befindet sich in grösserem Abstand vom Zentralatom als die ersten vier.

10 FÄLLUNGSREAKTIONEN

Wir haben den Feststoff PbI_2 , der im Versuch 1 unlöslich ist, aus Pb^{2+} - und I^- -Ionen hergestellt. Obwohl man eine grosse Anzahl Metallverbindungen ausgehend von homogenen Lösungen ausfällen kann, bilden die praktisch wasserunlöslichen Feststoffe eine eigene Kategorie. Tatsächlich werden sie durch die Vereinigung der Teilchen, die sich in der Lösung befinden, gebildet. Man kann die Mehrheit der Gesteine und Mineralien nicht durch Fällung in wässriger Lösung herstellen, da ihre ionischen Bestandteile im Wasser nicht lebensfähig sind. So zum Beispiel können die Quarzionen (SiO_2), Si^{4+} und O^{2-} , nicht im Wasser existieren. Im folgenden Kapitel behandeln wir insbesondere schwerlösliche Substanzen, die ausgehend von wässrigen Metallen hergestellt werden. Dadurch besteht der Fällungsvorgang aus einem Ligandenaustausch des Aquaions und dieser Reaktionstyp ergänzt die Kenntnisse aus dem vorigen Kapitel. Das Zentralmetall wird von einem neuen Ligandenbereich umgeben, in dem die lokalen Koordinationseinheiten im Prinzip unbegrenzt miteinander verbunden sind, was als polynuklearer Komplex bezeichnet wird. Es ist wichtig, diesen Gesichtspunkt hervorzuheben, da man eine stereochemische Verwandtschaft zwischen mono- und polynuklearen Komplexe zeigen kann.

- **Auflösung und Fällung**

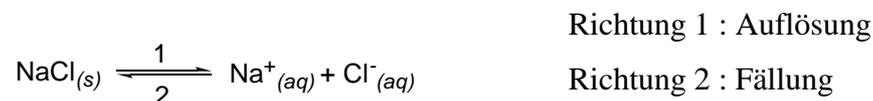
Das Gleichgewicht Lösung - gelöster Stoff

Neben Ausnahmefällen kann man im Allgemeinen nicht in einer gegebenen Menge Lösungsmittel eine unbegrenzte Menge eines Stoffs lösen.

Die **Löslichkeit** eines Körpers stellt die maximale Menge dar, die man in einem gegebenen Volumen Lösungsmittel lösen kann, um so eine **gesättigte Lösung** zu erhalten. Sie ist von der Natur des Lösungsmittels, der Natur des gelösten Stoffs und der Temperatur abhängig.

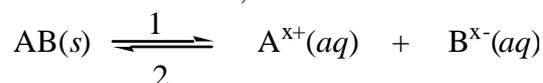
Der reine, ungelöste Stoff im Überschuss und die gesättigte Lösung bilden immer zwei unterschiedliche Phasen, zwischen denen ein heterogenes, stationäres Gleichgewicht herrscht: obwohl die Lösung gesättigt ist, erfolgt der Übergang in Lösung weiterhin, aber dieser wird exakt durch die Rückkehr des gelösten Stoffs in seine Phase kompensiert, die mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft.

Im System mit festem NaCl und einer gesättigten NaCl -Lösung werden zu jeder Zeit Ionen den Kristall verlassen und andere sich darin wieder binden :



Das Löslichkeitsprodukt

Zwischen einer Ionenverbindung AB und einer *gesättigten* Lösung von A^{x+} und B^{x-} , die aufgrund der Dissoziation von AB entstehen, besteht das **Löslichkeitsgleichgewicht** :



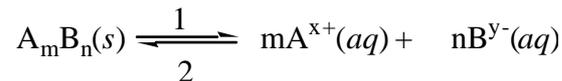
Und aus dem Massenwirkungsgesetz folgt : $K = \frac{[\text{A}^{x+}] \cdot [\text{B}^{x-}]}{[\text{AB}]}$.

Da jedoch die molare Konzentration eines reinen Feststoffs 1 beträgt, erhält man eine neue Konstante :

$K_L = [A^{x+}][B^{x-}]$ Das **Löslichkeitsprodukt** K_L ist eine Konstante für jedes Ionenpaar; es gibt den Wert des **Produkts der Ionenkonzentrationen in gesättigter Lösung** an.

Es ist für einen gegebenen Druck, einer Temperatur und einem Milieu definiert.

Allgemeiner wird das Löslichkeitsprodukt einer Ionenverbindung A_mB_n , die in der Lösung mit folgender Bilanz dissoziiert :



durch diese Beziehung definiert :

$$K_L = [A^{x+}]^m \cdot [B^{y-}]^n$$

Die Voraussage über die Umwandlungen

Die Voraussage über die Richtung, in welcher sich ein System spontan entwickelt, beruht auf dem Vergleich des Reaktionsquotienten Q im derzeitigen Zustand des Systems und der Gleichgewichtskonstante K . Im vorliegenden Fall wird der Quotient als $[A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$ und die Gleichgewichtskonstante als K_L ausgedrückt. Drei Fälle können eintreten :

- $Q < K_L$: Das System steht nicht im Gleichgewicht. Man beobachtet die Auflösung des reinen Stoffs aber keine Fällung.
- $Q = K_L$: Das System ist im Gleichgewicht. Man beobachtet weder eine Auflösung noch eine Fällung. Die Lösung ist also gesättigt.
- $Q > K_L$: Um das Gleichgewicht zu erreichen, muss sich das System in Richtung 2 entwickeln; man beobachtet eine Fällung, bis die Ionenkonzentrationen Werte erreicht haben, so dass $Q = K_L$ gilt.

Die Beziehung Löslichkeit - Löslichkeitsprodukt

Die **Löslichkeit** L einer Verbindung wird als Menge der Verbindung (in mol), die sich in einem Liter Lösungsmittel auflöst, angegeben.

Da die Dissoziation als vollständig vorausgesetzt wird, gibt es keine Moleküle AB in der Lösung. Die Gesamtheit von AB ist gelöst und befindet sich als Ionen A^{x+} und B^{x-} . Also :

$$K_L = [A^{x+}][B^{x-}] = L^2 \quad \text{und} \quad L = \sqrt{K_L} ,$$

Wenn die beiden Konzentrationen $[A^{x+}]$ und $[B^{x-}]$ gleich sind.

Für eine Verbindung A_mB_n gibt jedes gelöste mol m mol A^{x+} -Ionen und n mol B^{y-} -Ionen. Also:

$$L = \frac{[A^{x+}]}{m} = \frac{[B^{y-}]}{n} \quad \text{woher} \quad [A^{x+}] = mL \quad \text{und} \quad [B^{y-}] = nL$$

Das Löslichkeitsprodukt kann also folgendermassen beschrieben werden :

$$K_L = (mL)^m (nL)^n \quad \text{und} \quad L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}} .$$

Die Messung des K_L

Da eine Messung durch Titration aufgrund der sehr geringen Konzentrationen unpräzise ist, verwendet man zum Beispiel eine elektrochemische Methode. Man misst das Elektrodenpotential einer Halbzelle, in der sich die gesättigte Lösung befindet. Dieses Potential ist direkt mit der Ionenkonzentration verbunden.

• Anwendungen

Fällungsreaktionen

Die hier betrachteten Fällungsreaktionen sind diejenigen, die zu einer „unlöslichen“ Verbindung (eigentlich sehr wenig löslichen) führen. Es werden Lösungen von zwei löslichen Reaktanden gemischt und jeweils eines ihrer Ionen befindet sich dann in der unlöslichen Verbindung, die ausfällt.

In der präparativen Chemie ermöglicht dieser Reaktionstyp die einfache Bildung von gewissen Verbindungen, die sich von alleine von der Lösung trennen und die man durch Filtration wiedererlangen kann. In der analytischen Chemie verwendet man oft die Bildung eines Niederschlags, um :

- Ionen, die in einer Lösung präsent sind, durch Gewinnung eines charakteristischen Niederschlags zu erkennen;
- ein Ion in einer Lösung durch vollständige Fällung zu titrieren, deren Niederschlag man anschliessend filtrieren, trocknen und abwiegen kann (Gravimetrie);
- ionische Spezies zu trennen. Die ausreichende Zugabe von HCl zu einer Lösung mit verschiedenen, ionischen Spezies verursacht die Elimination aller Metallkationen in Form eines Niederschlags, da ihre Chloride sehr wenig löslich sind; die anderen Kationen bleiben in Lösung.

