

Qualitative Analyse

von

Dr. Helmut Hofmann

Referent im Fachnormenausschuß Materialprüfung (FNM)
des Deutschen Normenausschuß (DNA)

und

Dr. Gerhart Jander †

chem. o. Professor, Direktor des Anorg.-Chemischen Instituts
der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

4., durchgesehene, erweiterte und verbesserte Auflage

Mit 5 Abbildungen



Sammlung Göschen Band 2619

Walter de Gruyter

Berlin · New York · 1972

©

Copyright 1972 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlags-
handlung - J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung - Georg Reimer - Karl J. Trübner -
Veit & Comp., Berlin 30. - Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung von
Photokopien und Mikrofilmen vom Verlag vorbehalten. Printed in Germany.

Satz und Druck: Saladruck, Berlin

ISBN 3 11 003653 3

Inhalt

	Seite
1. Allgemeine Angaben	7
1.1. Abkürzungen	7
1.2. Literatur	8
1.3. Nomenklatur	8
1.4. Einleitung	9
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1. Atombau und Periodensystem der Elemente	10
2.2. Chemische Bindungsarten und Wertigkeit	15
2.3. Die elektrolytische Dissoziation	20
2.4. Basen, Säuren und Salze	22
2.5. Das chemische Gleichgewicht	24
2.6. Das Massenwirkungsgesetz (MWG)	26
2.7. Die Dissoziation des Wassers und der pH-Wert	27
2.8. Die Dissoziation schwacher Elektrolyte	29
2.9. Hydrolyse	31
2.10. Pufferlösungen	32
2.11. Das Löslichkeitsprodukt	34
2.12. Oxydation und Reduktion	36
2.13. Elektrochemische Spannungsreihe und Oxydations-Reduktions-Potential	39
2.14. Komplexe und Koordinationsverbindungen	45
2.15. Spektralanalyse	53
2.16. Kolloidchemie	56
2.17. Absorption, Adsorption und Chromatographie	62
2.18. Ionenaustauscher	67
2.19. Sonstige Begriffe	70
2.19.1. Elektronenaffinität	70
2.19.2. Elektrophorese	71
2.19.3. Erfassungsgrenze	71
2.19.4. Grenzkonzentration	71
2.19.5. Indikatoren	72
2.19.6. Ionisierungsarbeit	73
2.19.7. Katalyse	73
2.19.8. Passivierung	75
2.19.9. Salzeffekt	76
2.19.10. Überspannung	77
3. Praktische Arbeitshinweise	79
4. Die lösliche Gruppe der Kationen	90
4.1. Natrium	90
4.2. Kalium	92
4.3. Ammonium	94
4.4. Lithium	97
4.5. Magnesium	99
5. Die Ammoniumcarbonatgruppe	103
5.1. Calcium	103
5.2. Strontium	106
5.3. Barium	107

	Seite
6. Die Ammoniumsulfidgruppe	109
6.1. Zink	109
6.2. Mangan	112
6.3. Nickel	118
6.4. Kobalt	121
7. Die Urotropingruppe	125
7.1. Eisen	126
7.2. Chrom	131
7.3. Aluminium	137
7.4. Beryllium	141
7.5. Titan	143
7.6. Zirkonium	146
7.7. Vanadin	149
7.8. Wolfram	152
7.9. Uran	156
7.10. Scandium, Yttrium, Lanthan, Lanthanoide (Seltenerden), Actinium, Thorium und Actinoide	159
8. Die Schwefelwasserstoffgruppe	161
8.1. Quecksilber	162
8.2. Blei	167
8.3. Wismut	170
8.4. Kupfer	174
8.5. Cadmium	179
8.6. Arsen	182
8.7. Antimon	188
8.8. Zinn	192
8.9. Molybdän	197
8.10. Germanium	201
9. Die Reduktionsgruppe	204
9.1. Gold	204
9.2. Selen	206
9.3. Tellur	209
10. Die Salzsäuregruppe	211
10.1. Silber	212
11. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe der Anionen	215
11.1. Borsäure und Borate	216
11.2. Kohlensäure und Carbonate	218
11.3. Oxalsäure und Oxalate	220
11.4. Weinsäure und Tartrate	222
11.5. Fluorwasserstoffsäure und Fluoride	224
11.6. Hexafluorokieselsäure und Fluorosilicate	228
11.7. Kieselsäure und Silicate	229
11.8. Orthophosphorsäure und Phosphate	232
11.9. Schweflige Säure und Sulfit	235