Modifikation der Löslichkeit durch ein gemeinsames Ion

Die Löslichkeit einer Ionenverbindung A_mB_n (A^{x+}_m , B^{y-}_n) nimmt aufgrund weiterer, hinzugegebener A^{x+} - oder B^{y-} -Ionen einer anderen Verbindung ab. Das „gemeinsame“ Ion kann sich bereits in gesättigter A_mB_n -Lösung befinden, in der es das Gleichgewicht in Richtung 2 verschiebt. Auch bei gleicher Konzentration dieser gemeinsamen Ionen bleibt das Resultat gleich.

Wenn man eine ionische Spezies durch Fällung aus einer Lösung eliminieren möchte und man nur die Menge Reaktanden, die *a priori* nach der Gleichung als notwendig erscheint, hinzugibt, dann ist die Elimination nicht vollständig. Es bleibt eine Konzentration des zu eliminierenden Ions in der Lösung übrig, die der Löslichkeit des ausgefallenen Körpers entspricht.

Einfluss des pH

Der pH ist aus praktischer Sicht ein wichtiger Faktor, auf den man leicht Einfluss nehmen kann, um die Löslichkeiten zu erhöhen oder zu senken. Er beeinflusst die Löslichkeit, wenn die H_3O^+ - und OH^- -Ionen direkt am Auflösungs-gleichgewicht beteiligt sind oder sie die Konzentrationen anderer, beteiligter Spezies durch ein Säure-Base-Gleichgewicht bestimmen.

10.1 EINFLUSS UND BEDINGUNGEN DER LÖSLICHKEIT

Wir möchten die Beteiligung der thermodynamischen Bedingungen am Gleichgewicht des Systems aus Niederschlag und flüssige Phase mit Hilfe der Beispiele von PbI_2 (siehe Versuch 1) und PbC_2O_4 erklären.



Bedingungen im Gleichgewicht:

$$K_L(p, T, \text{Milieu gegeben}) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 \quad (2)$$

K_L heisst im Allgemeinen Löslichkeitsprodukt. Für schwach lösliche Substanzen beträgt $K_L \ll 1$; man findet die logarithmischen Werte in der Literatur.

Wir haben für verdünnte Elektrolytlösungen bei Zimmertemperatur folgenden Wert:

$$\text{PbI}_2(s): \quad K_L \approx 10^{-8} [\text{M}^3] \quad (3)$$

Die Beziehung (3) ist für die Partner des Gleichgewichts (1) gültig, wenn Pb^{2+} und I^- die einzigen Teilchen der Lösung sind, die mit $\text{PbI}_2(s)$ im Gleichgewicht stehen. So ermöglicht (3) die Berechnung der Löslichkeit von PbI_2 .

VERSUCH 51 Rechnen mit dem Löslichkeitsprodukt (2) und seine quantitative Überprüfung

Berechnungen: welche Menge $\text{PbI}_2(s)$ kann man auflösen, wenn man sie in folgende Lösungen gibt und sich ein Gleichgewicht einstellt? :

- a) in reines Wasser
- b) in KI 0,1 M
- c) in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M

Geben Sie die Resultate in g PbI_2 pro Liter Lösung an.

Experiment:

- a) Man stellt eine gesättigte PbI_2 -Lösung in reinem Wasser her. Zwei Stichproben (einige ml) werden aus dieser Lösung entnommen. Einige Tropfen einer konzentrierten KI-Lösung werden zu einer Probe gegeben und einige Tropfen einer mit HNO_3 gesäuerten $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ -Lösung zur anderen. In beiden Fällen kommt es zur Fällung des Bleiiodids.
- b) Man kann sogar sehr gut lösliche Salze ausfällen, wenn man die Konzentration eines seiner Ionen erhöht. Geben Sie konz. HNO_3 zu einer Bariumnitrat-Lösung hinzu und konz. HCl zu einer Bariumchlorid-Lösung. Es kommt zu Fällung des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bzw. des BaCl_2 . Man könnte natürlich auch BaCl_2 mit Hilfe von HCl und einer $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ausfällen oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit Hilfe von HNO_3 und einer BaCl_2 -Lösung. Die

Strontiumsalze zeigen mit Bariumchlorid und –nitrat das gleiche Verhalten, während $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in konz. HNO_3 gut löslich ist. Dadurch kann man das Ca^{2+} vom Sr^{2+} und vom Ba^{2+} trennen.

VERSUCH 52 Erhöhung der Löslichkeit von PbI_2 durch Komplexbildung des Pb^{2+}

Die Beziehung (2) zeigt uns, dass man für die Erhöhung der Löslichkeit von $\text{PbI}_{2(s)}$ die Pb^{2+} - oder I^- -Konzentration senken muss. Man kann die Pb^{2+} -Konzentration (= $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$!) durch Zugabe zum Beispiel des Chelatliganden EDTA, Ethylendiamintetraacetat Y^{4-} (siehe Kapitel 8), senken.

Stellen Sie 10 ml einer PbI_2 -Lösung in Wasser her, so dass nicht das ganze PbI_2 gelöst ist (gesättigte Lösung). Man gibt tropfenweise eine Komplexon III-Lösung ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) hinzu. Es wird überprüft, ob der pH bei 5-6 konstant bleibt.

Danach wird tropfenweise eine vorbereitete Nickelnitrat-Lösung zur erhaltenen $\text{Pb}(\text{II})$ -Lösung dazugegeben.

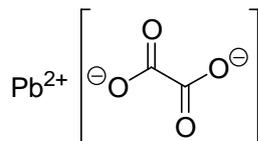
Fragen:

- Was beobachten Sie bei der Zugabe einer Nickellösung?
- Wie begründen Sie diese Beobachtung?

VERSUCH 53 Änderung der Löslichkeit von Bleioxalat durch Änderung des pH

Experiment

Man stellt eine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (~5ml) her und fügt eine Spatelspitze $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hinzu. Es kommt zur Fällung von PbC_2O_4 (siehe unteres Bild). Zentrifugieren und den Komplex mit Wasser waschen. Der Niederschlag wird mit Hilfe von verd. HNO_3 aufgelöst und dann erneut durch Zugabe von verd. NH_3 ausgefällt. pK-Werte von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Oxalsäure): $\text{pK}_1 \approx 4$, $\text{pK}_2 \approx 1,3$.



VERSUCH 54 Niederschlag durch einen Überschuss an Fällungsmittel auflösen

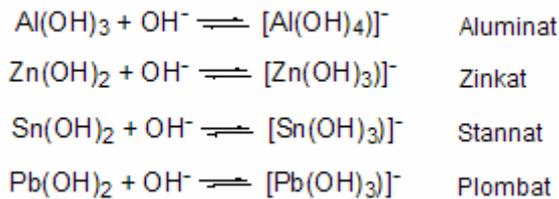
Experiment

Eine Probe von CoC_2O_4 (praktisch unlöslich) wird in Wasser gegeben und dann fügt man tropfenweise eine konzentrierte Kaliumoxalat-Lösung hinzu, bis die Lösung klar bleibt. Versuchen Sie das CoC_2O_4 mit Hilfe einer einfachen Methode erneut in dieser Lösung auszufällen.

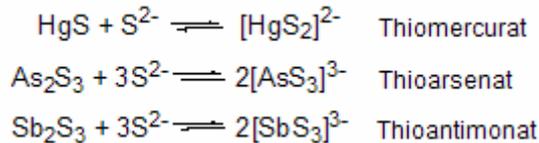
Bemerkung :

Oft lassen sich praktisch unlösliche Niederschläge in einem Überschuss Fällungsmittel auflösen. Zum Beispiel:

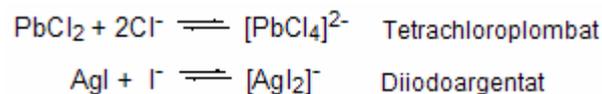
- die Löslichkeit von Hydroxiden in stark basische Lösungen (amphotere Hydroxide):



- die Löslichkeit von Sulfiden in Natriumsulfid-Lösungen:



- die Löslichkeit von praktisch unlöslichen Halogeniden in konz. Halogenid-Lösungen zum Beispiel :



10.2 KRISTALLINE UND AMORPHE FÄLLUNG

Die Fällung eines Kristallisationsprodukts wie $\text{PbI}_{2(s)}$ ist ein schwieriger Vorgang. Die wässrigen Komplexe $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ als auch das hydratisierte Iodid verlieren vollständig ihre Wasserschichten und vereinigen sich zu einer grösseren Struktur. Die mysteriöseste Etappe besteht aus der Bildung der kristallinen Keime, d.h. die Bildung der ersten, festen Teile, die das Koordinationsschema des Feststoffs enthalten und die anschliessend wachsen können. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt vom Übersättigungsgrad der Lösung und von der Konzentration der Keime ab. Der schwierigste einzuschätzende Punkt stellt die Geschwindigkeit der Keimbildung dar. Oft schafft es der Chemiker, die Keimbildung in den übersättigten Lösungen durch Kratzen der Glaswand zu begünstigen. Jedoch ist es auffällig, dass das verwendete Material oder die Verunreinigungen diesen Vorgang beeinflussen können. Wenn man konzentrierte Lösungen von Reaktanden mischt und die Keimbildung leicht abläuft, dann kann es zur Bildung von feinkörnigen Niederschlägen kommen, die den Papierfilter durchqueren können. Die empirischen Regeln, um grobkörnige, leicht filtrierbare Niederschläge zu erlangen, sind folgende :

- 1) langsam
- 2) in einer verdünnten Lösung ausfällen
- 3) warm

VERSUCH 55 Fällung des Magnesiumammoniumphosphats

In vielen Fällen kann man Punkt 1) der Regeln einfach überprüfen, wenn eines der Ionen, das zur Fällung notwendig ist, chemisch gebildet wird. Nehmen wir als Beispiel $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das gleichzeitig NH_4^+ und PO_4^{3-} enthält. Welche sind die Existenzbereiche von NH_4^+ und von PO_4^{3-} auf der pH-Skala? $K_L \approx 10^{-13} [\text{M}^3]$.