	Seite
12. Die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe	237
12.1. Schwefelsäure und Sulfate	238
12.2. Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfate	240
12.3. Bromsäure und Bromate	242
12.4. Jodsäure und Jodate	243
13. Die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe	244
13.1. Schwefelwasserstoff und Sulfide	244
13.2. Cyanwasserstoffsäure und Cyanide	247
13.3. Hexacyano-eisen(II)-säure und Hexacyanoferrate(II)	250
13.4. Hexacyano-eisen(III)-säure und Hexacyanoferrate(III)	251
14. Die AgNO_3 -Gruppe	252
14.1. Thioschwefelsäure und Thiosulfate	253
14.2. Thiocyanwasserstoffsäure und Thiocyanate	254
14.3. Chlorwasserstoffsäure und Chloride	256
14.4. Bromwasserstoffsäure und Bromide	258
14.5. Jodwasserstoffsäure und Jodide	260
15. Die lösliche Gruppe der Anionen	262
15.1. Chlorsäure und Chlorate	263
15.2. Perchlorsäure und Perchlorate	265
15.3. Salpetrige Säure und Nitrite	267
15.4. Salpetersäure und Nitrate	270
15.5. Essigsäure und Acetate	273
15.6. Wasserstoffperoxid und Peroxide	275
15.7. Unterchlorige Säure und Hypochlorite	277
16. Der systematische Gang der qualitativen Analyse	278
16.1. Vorproben	279
16.2. Kationentrennungsgang	283
16.2.1. Abtrennung störender Ionen	283
16.2.2. Fällung und Trennung der Salzsäuregruppe	284
16.2.3. Fällung und Trennung der Reduktionsgruppe	287
16.2.4. Fällung und Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe	287
16.2.5. Fällung und Trennung der Urotropingruppe	292
16.2.6. Fällung und Trennung der Ammoniumsulfidgruppe	299
16.2.7. Fällung und Trennung der Ammoniumcarbonatgruppe	301
16.2.8. Die lösliche Gruppe	304
16.3. Anionentrennungsgang	306
16.3.1. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe	310
16.3.2. Die $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe	311
16.3.3. Die $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Gruppe	312
16.3.4. Die AgNO_3 -Gruppe	313
16.3.5. Die lösliche Anionengruppe	315
16.4. Aufschlüsse schwerlöslicher Verbindungen	316
16.4.1. Der saure Aufschluß mit KHSO_4	317
16.4.2. Der basische Aufschluß mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	318
16.4.3. Der Freiburger Aufschluß	319
16.4.4. Der oxydierende Aufschluß	320
Anhang (Tabellen)	322
Register	359

Tabellen

	Seite
I:	Dissoziationskonstanten schwacher Basen und Säuren .. 30
II:	Puffergemische 34
III:	Elektrochemische Spannungsreihe und Normalpotentiale 40
IV:	Oxydations-Reduktions-Potentiale 42
V:	Elektromagnetisches Spektrum 54
VI:	Lanthanoide (Seltenerden) 161
VII:	Flammenfärbung und Spektrallinien 322
VIII:	Lötrohrprobe 323
IX:	Erhitzen im Glühröhrchen-Bildung von Gasen 324
X:	Erhitzen im Glühröhrchen-Bildung eines Sublimates 325
XI:	Phosphorsalz- bzw. Boraxperle 326
XII:	Gasentwicklung mit verdünnter H_2SO_4 327
XIII:	Gasentwicklung mit konzentrierter H_2SO_4 327
XIV:	Sonstige Vorproben 328
XV:	Trennungsgang der HCl-Gruppe 329
XVI:	Trennungsgang der Reduktionsgruppe 329
XVII:	Trennungsgang der H_2S -Gruppe 330
XVIII:	Trennungsgang der Urotropingruppe 332
XIX:	Trennungsgang der Ammoniumsulfidgruppe 334
XX:	Trennungsgang der Ammoniumcarbonatgruppe 335
XXI:	Trennungsgang der löslichen Kationengruppe 335
XXII:	Trennungsgang der $Ca(NO_3)_2$ -Gruppe 336
XXIII:	Trennungsgang der $Ba(NO_3)_2$ -Gruppe 338
XXIV:	Trennungsgang der $Zn(NO_3)_2$ -Gruppe 340
XXV:	Trennungsgang der $AgNO_3$ -Gruppe 341
XXVI:	Trennungsgang der löslichen Anionengruppe 342
XXVII:	Anionennachweise 343
XXVIII:	Vorproben und Aufschlußverfahren für schwerlösliche Verbindungen 349
XXIX:	Übliche Konzentrationen der wichtigsten Lösungen 350
XXX:	Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte in Wasser schwer- löslicher Salze von analytischer Bedeutung 351
XXXI:	Relative Atommassen (Atomgewichte) 353
XXXII:	Das Periodensystem der Elemente 356

1. Allgemeine Angaben

1.1. Abkürzungen

Neben einigen allgemein verständlichen Kürzungen, die keiner Erklärung bedürfen, werden folgende Wortkürzungen und Kurzzeichen verwendet:

Abb.	Abbildung	n	normal (nur als
absol.	absolut	·	Konzentrationsbezeichnung)
allg.	allgemein	Nachw.	Nachweis
alkal.	alkalisch	Nd.	Niederschlag
A _r	relative Atommasse (Atomgewicht)	organ.	organisch
aq	Zeichen für eine nicht definierte Anzahl von Wasser- molekülen (nur in Formeln)	R	organisches Radikal (nur in Formeln)
bas.	basisch	red.	reduzieren, reduziert
bes.	besonders	Red.	Reduktion
Bldg.	Bildung	Rk.	Reaktion
bzw.	beziehungsweise	Rkk.	Reaktionen
∅	Durchmesser	s.	siehe
desgl.	desgleichen	S.	Seite
e	Elektron (nur in Formeln)	sog.	sogenannte
EG	Erfassungsgrenze	Temp.	Temperatur
Eig.	Eigenschaften	u. a.	unter anderem
Eigg.	Eigenschaft	unlösl.	unlöslich
Fp.	Schmelzpunkt (in °C)	u. U.	unter Umständen
gesätt.	gesättigt	UV	Ultraviolett
ggf.	gegebenenfalls	Verb.	Verbindung
Ggw.	Gegenwart	Verbb.	Verbindungen
GK	Grenzkonzentration	verd.	verdünnt
Konz.	Konzentration	Verf.	Verfahren
Konzz.	Konzentrationen	Verw.	Verwendung
konz.	konzentriert	vgl.	vergleiche
Kp.	Siedepunkt (in °C)	Vork.	Vorkommen
lösl.	löslich	wss.	wässrig
Lsg.	Lösung	Z	Ordnungszahl eines Elementes im Periodensystem der Elemente
Lsgg.	Lösungen	z. B.	zum Beispiel
Me	einwertiges Metall (nur als Formelsymbol)	z. T.	zum Teil
mol.	molar (nur als Konzentrationsbezeichnung)	Zus.	Zusammensetzung
MWG	Massenwirkungsgesetz		

1.2. Literatur

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Buches wurden neben den einschlägigen Zeitschriften der analytischen Chemie folgende Bücher benutzt:

- G. Jander und E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 8. Auflage 1969. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- F. Feigl, Tüpfelanalyse, 4. Auflage, Band I 1958, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt.
- H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 12. Auflage, Vereinigte Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig KG., Leipzig 1965/1970.
- A. F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, W. de Gruyter & Co., Berlin 1970.
- K. L. Maljarow, Qualitative Anorganische Mikronalyse, 2. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin 1954.
- W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Springer Verlag Berlin.
- R. C. Weast, S. M. Selby, C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics, 45. Ausgabe, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1964.
- H. Römpp, Chemisches Wörterbuch, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1969.
- G. W. Ewing, A. Maschka, Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie, Rudolf Bohmann Industrie- und Fachverlag, Wien-Heidelberg 1964.
- H. Römpp, Chemielexikon, 6. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1966.

1.3. Nomenklatur

Die Nomenklatur der chemischen Elemente und Verbindungen in diesem Buch basiert auf den entsprechenden Richtlinien und Empfehlungen der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC, International Union for Pure and Applied Chemistry). Eine auch nur kurz gefaßte versuchsweise Darstellung hier würde den Rahmen dieses Buches weit überschreiten. Lediglich für die Nomenklatur der Komplexverbindungen ist eine knappe Zusammenfassung der wichtigsten Regeln auf Seite 53 wiedergegeben, weil der in sich abgeschlossene und sehr spezielle Bereich einerseits und seine besondere Bedeutung für die qualita-

tive Analyse andererseits eine solche besondere Behandlung nötig machen und auch rechtfertigen.

Bezüglich sonstiger Angaben sei auf Römpps Chemisches Wörterbuch 1969, Seite 592 ff. verwiesen, wo eine Zusammenstellung der wichtigsten Hinweise und der einschlägigen Literatur angegeben ist. Für den Bereich der anorganischen Chemie sind die Richtlinien und Empfehlungen der IUPAC als Broschüre mit dem Titel „Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie“ im Verlag Chemie (Weinheim), 4., veränderte Auflage 1970, veröffentlicht worden.