Experiment

Lösung A : mischen Sie gleiche Volumina folgender Lösungen:

MgCl_2	$\approx 0,1 \text{ M}$
NH_4Cl	$\approx 1 \text{ M}$
NH_3	$\approx 1 \text{ M}$
Na_2HPO_4	$\approx 0,1 \text{ M}$

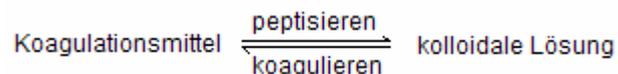
Lösung B : erhitzen Sie folgendes Gemisch:

10 ml	MgCl_2	$\approx 0,1 \text{ M}$
50 ml	NH_4Cl	$\approx 1 \text{ M}$
5 ml	HCl	$\approx 5 \text{ M}$
10 ml	Na_2HPO_4	$\approx 0,1 \text{ M}$

Geben Sie langsam und tropfenweise verd. NH_3 zur siedenden Lösung, bis das Gemisch nach NH_3 riecht.

Vergleichen Sie die Geschwindigkeit der Sedimentation und die Kristallgrösse der erhaltenen Niederschläge aus A und B.

Geladene, mikroskopisch unsichtbare Teilchen, die nicht sedimentieren aber die in homogener Lösung bleiben, nennt man kolloidale Lösungen. Diese Merkmale sind typisch für unlösliche Metallhydroxide. Man kann die Kolloide durch Zugabe eines Inertelektrolyten ausfällen, dessen Ionen von den kolloidalen Teilchen absorbiert werden. So bilden sich ungeladene Kolloide, die ausfallen, d.h. die koagulieren. Im Allgemeinen sind stark geladene Ionen effizientere Koagulationsstoffe als schwach geladene Ionen. In den meisten Fällen stellt der absorbierte Inertelektrolyt einen unerwünschten Teil der Koagulation dar. Oft geht dieser als Kolloid in die Lösung über, wenn man versucht, ihn durch Waschen zu entfernen, d.h. er peptisiert:



Dies ist der Grund, warum Metallhydroxide oder –sulfide während dem Waschen den Filter durchqueren. Man sollte während der Koagulation Elektrolyten benutzen, die durch Erhitzen entweichen, vor allem wenn die Niederschläge analytischen (gravimetrischen) Zwecken dienen; z.B.: Ammoniumhalogenide.

11 CHEMISCHE KINETIK

Die **chemische Kinetik** befasst sich mit der Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaktion abläuft.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit

Bestimmende Faktoren der Reaktionsgeschwindigkeit

- die **Temperatur** : eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt gewöhnlich die Reaktionen (—> Gesetz von Arrhenius);
- die **Konzentration** oder der **Partialdruck der Reaktanden** : eine Reaktion ist allgemein umso schneller, je grösser die Konzentration oder der Partialdruck;
- der **Kontakt zwischen den Reaktanden** : die Reaktanden müssen sich treffen können und wenn sie nicht mischbar sind, dann hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den Kontaktmöglichkeiten ab;
- die Beschaffenheit des **Lösungsmittels**;
- die **Katalyse** : die Präsenz einiger Körper beschleunigt manchmal die Reaktion, ohne dass sie in der Bilanz auftauchen;
- das **Licht** : gewisse Reaktionen laufen nur bei Licht mit einer wahrnehmbaren Geschwindigkeit ab.

Definition de Reaktionsgeschwindigkeit

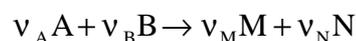
Man versteht unter der **Reaktionsgeschwindigkeit** einer Reaktion die **umgewandelte Menge Materie n (in mol) pro Volumeneinheit V und Zeiteinheit t**.

$$v = \frac{dn}{dV \cdot dt}$$

Die so definierte Reaktionsgeschwindigkeit wird beispielsweise in $\text{mol l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Sie kann so als *Geschwindigkeit der Veränderung einer Konzentration* betrachtet werden.

Anstatt sich auf die Geschwindigkeit der Bildung eines Produkts zu beziehen, kann man auch die Geschwindigkeit des Verschwindens eines Reaktanden angeben.

Im Allgemeinen sind für die Reaktionen mit folgender Bilanz



folgende äquivalente Ausdrucksmöglichkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit möglich:

$$v = -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{v_M} \cdot \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{v_N} \cdot \frac{d[N]}{dt} \quad (1)$$

2. Beziehungen Geschwindigkeit - Konzentration - Zeit

Das **Geschwindigkeitsgesetz** der Reaktionen kann allgemein nur auf *experimentelle Art* für eine bestimmte Reaktion aufgestellt werden. Es besitzt oft folgende Form :

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \cdot [C]^p \dots \quad (2)$$

mit v die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Beziehungen (1) definiert; k die **Geschwindigkeitskonstante**, verschieden für jede Reaktion und in *Abhängigkeit der Temperatur*; $[A]$, $[B]$, $[C]$ die molaren Konzentrationen der *Reaktanden*.

m , n , p sind die **Teilordnungen** der Reaktion in Bezug zu jedem Reaktanden und $(m+n+p)$ ist die **Gesamtordnung**. Die Teilordnungen können ganzzahlig oder in Brüchen sein. Sie können auch null betragen, d.h. die Konzentration des entsprechenden Reaktanden hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ist von ihr unabhängig. Sie sind nicht vorhersehbar und ihre Werte können *nur experimentell* bestimmt werden, aber sie *können* manchmal den stöchiometrischen Koeffizienten jedes Reaktanden in der Gleichung entsprechen.

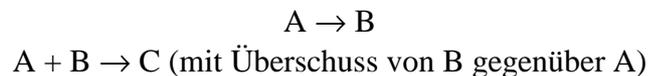
Reaktion 0ter Ordnung

Es handelt sich um Reaktionen, deren Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration ist. Sie hat folgende Form $v = k \cdot [A]^0 = k$.

Beispiel : $2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$ d.h. die Zersetzung des Ammoniaks auf einen heissen Platindraht.

Reaktion 1ter Ordnung

Es handelt sich um Reaktionen, deren Geschwindigkeitsgesetz folgendermassen aussieht $v = k \cdot [A]$, deren Ordnung in Bezug auf die anderen Reaktanden (wenn sie existieren) gleich null ist. Sie können aber auch folgende Form aufweisen $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, wenn es einen grossen Überschuss von B gegenüber A gibt. Bei diesen Bedingungen verändert sich nur die Konzentration von A und beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit, die zu $v = k' \cdot [A]$ mit $k' = k \cdot [B]$ wird.