1.4. Einleitung

Das Ziel der qualitativen Analyse ist die Identifizierung der Art der Bestandteile einer unbekanntes Substanz. Diese Substanz kann im Falle der anorganischen Analyse ein Element (Metall), eine Legierung, ein Salz oder eine sonstige anorganische Verbindung bzw. ein Gemisch oder eine Lösung einer oder mehrere dieser Substanzgruppen sein. Um dieses Ziel in einer bezüglich Zeit- und Materialaufwand rationellen Weise zu erreichen, sind eine ganze Reihe von systematischen Analysengängen ausgearbeitet worden, von denen der in diesem Buch beschriebene in seinem Prinzip auf R. Fresenius zurückgeht und im Zuge der Entwicklung der analytischen Chemie besonders in den fünfziger Jahren von G. Jander und seiner Schule verbessert und erweitert wurde.

Das Prinzip aller Analysengänge beruht darauf, die einzelnen Komponenten eines Gemisches zunächst auf systematische Weise möglichst weitgehend voneinander zu trennen und dann, in mehr oder minder reiner Form, durch geeignete chemische Reaktionen, in einigen Fällen auch vermittels spezieller physikalischer Eigenschaften (Spektrum, Magnetismus, Radioaktivität) zu identifizieren. Die Notwendigkeit einer Trennung zumindest in gewisse Gruppen von Ionen vor einer Identifizierung einzelner Ionen bzw. Elemente wird dadurch bedingt, daß die Mehrzahl, vor allem der klassischen Nachweisreaktionen auf anorganischer Basis, weder sonderlich selektiv noch spezifisch¹ sind. Durch die zu-

¹ Eine Reaktion ist spezifisch, wenn sie unter bestimmten Versuchsbedingungen auch bei Gegenwart beliebiger sonstiger Ionen nur mit einem bestimmten Ion positiv verläuft. – Eine Reaktion, die unter den möglichen Ionen eine gewisse Auswahl zuläßt, heißt selektiv.

nehmende Einführung organischer Spezialreagenzien von großer Selektivität ist es heute in gewissen Fällen möglich, unter Vermeidung umfangreicher Trennungen bestimmte interessierende Ionen direkt neben den sonstigen Bestandteilen der Substanz zu identifizieren. Sollen jedoch alle Komponenten einer Analysesubstanz mit einer großen Anzahl von Bestandteilen erfaßt werden, so wird man auch bei Verwendung von Spezialreagenzien im allgemeinen nicht auf eine vorherige Trennung verzichten können. Eine Trennung ist besonders dann erforderlich, wenn über die Art des Gemisches nichts bekannt ist.

Eine analytisch verwertbare chemische Reaktion muß, um leicht und schnell wahrnehmbar zu sein, entweder zur Bildung eines nach Form, Farbe oder Bildungsbedingungen charakteristischen Niederschlags oder einer charakteristischen Färbung der Lösung oder schließlich zur Entwicklung von Gasen führen, die ihrerseits wieder mit geeigneten Reagenzien charakteristische Fällungen oder Färbungen geben oder auch an ihrem Geruch und ihrer Eigenfarbe erkannt werden können. Da die Mehrzahl der Trenn- und Nachweisreaktionen nicht für ein bestimmtes Element, sondern für ein bestimmtes Ion charakteristisch sind, setzt die Durchführung der systematischen Analyse das Vorliegen einer wäßrigen Lösung voraus. Daneben gibt es aber auch eine ganze Reihe von Reaktionen, die mit der festen trockenen Substanz durchgeführt werden und die – meist als Vorproben oder Aufschlußverfahren – eine wichtige Ergänzung zu den Reaktionen in wäßriger Lösung darstellen. – Die richtige und verständnisvolle Durchführung einer qualitativen Analyse setzt die Kenntnis von theoretischen Grundlagen und Zusammenhängen voraus, die im Kapitel 2 dieses Buches behandelt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Atombau und Periodensystem der Elemente

Das Periodensystem der Elemente (s. Tabelle XXXII S. 356) ist zuerst praktisch gleichzeitig und voneinander unabhängig von L. Meyer und D. Mendelejeff aufgestellt worden. Es ist ein natürliches Klassifikationssystem der Elemente und faßt sie in