Durch Zusammenführen der Beziehungen (1) und (2) kann man schreiben

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ daher } \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad (3)$$

Wenn $[A]_0$ den Anfangswert $[A]$ zum Zeitpunkt $t = 0$ darstellt, dann führt die Integration dieser Gleichung zu

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad \text{oder} \quad \boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - kt} \quad (4)$$

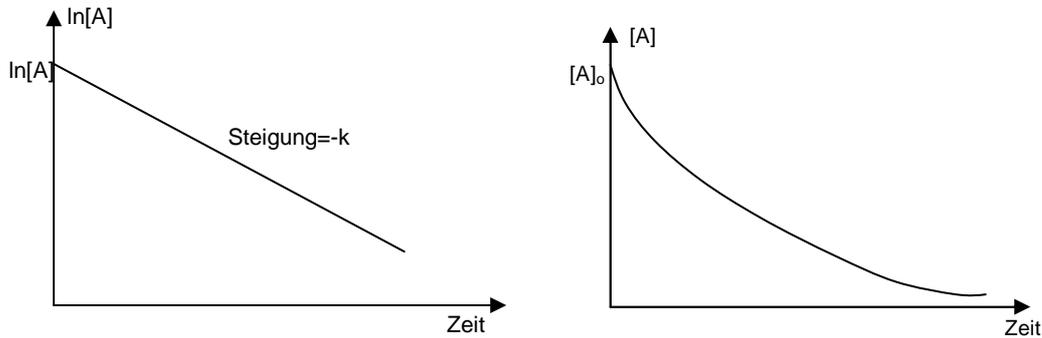
$$\text{oder} \quad \boxed{\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt} \quad (5) \quad \text{oder} \quad \boxed{[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}} \quad (6)$$

Die nötige Zeit, um die Hälfte von A zu verbrauchen, nennt man **Halbwertszeit** ($t_{1/2}$). Dieser Wert lässt sich einfach durch Ersetzen von $[A]$ durch $[A]_0/2$ in der Beziehung (5) berechnen :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \ln 2 = -kt_{1/2} \quad \text{daher} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{k}}$$

Dimension von k : [Zeiteinheit⁻¹]

Wenn man beim Zeichnen des Graphen $\ln[A] = f(t)$ (Gleichung (4)) eine Gerade erhält, dann ist die Reaktion 1ter Ordnung. Die Steigung der Gerade beträgt $-k$.



Reaktion 2ter Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 2ter Ordnung kann diese $v = k \cdot [A]^2$ oder folgende Form haben $v = k \cdot [A] \cdot [B]$. Im zweiten Fall nimmt man zur Vereinfachung an, dass jederzeit $[A] = [B]$ gilt, was uns zum ersten Fall bringt.



Man sagt, dass diese Reaktionen bimolekular sind.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{d'où} \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

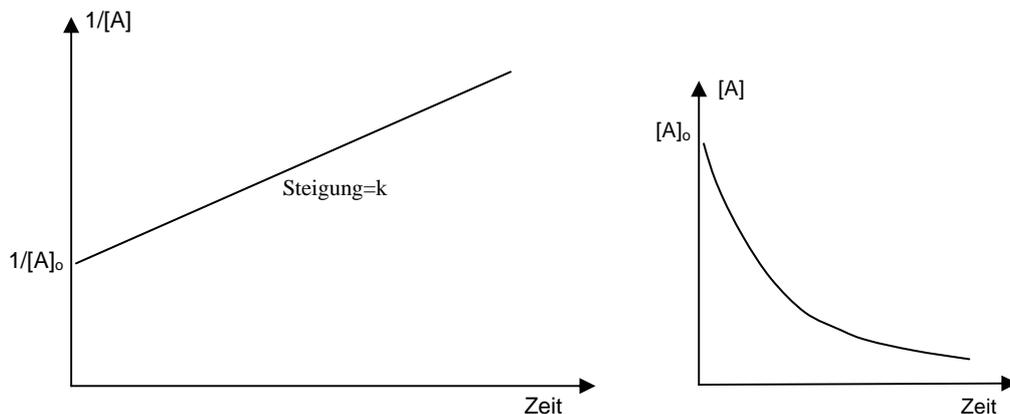
und die Integration dieser Gleichung führt zu

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt} \quad (7) \quad \text{oder} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (8)$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}}$$

Dimension von k : [Volumen \cdot mol⁻¹ \cdot Zeiteinheit⁻¹]

Wenn man beim Zeichnen des Graphen $1/[A] = f(t)$ (Gleichung (7)) eine Gerade erhält, dann handelt es sich um eine Reaktion 2ter Ordnung. Die Steigung dieser Gerade beträgt k .



Im allgemeinen Fall einer solchen Reaktion $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Produkte}$ 2ter Ordnung ($\nu = k \cdot [A] \cdot [B]$) mit den verschiedenen Anfangskonzentrationen $[A]_0$ und $[B]_0$ besitzt die integrierte Beziehung zwischen den zu jeder Zeit geltenden Konzentrationen $[A]$ und $[B]$ und der Zeit folgende Form :

$$\frac{1}{\nu_A [B]_0 - \nu_B [A]_0} \ln \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = kt$$

3. Variation der Geschwindigkeit mit der Temperatur

Oft beschleunigt eine Erhöhung der Temperatur die Reaktion. Im Durchschnitt wird die Geschwindigkeit mit einem Faktor von 1.5 bis 5 (häufig nahe 2) multipliziert, wenn die Temperatur um 10 Grad steigt. Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit werden dementsprechend bei konstanter Temperatur durchgeführt.

Der Einfluss der Temperatur wird in der Geschwindigkeitskonstante k ersichtlich. Man bemerkt experimentell, dass $\ln k$ proportional zu $1/T$ ist ($T :=$ absolute Temperatur, $0^\circ\text{C} := 273.15\text{K}$) und so wurde die Beziehung zwischen k und T definiert:

$$\boxed{k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}} \quad \text{oder} \quad \boxed{\ln k = \ln A + \frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Gesetz von Arrhenius}$$

A und E_a , die für jede Reaktion verschieden sind, sind konstante Terme mit physikalischer Bedeutung für eine gegebene Reaktion.

E_a : Aktivierungsenergie, d.h. die minimale kinetische Energie, die zum Zeitpunkt des Zusammenstosses erforderlich ist, damit dieser effizient abläuft.

A : „Stossfaktor“, der die Kollisionsfrequenz und die geometrischen Anforderungen der Reaktion einbezieht.

4. Katalyse

Ein Katalysator kann folgendes sein : ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas;
ein einfacher oder zusammengesetzter Körper;
molekular, ionisch oder metallisch.

Merkmale einer katalytischen Wirkung

- Ein Katalysator wird nicht von der Reaktion verbraucht und bleibt nach deren Ende ganz.
- Sogar während der Reaktion kann er wiedergewonnen und als selbiges Katalysatormolekül mehrmals verwendet werden. Es gibt also kein stoechiometrisches Verhältnis zwischen ihm und den Reaktanden. Daraus folgt, dass eine sehr kleine Menge Katalysator im Vergleich zu den Reaktanden bereits aktiv sein kann.
- Ein Katalysator verändert nicht die thermodynamischen Bedingungen einer Reaktion sondern nur die kinetischen.

Mechanismus der Katalyse

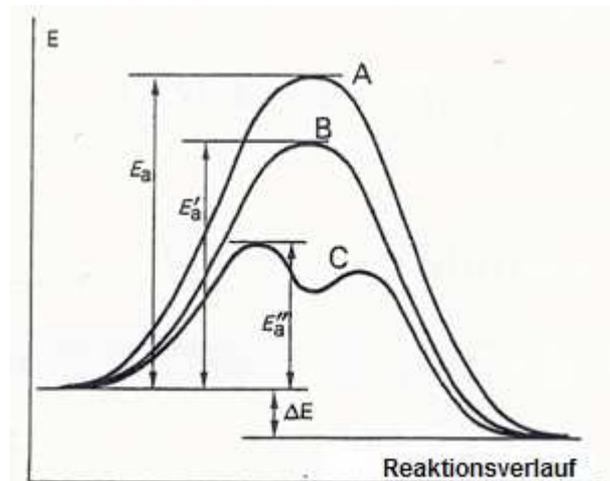
Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Frequenz der effizienten Kollisionen zwischen den Reaktanden ab. Diese wird durch Raumfaktoren (die man beeinflussen kann), durch die Aktivierungsenergie und durch die Grösse der Moleküle, die eine ausreichende kinetische Energie besitzen, bestimmt. Es gibt also a priori 2 Arten eine Reaktion zu beschleunigen :

1. die kinetische Energie der Moleküle durch Temperatursteigerung erhöhen;
2. die Aktivierungsenergie (E_a) senken \rightarrow Katalysator.

In Wirklichkeit senkt der Katalysator nicht die E_a einer Reaktion : er ersetzt diese Reaktion durch eine andere, deren E_a kleiner als diejenige der nicht katalysierten Reaktion ist.

Modifikation des energetischen Profils einer Reaktion durch Katalyse.

A : nicht katalysierte Reaktion;
 B : Stabilisierung des aktivierten Komplexes ohne Modifikation der Anzahl Etappen;
 C : Übergangsbildung eines Zwischenprodukts (Elementarreaktion in eine Komplexreaktion umgewandelt).
 In jedem Fall bleibt die Reaktionsenergie ΔE unverändert \rightarrow unveränderte, thermodynamische Bedingungen



Um die Rolle des Katalysators genauer zu analysieren, muss man zwischen verschiedenen Modellen der Katalyse unterscheiden :

- **homogene Katalyse** : der Katalysator ist in der gleichen Phase wie die Reaktanden, mit denen er ein homogenes Gemisch bildet.
- **Heterogene Katalyse** : der Katalysator bildet eine Phase, die verschieden von derjenigen der Reaktanden ist. Der häufigste Fall zeigt einen festen Katalysator in einem flüssigen oder gasförmigen System. Die Erfahrung zeigt deutlich, dass die katalytische Wirkung direkt mit der Kontaktfläche zwischen Reaktand und Katalysator verbunden ist. Je grösser sie ist, desto effizienter die Katalyse. Tatsächlich können sich die Reaktanden und der Katalysator nur auf der Oberfläche des Feststoffs treffen und diese wird durch ständiges Fragmentieren vergrössert (z.B. Versuch 58 : das Pulver der Aktivkohle ist effizienter als ein Stück Holzkohle).
- **Autokatalyse** : der Katalysator wird von der Reaktion selbst produziert.
- **Enzymatische Katalyse** : die Mehrheit der Reaktionen, die im lebenden Milieu stattfinden und die Lebensfunktionen und das Wachstum eines Organismus sicherstellen, sind durch Enzyme katalysiert.

Bedeutung der Katalyse

- Die Mehrheit der **industriellen Reaktionen** wird katalysiert. Die Fähigkeit, eine Reaktion ohne Temperaturerhöhung schneller ablaufen zu lassen, führt zu Zeitgewinn und Energieeinsparung.
- Ausserdem bestehen die fundamentalen, biochemischen Vorgänge des Lebens aus katalysierten Reaktionen. Die Katalyse besitzt also auch eine sehr grosse **biologische Bedeutung**.

VERSUCH 56 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Regel besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 10°C um 2 bis 3 mal grösser wird (RGT-Regel).

Experiment

Man stellt eine 0.5 M Eisen(III)chlorid-Lösung und eine 1 M Natriumthiosulfat-Lösung her. Man mischt gleiche Volumina (5-10 ml) dieser Lösungen, indem man :

- die Lösungen in Eis abkühlt
- die Lösungen bei Zimmertemperatur belässt
- die Lösungen auf 40-50 °C erhitzt

Man misst die abgelaufene Zeit, bis die rote Farbe des $[\text{FeS}_2\text{O}_3]^+$ verschwindet, und erstellt folgenden Funktionsgraphen:



Die Steigung der erhaltenen Gerade wird durch lineare Regression bestimmt.

Die Versuche dauern: a) einige Stunden; b) einige Minuten; c) einige Sekunden.

VERSUCH 57 Homogene Katalyse

Die Verwendung eines Katalysators verändert die Aktivierungsenergie der Reaktion, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt (positive Katalyse) oder abnimmt (negative Katalyse).

In wässriger Lösung werden oft Redoxreaktionen durch solche Metallionen positiv katalysiert. Diese werden leichter oxidiert oder reduziert, so dass sie den Elektronentransfer der Hauptreaktion erleichtern.

- Man wiederholt den Versuch 50 b), gibt jedoch einen Tropfen Kupfersulfat-Lösung zur FeCl_3 -Lösung vor dem Mischen hinzu. Wie lange braucht die Lösung, damit sie farblos wird?

Die Verbindungen, die einen Komplex mit dem Metall bilden, können den Katalysator „hemmen“, indem sie sich an das katalytische Metallkation bindet. So wird die katalytische

Wirkung verhindert. Gewisse Giftstoffe bewirken auf die gleiche Art eine Blockierung der katalytisch aktiven Koordinationsstellen in den biologischen Metallkomplexen.

Bei Zimmertemperatur ist das Wasserstoffperoxid metastabil:



Viele Metalle katalysieren die Zersetzungsreaktion.

b) Man füllt zwei Reagenzgläser mit einigen ml einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung. Man gibt zu einem Reagenzglas einige Tropfen einer konzentrierten Phosphorsäure-Lösung hinzu, mischt und fügt einige Tropfen einer Eisen(III)chlorid-Lösung zu beiden H_2O_2 -Lösungen hinzu. Man beobachtet den unterschiedlichen Sauerstoffausstoss. Interpretation!

VERSUCH 58 Heterogene Katalyse

Die Grösse und die Beschaffenheit sind wichtige Merkmale eines Katalysators, da diese Art von Katalyse an der Oberfläche des heterogenen Katalysators abläuft.

Experiment

Man löst eine Spatelspitze Kobalt(III)hexaaminchlorid in einem Reagenzglas auf. Die Lösung wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und schliesslich auf zwei Reagenzgläser verteilt. Man gibt in einem Reagenzglas ein Stück Holzkohle und in das andere eine Spatelspitze Aktivkohle. Beide Lösungen werden während 3 Minuten zum Sieden gebracht, zentrifugiert und dekantiert. Bestimmen Sie den Kobalt(II)-Gehalt der beiden Lösungen durch Zugabe von viel Ammoniumthiocyanat und wenig Pentanol. Durch das Schütteln geht der blaue Komplex $(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{NCS})_4$ in die organische Phase (filtrieren wenn nötig) über.

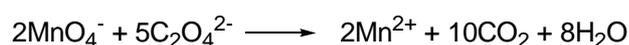
Das Ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ist in saurer Lösung instabil, jedoch sind die Kobalt(III)amin-Komplexe kinetisch inert (robust). Es scheint, dass eine Kobalt(II)-Bildung an der Oberfläche des Katalysators stattfindet und da die Kobalt(II)aminkomplexe sehr reaktiv sind, bilden sich die stabilen Gleichgewichtsprodukte $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und NH_4^+ . Vergleichen Sie mit den Versuchen 33 bis 35.

VERSUCH 59 Autokatalyse

Eine Reaktion wird autokatalysiert, wenn sie ihren eigenen Katalysator bildet.

Experiment

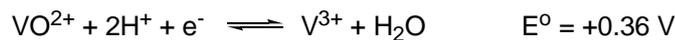
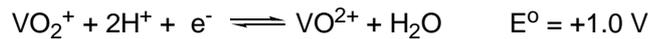
Unter Rühren werden in zwei Erlenmeyer, die beide ~10 ml einer ~0,1 M Natriumoxalat-Lösung enthalten, 2 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Man fügt dann 2 Tropfen einer verdünnten Mangansulfat-Lösung (~1 M) zu einer der beiden Lösungen hinzu. Anschliessend werden zwei Tropfen einer KMnO_4 -Lösung ~0,1 M zu beiden Lösungen gegeben. Die rosarote Färbung verschwindet in der Lösung mit dem Mangansulfat schnell, während sie im anderen Erlenmeyer eine Zeit lang beharrt. Wenn die Farbe auch dort verschwunden ist und man wieder KMnO_4 dazugibt, dann wird die Entfärbung viel schneller ablaufen. Es haben sich Mn^{2+} -Ionen nach folgender Reaktion gebildet:



12 CHEMIE DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN EINIGER ELEMENTE

12.1 VANADIUM V

In wässriger Lösung kommt Vanadium in den Oxidationsstufen +II bis +V vor. Vanadium (+V) liegt bei $\text{pH} < 2$ als VO_2^+ , bei $\text{pH} > 12$ als VO_4^{3-} vor, im pH-Bereich 2 - 12 bilden sich polynukleare Oxokomplexe. In saurer Lösung gibt es das blaue VO_2^+ aq, das grüne V^{3+} aq und das violette $\text{V}^{2+}_{\text{aq}}$.



V^{2+} müsste in saurer Lösung spontan H_2 bilden, doch die Reaktion ist sehr langsam.

VERSUCH 60 VO_2^+ überprüfen

Einige Spatelspitzen sog. Ammoniummetavanadat ($\text{NH}_4\text{VO}_3 \approx (\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{O}_9$) werden in heissem H_2O gelöst.

a) Die Vanadat-Lösung wird langsam mit H_2SO_4 angesäuert, wobei man die mit dem Kondensationsgrad wechselnden Farben beobachtet. In konz. Lösungen kann braunes V_2O_5 ausfallen, das sich in überschüssiger Säure aber wieder zu gelbem VO_2^+ löst. Die Lösung wird halbiert und für die Versuche b) und c) verwendet.

b) VO_2^+ wird in saurer Lösung durch Zugabe von etwas NaHSO_3 zu blauem VO_2^+ reduziert.



c) Zugabe von Zn-Gries zu saurer VO_2^+ -Lösung führt über das grüne V(III) zum blassvioletten V(II). Bläst man Luft durch die blassviolette V(II)-Lösung, so bildet sich das grüne V(III).

d) Zur grünen V(III)-Lösung tropft man sehr verd. KMnO_4 -Lösung (Kaliumpermanganat). Man interpretiert die beobachteten Farbänderungen. Zu welchem Oxidationszustand wird V schliesslich mit Permanganat oxidiert?

12.2 MANGAN MN

Die wichtigsten Oxidationsstufen von Mangan in wässriger Lösung sind (II) und (VII). Auch Mn (VI) und Mn (IV) existieren. Mn^{2+} -Salze sind nur ganz schwach rosa gefärbt.