Gruppen zusammen, die viele äußere Ähnlichkeiten widerspiegeln, sich zwingend jedoch aus tieferliegenden Gesetzmäßigkeiten des Atombaus ergeben. Der Name Periodensystem ergibt sich aus der Tatsache, daß alle chemischen und ganz überwiegend auch die physikalischen Eigenschaften jedes Elementes eine periodische Funktion seiner *Ordnungszahl* Z sind. Die Ordnungszahl, auch *Atomnummer* oder *Kernladungszahl* genannt, ist eine für jedes Element eindeutig bestimmbare, charakteristische Konstante, die die Anzahl der Protonen, d. h. die positive Kernladung in Elementarladungseinheiten angibt. Bei den elektrisch neutralen Atomen entspricht Z zwangsläufig auch der Anzahl der um den Atomkern kreisenden negativ geladenen Elektronen. Mit wenigen Ausnahmen (Co-Ni, J-Te, Ar-K, Th-Pa) verlaufen die relativen Atommassen A_r (Atomgewichte) der Elemente mit ihren jeweiligen Ordnungszahlen parallel, jedoch ist es die Ordnungszahl, die den Platz eines Elementes im Periodensystem festlegt. Außer Protonen enthalten die Atomkerne der Elemente auch noch elektrisch neutrale Elementarteilchen, die sog. Neutronen. Da ihre Zahl bei fast allen Elementen gesetzmäßig schwanken kann, ist keine strenge Parallelität zwischen Ordnungszahl und Atomgewicht gegeben. Elemente mit gleicher Ordnungszahl aber unterschiedlicher Atommasse heißen *Isotope*. Das Periodensystem umfaßt nach den heutigen Kenntnissen 105 Elemente, geordnet in 7 Perioden. Die Anzahl der Elemente in den einzelnen Perioden ist unterschiedlich und folgt der Gesetzmäßigkeit $2 \cdot 1^2 = 2$; $2 \cdot 2^2 = 8$; $2 \cdot 2^3 = 18$; $2 \cdot 4^2 = 32$. Die Einteilung in Perioden und Gruppen ist durch den Aufbau der Elektronenhülle der Elemente bedingt, wobei einer Periode jeweils die Elemente angehören, die die gleiche ganz oder teilweise besetzte Elektronenaußenschale aufweisen. Die 1. Schale mit maximal 2 Elektronen wird K-Schale, die 2. mit 8 Elektronen L-Schale, die 3. mit 18 Elektronen M-Schale, die 4. bzw. 5. mit je 32 Elektronen N bzw. O-Schale, die 6. mit (theoretisch) 18 Elektronen P-Schale und die 7. mit 2 Elektronen Q-Schale genannt. Die chemischen Eigenschaften der Elemente und besonders auch ihr analytisches Verhalten werden weitgehend durch Anzahl, Anordnung und Verhalten der Elektronen auf den äußeren Schalen bestimmt.

Aus der Tabelle XXXII kann die Einteilung der Elemente in Perioden (waagerechte Folgen) und in Gruppen (senkrechte

Folgen) entnommen werden. Die durch A und B gekennzeichneten Untergruppen wurden früher als Haupt- und Nebengruppen bezeichnet. Der Aufbau in Perioden und Gruppen ergibt sich aus dem Aufbau der Elektronenhülle der Elemente. So gehören einer Periode immer die Elemente an, deren Elektronenaußenschale die gleiche Anzahl Elektronen aufweist. Dabei kann diese Außenschale ganz oder auch nur teilweise besetzt sein. Die Elemente der Untergruppen B der gleichen Periode haben den gleichen Aufbau der inneren Elektronenschalen, sie unterscheiden sich lediglich in der Besetzung der Außenschale. Die Elemente der Untergruppen A der gleichen Periode haben ein oder 2 Außenelektronen. Von den Nebengruppenelementen der dritten Gruppe ab wird stets die erste Innenschale, im Falle der Lanthanoide und der Actinoide sogar die zweite Innenschale aufgefüllt. Die Elemente gleicher Gruppen bzw. Untergruppen haben im allgemeinen die gleiche Anzahl von Außenelektronen, besitzen also die gleiche Wertigkeit. Als Regel gilt, daß die maximal höchste Oxydationsstufe eines Elementes seiner Gruppennummer im Periodensystem entspricht. Ausnahmen sind Fluor, Sauerstoff, Brom und die Elemente der 8. Gruppe sowie die Elemente der Untergruppe 1 B. Auch die Wertigkeit gegen Wasserstoff bzw. Halogene steigt bis zur 4. Gruppe stetig an, um dann ebenso stetig wieder abzufallen, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist:



Da die Nebengruppenelemente auch Elektronen aus den ihrer Außenschale unmittelbar folgenden inneren Schalen abzugeben vermögen, sind bei ihnen mehr Oxydationsstufen möglich als bei den Elementen der Hauptgruppen. So tritt z. B. Mangan in allen Oxydationsstufen von + 1 bis + 7 auf. Bei den Oxydationsstufen von Elementen der Hauptgruppen beobachtet man oft eine Differenz von jeweils 2 Elektronen. So tritt z. B. Schwefel mit den Oxydationsstufen - 2, ± 0, + 2, + 4 und + 6 auf. Während in den Hauptgruppen sowohl Metalle als auch Nichtmetalle auftreten, finden sich in den Nebengruppen nur Metalle. Auch gehören Elemente, die farbige Ionen bilden, ausnahmslos den Nebengruppen an. Von weiteren Eigenschaften, in denen die Elemente

einer Gruppe untereinander mehr oder minder stark übereinstimmen, sind vor allem zu nennen:

Atomvolumina, Leitvermögen für Wärme und Elektrizität, Ausdehnungskoeffizienten, Schmelzpunkte, optische Spektren, Farbe, magnetische Eigenschaft, Härte, Bildungswärmen von Verbindungen und andere mehr. Generell nehmen die Spitzenelemente einer Hauptgruppe jeweils eine Sonderstellung ein, da die Änderung der Eigenschaften zwischen dem ersten und zweiten Element jeder Gruppe größer ist als bei den folgenden Elementen. Dadurch ähnelt das erste Element einer Hauptgruppe mehr dem zweiten Element der folgenden Gruppe als dem Element, das in der gleichen Gruppe unter ihm steht. Diese Erscheinung wird als diagonale Ähnlichkeit oder auch Schrägbeziehung bezeichnet. Sie zeigt sich besonders gut bei den Paaren Li-Mg; Be-Al; B-Si. Innerhalb einer Periode der Hauptgruppenelemente nehmen die Atomradien von links nach rechts ab, weil die Ladung des Atomkerns steigt, und daher die Elektronenschale stärker angezogen wird.

Die Bindung, die zwischen diesen Elementen und dem Sauerstoff in Oxiden und Hydroxiden besteht, ist elektrostatischer Natur, deren Stärke durch das Coulombsche Gesetz bestimmt wird. Nach dem Coulombschen Gesetz muß die Bindung Element-Sauerstoff um so fester sein, je größer die positive Ladung des Elementes und je kleiner dessen Ionenradius ist. Je fester aber der Sauerstoff gebunden ist, um so schwerer läßt er sich abtrennen, d. h. um so schwächer basisch muß das entsprechende Hydroxid sein. Andererseits wird mit zunehmender Festigkeit der Bindung infolge Deformation der Elektronenhülle des Sauerstoffs die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in den Hydroxiden immer mehr gelockert und dadurch die Abspaltung von H-Ionen erleichtert. Der saure Charakter dieser Verbindungen muß daher von links nach rechts zunehmen. Beim Übergang von niedrigerer zu höherer Oxydationszahl eines Elementes ändern sich Ladung und Ionenradius in gleicher Weise. Daher nimmt in beiden Fällen der basische Charakter ab, der saure zu. In den vertikalen Gruppen bleibt dagegen zwar die elektrische Ladung gleich, jedoch vergrößert sich der Ionenradius zunehmend, daher nehmen die basischen Eigenschaften der Hydroxide von oben nach unten zu. Bei Elementen bzw. Oxydationsstufen von Elementen, deren Hydroxide aufgrund ihrer Stellung in einer Periode den Übergang von

überwiegend basisch zu überwiegend sauren Hydroxiden bilden, halten sich basischer und saurer Charakter annähernd die Waage. Diese Hydroxide können daher sowohl als schwache Basen wie auch als schwache Säuren reagieren. Man bezeichnet solche Stoffe als *amphoter*. Parallel zur Säure- bzw. Basenstärke der Elemente innerhalb einer Periode geht auch die Wasserlöslichkeit und Bindungsfestigkeit des Wassers an die entsprechenden Oxide durch ein Minimum. So lösen sich $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_4SiO_4 in Wasser praktisch nicht, das Wasser ist außerdem an Al_2O_3 und an SiO_2 nur recht locker gebunden.