VERSUCH 61

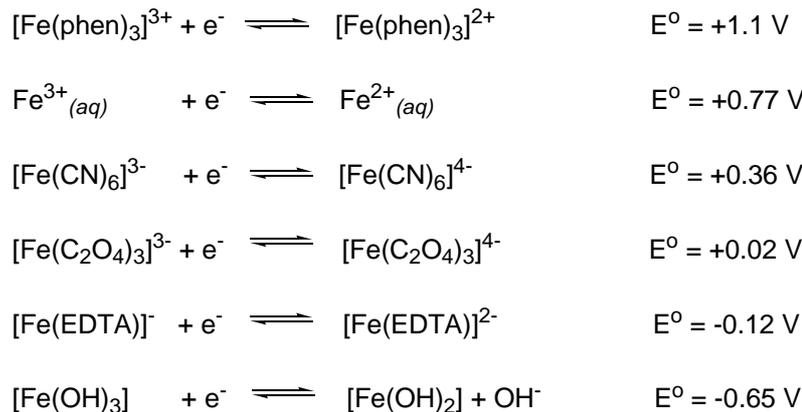
a) Zu einer Mn^{2+} -Lösung tropfen Sie verd. NaOH. Der vorerst leicht rötliche Niederschlag von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ färbt sich wegen Oxidation durch den Luftsauerstoff rasch dunkel, es bildet sich $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sog. Braunstein.

b) Wenig chloridfreie Mn^{2+} -Lösung säuert man mit verd. HNO_3 an, fügt PbO_2 und wenig AgNO_3 (Katalysator) zu, kocht und zentrifugiert. Über dem Niederschlag steht eine violette Lösung von MnO_4^- . Statt mit PbO_2 kann man auch mit Persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) oxidieren (Achtung, alte Persulfat-Präparate sind oft schon weitgehend zersetzt und darum unwirksam).

c) Komproportionierung: Beim Mischen von neutraler KMnO_4 -Lösung mit neutraler MnSO_4 -Lösung bildet sich Braunstein.

**12.3 EISEN FE**

Die wichtigsten Oxidationsstufen von Eisen in wässriger Lösung sind (+II) und (+III). Das Redoxpotential hängt sehr stark von anwesenden Komplexbildnern ab.



Fe^{2+} wird von Luftsauerstoff umso leichter zu Fe^{3+} oxidiert, je basischer die Lösung ist. Auch in Salzen wie FeCl_2 oder FeSO_4 ist Fe^{2+} oxidationsempfindlich. Einigermassen stabil ist das Mohr'sche Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Weiter wird Fe(II) in vielen Komplexen wie $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in der Oxidationsstufe (II) stabilisiert. Das nur ganz schwach violette Fe^{3+}_{aq} sieht man selten, in wässriger Lösung liegen meistens polynukleare, über OH^- verbrückte, Komplexe vor, die gelblich gefärbt sind.

VERSUCH 62

a) Aus einer Lösung von Mohr'schem Salz fällt man durch Zugabe von verd. NaOH farbloses $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aus, das sehr schnell grün und durch Schütteln der Suspension an der Luft schwarz und schliesslich unter Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ braun wird.

b) Mischen von Fe^{2+} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oder von Fe^{3+} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ergibt Berlinerblau, in dem jedes Eisen oktaedrisch von 6 brückenbildenden CN^- umgeben ist und zwar in der Ordnung Fe(II)-CN-Fe(III).

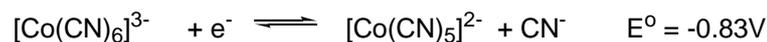
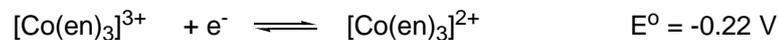
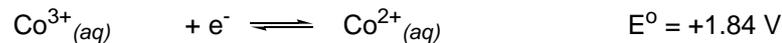
c) Zu einer Lösung von Eisen(III)-Sulfat tropft man sehr langsam und unter gutem Rühren sehr verdünnten Ammoniak (ca. 0.1 M) und beobachtet, wie sich die Lösung unter Bildung polynuklearer Komplexe braun färbt, bis schliesslich ein Niederschlag auszufallen beginnt. Nun säuert man mit konz. HCl an, worauf sich gelbe Chlorokomplexe bilden.

d) Zu ca. 100 mg FeCl_3 werden je ca. 1ml konz. HCl und dann H_2O gegeben. Es bildet sich gelbes $[\text{FeCl}_4]^-$, das als HFeCl_4 mit Ether ausgeschüttelt werden kann. Wie lange müssen Sie mit frischem organischem Lösungsmittel ausschütteln, bis ein Tropfen der wässrigen Phase in einer Rhodanid-Lösung keine rote Farbe mehr erzeugt ?

Die Bildung der roten Fe(III)SCN-Komplexe ist eine sehr empfindliche Nachweis-Reaktion für Fe(III).

12.4 KOBALT CO

Kobalt kommt in den Oxidationsstufen -I bis +V vor, in wässriger Lösung sind +II und +III am wichtigsten.



Die Komplexe von Co^{2+} sind labil, die von Co^{3+} sind inert (robust). Die Herstellung und Untersuchung der robusten, sehr zahlreichen Co(III)-Komplexe haben enorm viel zum allgemeinen Verständnis der Metallkomplexe beigetragen. In den Versuchen 33 - 35 wurden einige Co(III)-Komplexe hergestellt und diskutiert.

VERSUCH 63

a) Etwas $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in ca. 2M HCl gelöst und mit einem halben Spatel Thioacetamid versetzt. Man verschliesst das Reagenzglas mit einem Kinderballon und kocht, bis sich das Thioacetamid zu H_2S umgesetzt hat. Nach dem Abkühlen macht man die Lösung mit wenig konz. NH_3 alkalisch, wobei schwarzes CoS ausfällt. Dieses wird abzentrifugiert und 1 mal mit heissem Wasser gewaschen. Obschon sich CoS in verd. HCl nicht bildet, ist es nun in verd. HCl nicht mehr löslich, da es sich sehr schnell zu einem stabileren Gitter umlagert. Ausprobieren ! Wie CoS verhält sich auch NiS . In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass Mineralien immer wesentlich weniger reaktiv sind als frische Niederschläge.

b) Etwas CoCl_2 wird in konz. HCl zu blauem $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ gelöst. Der Komplex ist tetraedrisch. Beim Verdünnen zerfällt er sehr leicht in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und Cl^- (Vergl. Versuch 67).

c) In der Kapelle ausführen! Bei Zugabe von CN^- zu Co^{2+} fällt zuerst rotbraunes $\text{Co}(\text{CN})_2$ aus, das sich in überschüssigem CN^- zu $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ löst. Beim Erwärmen an der Luft oder auf Zugabe von H_2O_2 bildet sich der inerte Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (vergl. E^0).

Zugabe von etwas Na_2S -Lösung bewirkt nun keine Fällung von CoS mehr.

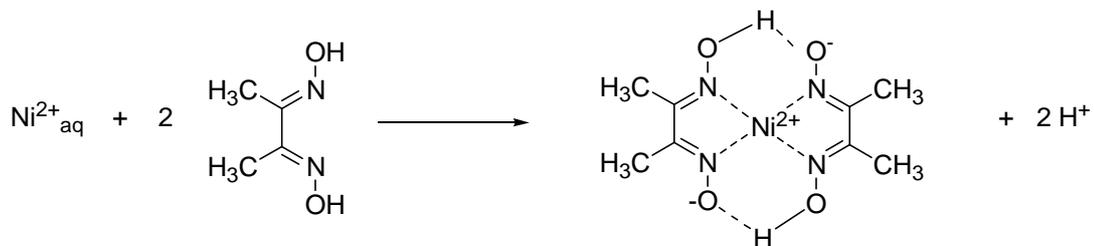
12.5 NICKEL NI

Nickel kann die Oxidationszahlen 0 bis IV haben, in wässriger Lösung gibt es aber fast nur $\text{Ni}(+II)$. Bemerkenswert ist die Stereochemie von Ni^{2+} , gibt es doch neben den oktaedrischen (z.B. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) auch quadratisch planare ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$) und seltener tetragonal pyramidale ($[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ in 0,5 M CN^-) und deformiert tetraedrische Komplexe.

VERSUCH 64

a) Zur Lösung eines Nickelsalzes tropft man langsam 2M NH_3 , wobei zuerst grünes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ausfällt, das sich im Überschuss von NH_3 als blaues $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ löst. Die Färbung ist viel schwächer als die einer gleich konzentrierten $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Lösung.