Der Aufbau der Anionen bzw. Säuren, die die Elemente von der dritten Hauptgruppe ab nach rechts bilden können, wird gleichfalls durch die Stellung der betreffenden Elemente im Periodensystem bestimmt. Bei stufenweiser Anlagerung von Wasser an die Anhydride werden formal folgende „Säure-Typen“ erhalten: (X = säurebildendes Element)

	III. Gruppe	IV. Gruppe	V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe
Anhydride	X_2O_3	XO_2	X_2O_5	XO_3	X_2O_7
meta-Formen	HXO_2	H_2XO_3	HXO_3	H_2XO_4	HXO_4
ortho-Formen	H_3XO_3	H_4XO_4	H_3XO_4 H_5XO_5	H_4XO_5 H_6XO_6	H_3XO_5 H_5XO_6 H_7XO_7

Die wasserärmste sog. meta-Form wird überall erreicht. Die Ausbildungsmöglichkeit der verschiedenen ortho-Formen ist abhängig von der Größe des Zentralatoms X. So bildet z. B. in der sechsten Hauptgruppe der Schwefel die Säure $\text{H}_5\text{SO}_5^{+6}$, das Tellur dagegen die Säure $\text{H}_7\text{TeO}_7^{+6}$.

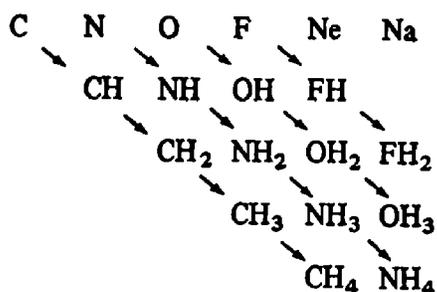
Tritt ein anionenbildendes Element in einer niedrigeren Oxydationszahl auf, z. B. Arsen in der arsenigen Säure mit + 3, so gelten die Säuretypen der entsprechenden Gruppe, hier der dritten Gruppe.

In den Hauptgruppen nimmt allgemein die Beständigkeit von Verbindungen mit der maximalen Oxydationszahl des Elementes mit steigendem Atomgewicht ab, die Beständigkeit der Verbindungen mit einer niedrigeren Oxydationszahl zu, z. B. liegen in der

fünften Hauptgruppe beim Stickstoff die beständigsten Verbindungen in der Oxydationsstufe + 5 vor. Wismut dagegen tritt vorwiegend mit der Oxydationszahl + 3 auf.

Bei den Nebengruppen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Ein gutes Beispiel ist das Permanganat der siebenten Nebengruppe im Vergleich zum Perrhenat. Permanganate sind wesentlich stärkere Oxydationsmittel als Perrhenate.

Auch das Verhalten verschiedener wasserstoffhaltiger Atomgruppen läßt sich nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz in Analogiebeziehungen zu den im Periodensystem stehenden Atomen setzen. Danach verändern die bis zu 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome durch Aufnahme von $\alpha = 1, 2, 3, 4$ Wasserstoffatomen ihre Eigenschaften derartig, daß die entstehenden Atomgruppen sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im Periodensystem um α -Gruppen rechts von ihnen stehenden Elementen ähnlich sind.



Z. B. verhalten sich die negativ geladenen Atomgruppen OH^- , NH_2^- , CH_3^- wie die Halogenidionen, was in der Analogie zwischen Säuren, Säurehalogeniden und -amiden zum Ausdruck kommt. Die Analoga der Oxide sind die Imide. Den positiv geladenen Alkalimetallionen entsprechen die H_3O^+ - und NH_4^+ -Ionen. Die neutralen Moleküle H_2O , NH_3 und CH_4 sind den Edelgasen vergleichbar.

2.2. Chemische Bindungsarten und Wertigkeit

Das Zustandekommen von chemischen Verbindungen in Form von Molekülen oder Molekülverbänden ist ausschließlich eine Folge von Änderungen in Zahl und Anordnung der Elektronen in den äußeren Schalen. Elektronen, die in wesentlicher Weise

am Zustandekommen einer chemischen Bindung beteiligt sind, heißen Valenzelektronen; sie bestimmen die Wertigkeit des Elementes. Unter einem Molekül (auch Molekel genannt) ist die kleinste, formal chemisch abgesättigte, elektrisch neutrale Einheit einer Verbindung zu verstehen, die aus 2 oder mehr Atomen des gleichen Elementes oder verschiedener Elemente zusammengesetzt ist. Molekülverbindungen sind mehr oder minder definierte, häufig nur lose Aggregationen gleichartiger oder ungleichartiger Moleküle. Je nach der Art der elektronischen Wechselwirkung der einzelnen Atome in der chemischen Verbindung und der Festigkeit des Zusammenhaltens der beteiligten Atome ist zwischen Haupt- und Nebervalenzbindungen zu unterscheiden, deren Bindungsenergien zwischen etwa 130 und 2 kcal/Mol liegen.