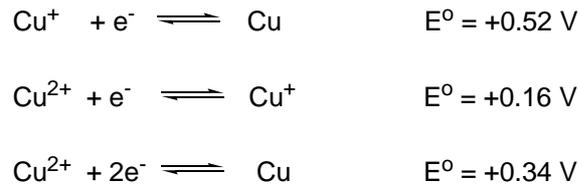
b) Zu einer sauren Ni^{2+} -Lösung gibt man etwas Dimethylglyoxim-Lösung, macht diese durch Zutropfen von NH_3 schwach alkalisch und erwärmt sie. Es fällt das leuchtend rote $\text{Ni}(\text{dimethylglyoxim})_2$ aus,



welches Ni^{2+} in quadratisch planarer Koordination enthält. Gibt man etwas Persulfat zu und kocht, so wird die Lösung weinrot, weil sich der Dimethylglyoxim-Komplex von $\text{Ni}(III)$ bildet.

12.6 KUPFER CU

Kupfer kommt vor allem in den Oxidationsstufen (+I) und (+II) vor.



Das Cu^+_{aq} ist instabil, denn aus den obigen E° folgt:



Durch weiche Liganden, wie z.B. CN^- kann aber das Cu(I) stabilisiert werden.

VERSUCH 65

Tropft man zu einer Kupfer(II)-Lösung langsam verd. NH_3 , so fällt zuerst $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus, das sich mit überschüssigem NH_3 zu tiefblauem $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ löst.

12.7 SILBER AG

Als typisch weiches Metallion bildet Ag^+ mit weichen Liganden stabile Komplexe bzw. schwerlösliche Niederschläge. Leicht löslich sind nur die Silbersalze mit harten Anionen wie Silbernitrat, -perchlorat, -sulfat, -fluorid, -acetat. Die Löslichkeit der Silberhalogenide nimmt vom Fluorid zum Iodid ab. Wichtige Silberkomplexe in wässriger Lösung sind u.a. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (Fixier-Bad der Photographie).

Entsprechend dem edlen Charakter von Ag ($E^\circ = 0.8 \text{ V}$) ist Ag^+ ein recht starkes Oxidationsmittel. Im Unterschied zu Cu^+ kann Ag^+ nur in Komplexen von sehr starken Oxidationsmitteln zu Ag^{2+} oxidiert werden.

VERSUCH 66

a) Durch Zugabe von verd. HCl zu einer AgNO_3 -Lösung fällt man weisses AgCl aus, das abzentrifugiert und 1 mal gewaschen wird. Man suspendiert den Niederschlag in einer Lösung von KI , worauf er sich in gelbes AgI umwandelt. Man berechnet die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{Cl}^-$ aus

$$\log K_{\text{SO}}(\text{AgCl}) = -10 \quad \log K_{\text{SO}}(\text{AgI}) = -16$$

b) Man gibt einige Tropfen Ag^+ zu einer Thiosulfatlösung. Man gibt einige Tropfen Thiosulfatlösung zu einer kleinen Menge Silberlösung. Interpretieren Sie das verschiedene Resultat der beiden Versuche.

c) Zu einer Lösung von Sulfit ($\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$, $E^\circ = -0.9 \text{ V}$) gibt man einige Tropfen verd. Ag^+ -Lösung. Beim Erwärmen bildet sich metallisches, schwarzes Silber und Sulfat.

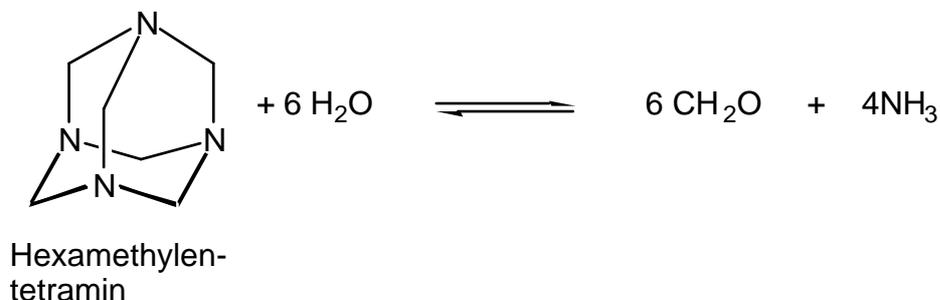
d) Aus Silbernitrat und Salzsäure wird AgCl hergestellt, abzentrifugiert, gewaschen und in H₂O aufgeschlämmt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig verd. NH₃ und fällt ihn wieder durch Zugabe von Salpetersäure. Formulieren Sie die Reaktionen !

12.8 ALUMINIUM AL

Aluminium ist ein sehr unedles Metall ($E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.7 \text{ V}$), das aber durch eine Oxidschicht von der spontanen Reaktion mit H₂O geschützt ist. Al³⁺ ist ein typisch hartes Kation.

VERSUCH 67

a) Die Aquakomplexe hochgeladener Kationen sind sehr starke Säuren und fallen darum schon bei tiefem pH als Hydroxide aus. Ähnlich wie durch die Hydrolyse von Harnstoff kann der pH auch durch die Hydrolyse von Hexamethylentetramin (=Urotropin) erhöht werden:



Man gibt etwas wasserfreies Aluminiumchlorid in ein Reagenzglas mit einigen ml Wasser. Wieviel beträgt der pH ? Dann fügt man einen Spatel Urotropin zu und kocht in der Kapelle. Der Niederschlag, Al(OH)₃·xH₂O, wird abzentrifugiert und gewaschen, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr rot färbt.

b) Etwas NaF oder KF wird in H₂O gelöst, mit Phenolphthalein versetzt, und eine ev. Rotfärbung mit wenig stark verdünnter HCl beseitigt. Diese Lösung gibt man zum unter a) hergestellten Niederschlag.

Basische Reaktion da: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_6^{3-} + 3\text{OH}^-$.

c) Etwas AlCl₃ wird in verd. NaOH unter leichtem Erwärmen gelöst. Zur Lösung gibt man festes NH₄Cl. Zugabe von NH₄⁺ erniedrigt den pH und Al(OH)₃ fällt aus. Die Aminkomplexe des harten Al³⁺ sind sehr instabil. Durch diese Reaktionssequenz können Al³⁺ und Zn²⁺ (Zn²⁺ bildet [Zn(OH)₄]²⁻ und [Zn(NH₃)₄]²⁺) getrennt werden.

d) Die Probe eines Salzes, eines Metalls oder einer Lösung soll auf ihren Gehalt an Zn oder Al untersucht werden.

12.9 SUCHENACH KATIONEN / ANIONEN

Bemerkung :

- Im Falle eines Zweifels machen Sie einen "blinden Test". Nehmen Sie eine ungefähr gleiche Menge eines Salzes, dessen Anion oder Kation Sie vermuten, führen Sie den Test durch und vergleichen die Ergebnisse.
- Machen Sie alle Tests !
- Begründen Sie die Manipulationen und schreiben Sie die chemischen Gleichungen auf.

12.9.1 ERKENNUNG DER KATIONEN

1 Test für Blei

- konz. HCl zur Probe geben
- während 2-3 Minuten bis zum Siedepunkt erwärmen
- mit genug Wasser verdünnen
- zentrifugieren und dekantieren (SEHR SAUBER ARBEITEN)
- genug konz. HCl zum **Niederschlag** geben
- Wasser hinzufügen (gleiches Volumen wie HCl)
- WICHTIG : lange erhitzen
- zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- die Lösung auf 3 Reagenzgläser verteilen

1. Reagenzglas :

- unter laufendem Wasser abkühlen und dann in einem Eisbad
- Wenn der Test positiv ist, dann bilden sich **Kristalle** (können sehr klein sein).

2. Reagenzglas :

- tropfenweise eine konzentrierte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösung hinzufügen
- diese Lösung langsam abkühlen lassen
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **gelb-weisser** Niederschlag.

3. Reagenzglas :

- tropfenweise eine konzentrierte KI-Lösung hinzufügen
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich sofort ein **gelb-weisser** Niederschlag (funktioniert am besten).

- Wichtig : oft bilden sich die obigen Niederschläge nur bei tiefer Temperatur.
- Bemerkung : der Test kann positiv sein, auch wenn die Probe kein Blei enthält. Dies kommt nur vor, wenn sie Silber enthält. In diesem Fall sind es die Ag^+ -Ionen, die auch unter Bildung von schwerlöslichen Verbindungen mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und KI (Fällung) reagieren. So enthält die anfängliche Lösung noch Ag^+ -Ionen. Darum ist es sehr wichtig, gut zu erhitzen und genug HCl dazuzugeben, damit das ganze AgCl ausfällt.

2 Test für Silber

- konz. HCl zur Probe geben
- während 2-3 Minuten bis zum Siedepunkt erwärmen
- mit genug Wasser verdünnen
- zentrifugieren und dekantieren
- genug konz. HCl zum **Niederschlag** geben
- Wasser hinzufügen (gleiches Volumen wie HCl)
- lange erhitzen
- zentrifugieren und dekantieren
- den Niederschlag mit Wasser waschen
- erhitzen
- zentrifugieren und dekantieren
- diesen Arbeitsgang wiederholen, bis das Waschwasser keine Bleispuren mehr zeigt
- mit dem Niederschlag arbeiten
- konz. NH_3 hinzugeben
- zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- die Lösung erhitzen
- verdünnte HCl hinzugeben
- Wenn der Test Positiv ist, dann bildet sich ein **weisser, milchartiger** Niederschlag.

Bemerkung : Unterscheidung zwischen Blei und Silber

Nach der Zugabe von konz. HCl zur Probe, dem Erwärmen bis zum Siedepunkt während 2-3 Minuten, dem Verdünnen mit genug Wasser, dem Zentrifugieren und dem Dekantieren entnehmen Sie eine Probe des Niederschlags und stellen diesen vor dem Fenster. Wenn die Probe Silber enthält, dann sollte dieses nach einiger Zeit schwarz werden (Seien Sie geduldig!) (Bildung von Ag^0).

3 Test für Kupfer

3.1 Test mit konz. NH_3

- einige ml Wasser zur Probe geben und wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- konz. NH_3 zur Lösung geben
- Wenn der Test positiv ist, dann wird die Lösung **dunkel-blau**.

3.2 Test mit dem Reinecke-Salz und SO_3^{2-}

- einige ml Wasser zur Probe geben und wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- den pH messen. Dieser muss sich zwischen 4 und 5 befinden. Mit Hilfe von HAC oder NaAc (s) einstellen
- ein Spatel Reinecke-Salz ($\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$) hinzufügen und gut vermischen
- die Suspension filtrieren

- dem Filtrat tropfenweise eine wässrige Na_2SO_3 -Lösung hinzugeben
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **gelb-brauner** Niederschlag.

4 Test für Bismuth

4.1 Test mit NaOH und SnCl_2

- 3-4 Pipetten von NaOH 10% zur festen Probe geben
- wenn nötig das Gemisch zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- gleichzeitig eine gesättigte SnCl_2 -Lösung vorbereiten und dekantieren
- tropfenweise die zu analysierende Lösung zur SnCl_2 -Lösung hinzugeben
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **metallischer, grau-schwarzer** Niederschlag (Bi^0) auf dem Boden des Reagenzglases (ca. 10 Minuten lang ruhen lassen und gut abkühlen).

4.2 Test mit Dimethylglyoxim

- einige ml konz. HCl zur festen Probe geben
- eine Pipette einer konzentrierten, wässrigen NaCl -Lösung hinzugeben
- Wenn sich nicht alles aufgelöst hat, dann das Gemisch zentrifugieren und dekantieren.
- mit der Lösung arbeiten
- gleichzeitig eine Dimethylglyoxim-Lösung in Ethanol vorbereiten. Es ist notwendig, dass sich das ganze Dimethylglyoxim auflöst. Mit einem Föhn oder auf einer Platte erwärmen, aber nicht mit dem Bunsenbrenner (Ethanol ist sehr leicht entzündlich).
- tropfenweise die Dimethylglyoxim-Lösung zur Anfangslösung hinzugeben und NH_3 hinzufügen, bis die Lösung alkalisch wird.
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **flockenartiger, grau-braun-gelber** Niederschlag.

5 Test für Kobalt

5.1 Test mit NH_4SCN

- die Probe in Wasser lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- den pH messen. Er sollte sich zwischen 4 und 5 befinden. Mit Hilfe von HAc oder NaAc (s) einstellen
- die Lösung in einen Scheidetrichter transferieren und einige ml Pentanol hinzufügen
- NH_4SCN (s) zu diesem biphasischen System hinzugeben und gut schütteln (Achtung Überdruck).
- Wenn der Test positiv ist, dann wird die organische Phase (oben) **blau-grün**.
- Achtung : wenn die organische Phase rot wird, dann ist auch Fe^{3+} in der Lösung vorhanden. NaF (s) zur Maskierung von Fe^{3+} (Bildung des farblosen $[\text{Fe}(\text{F}_6)]^{3-}$) hinzufügen. Wenn die Lösung anschliessend blau-grün wird, dann ist Co in der Probe vorhanden.

5.2 Test mit NaNO_2

- die Probe in Wasser lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- den pH messen. Er sollte sich bei ca. 5 befinden. Mit Hilfe von HAc oder NaAc (s) einstellen
- gleichzeitig eine konzentrierte NaNO_2 -Lösung (oder KNO_2) vorbereiten
- tropfenweise diese Lösung zur Anfangslösung geben
- gut erhitzen (genug lang, geduldig sein, aber trotzdem nicht ganz bis zum Siedepunkt).
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **braun-gelber** Niederschlag.

6 Test für Nickel

- die Probe in Wasser lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- den pH messen. Er sollte sich bei ca.10 befinden. Mit Hilfe von NH_3 einstellen
- gleichzeitig eine Dimethylglyoxim-Lösung in Ehanol vorbereiten. Es ist notwendig, dass das ganze Dimethylglyoxim gelöst ist. Mit einem Foehn oder auf einer Platte erwärmen, aber nicht mit einem Bunsenbrenner (Ethanol ist sehr leicht entzündlich)
- tropfenweise diese Lösung zur Anfangslösung geben
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **roter** Niederschlag.

7 Test für Eisen

- die Probe in Wasser lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- die Lösung in einen Scheidetrichter transferieren
- einige ml Diethylether hinzufügen
- gleichzeitig eine sehr konzentrierte, wässrige NH_4SCN -Lösung vorbereiten
- 1-2 Tropfen dieser Lösung in den Scheidetrichter geben
- gut schütteln (Achtung Überdruck)
- Wenn der Test positiv ist, dann wird die organische Phase (oben) **rot**.
- Bemerkung : um sicher zu gehen, dass sich wirklich Fe^{3+} in der Probe befindet, geben Sie ein wenig NaF (s) zum biphasischen System hinzu. Die rote Farbe der organischen Phase sollte verschwinden (siehe Bemerkung für Kobalt).

12.9.2 ERKENNUNG DER ANIONEN

1 Chlorid : Fällungsreaktion

- die Probe in Wasser lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren

- mit der Lösung arbeiten
- eine verdünnte HNO_3 -Lösung hinzugeben, dann eine Silbernitrat-Lösung
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **weisser** Niederschlag.
- zentrifugieren, dekantieren, oben schwimmende Lösung entfernen und konz. NH_3 zum Niederschlag geben. Wenn die Probe wirklich Ag^+ enthält, dann müsste sich der AgCl -Niederschlag auflösen.

2 Sulfat : Fällungsreaktion

- die Probe in verdünnte HNO_3 lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- eine $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinzufügen (ES IST ERFORDERLICH, DASS DAS BARIUMNITRAT VOLLSTÄNDIG AUFGELÖST IST!!!)
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich ein **milchartiger, weisser** Niederschlag.

3 Nitrat : Farbreaktion

- FeSO_4 in verdünnter, kalter H_2SO_4 bis zur Sättigung auflösen
- die Probe in Wasser und eventuell in H_2SO_4 lösen, wenn nötig zentrifugieren und dekantieren
- mit der Lösung arbeiten
- die 2 Lösungen vermischen
- konz. H_2SO_4 am Boden des Reagenzglases („2 Phasen“) hinzufügen
- Wenn der Test positiv ist, dann bildet sich an der Kontaktfläche der beiden Flüssigkeiten ein **braun-violetter Ring**. Dieser Ring entsteht durch FeNO^{2+} . In der stark sauren Kontaktzone wird das Nitrat durch Fe^{2+} zu NO reduziert. Bei einem zu starken Gemisch in der Kontaktzone kann die Temperatur 60°C überschreiten, was die Zersetzung des Komplexes zur Folge hat.

4 Acetat (Geruch)

- die Substanz in ein Porzellengefäß geben und bis zur Trocknung erhitzen
- KHSO_4 hinzugeben
- Wenn der Test positiv ist, dann entweicht ein **Essiggeruch**.

oder....

- die Substanz in einen Mörser geben
- KHSO_4 hinzufügen und das Ganze zerstoßen
- Wenn nach der Zugabe von KHSO_4 kein **Essiggeruch** entwichen ist, dann kann man noch ein wenig KMnO_4 hinzugeben. Das KMnO_4 verbirgt die anderen Gerüche und ermöglicht denjenigen des Essigs besser zu riechen.
- Wenn der Test positiv ist, dann entweicht ein **Essiggeruch**.

☺ **Ende des Herbstsemesters** ☹