Bei den *Hauptvalenzbindungen* sind 3 bzw. 4 Bindungsarten zu unterscheiden, nämlich die *Ionenbindung*, die *Atombindung* und die *Metallbindung* sowie die *semipolare* oder *koordinative Bindung* als Sonderfall der Atombindung. Alle Bindungsarten stellen in der hier beschriebenen Weise Grenzfälle dar, zwischen denen zahlreiche Übergangsformen möglich sind.

2.2.1. Die Ionenbindung

Die Ionenbindung, auch *heteropolare Bindung* genannt, wird durch Übergang eines oder mehrerer Elektronen des einen Elementes in die Elektronenschale eines zweiten, ungleichartigen Elementes gebildet.

Die hierbei entstehenden Bindungskräfte sind elektrostatischer Natur und daher ungerichtet. Die Stärke dieser Bindung ist eine Funktion der Größe der ausgetauschten Ladungen und des Abstandes der Mittelpunkte der beteiligten Atome. Durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen, d. h. elektrischer Ladung, entstehen aus den elektrisch neutralen Atomen Ionen. Ziemlich reine Ionenbindungen liegen z. B. in den kristallisierten Alkali-halogeniden vor. Je weniger Elektronen in der äußeren Schale eines Elementes enthalten sind, um so leichter bildet es unter Elektronenabgabe Kationen (z. B. Natrium mit nur einem Elektron auf der M-Schale). Umgekehrt neigen Elemente mit nahezu besetzter Außenschale dazu, unter Elektronenaufnahme Anionen zu bilden. So bildet z. B. Chlor mit 7 Elektronen auf der M-Schale

besonders leicht das Chlorid-Ion mit nunmehr 8 Elektronen auf der M-Schale. Beide Fälle sind durch die Tendenz charakterisiert, durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen eine Außenschale mit 8 Elektronen (Oktett) zu bilden und dadurch die Elektronenkonfiguration der Außenschale eines Edelgases als eines besonders stabilen Zustandes anzunehmen. In wässriger Lösung lagern sich Wassermoleküle zwischen Kationen und Anionen und bewirken somit eine Trennung. Da das Wasser infolge der Anordnung der H-Atome zum O-Atom bezüglich der Ladungsverteilung stark polarisiert ist (sog. *Dipol*), ist es zum Lösen von Ionenverbindungen besonders geeignet (siehe auch bei Komplexverbindungen unter Abschnitt 2.14.). Die klassischen analytischen Reaktionen der anorganischen Verbindungen sind daher ganz überwiegend Reaktionen von Ionen in wässrigen Lösungen. Charakteristisch für Ionenverbindungen ist ihr hoher Schmelz- und Siedepunkt, ihre geringe Flüchtigkeit und die Fähigkeit, geschmolzen oder in wässriger Lösung den elektrischen Strom zu leiten. Da hierbei chemische Veränderungen auftreten, bezeichnet man solche Verbindungen auch als Leiter zweiter Art im Gegensatz zu den Metallen, die Leiter 1. Art sind.

2.2.2. Die Atombindung

Die Atombindung, auch *homöopolare* oder *kovalente Bindung* genannt, kommt schematisiert durch Elektronenpaarbildung zustande. Je ein Elektron des einen Atoms bildet mit einem Elektron eines zweiten, gleichartigen oder ungleichartigen Atoms ein Elektronenpaar, das nun gemeinsam dem gebildeten Molekül angehört. Die Tendenz zu einer solchen Paarbildung ist besonders für Elemente ausgeprägt, die eine ungerade Elektronenzahl auf der Außenschale und dadurch ein ungepaartes, sogenanntes „einsames“ Elektron aufweisen. So vereinigen sich z. B. die beiden einsamen Elektronen von 2 Chloratomen mit je 7 Außenelektronen (davon je 6 gepaart) zu einem weiteren Elektronenpaar, wodurch das gebildete Cl_2 -Molekül 7 Elektronenpaare = 14 Außenelektronen aufweist. Da ein Elektronenpaar beiden Atomen gemeinsam angehört, hat somit jedes Cl-Atom dadurch auch wieder die besonders stabile Elektronenkonfiguration eines Edelgases (Oktett) erreicht. Im Gegensatz zur Ionenbindung ist die Atombindung gerichtet.

In den chemischen Strukturformeln wird eine Atombindung durch einen Valenzstrich gekennzeichnet. Atombindungen liegen in den Molekülen aus gleichartigen Atomen und in den meisten organischen Verbindungen vor. Dort treten auch Doppel- und Dreifachbindungen auf, die durch 2 bzw. 3 Valenzstriche gekennzeichnet werden, z. B. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Äthylen und $\text{CH} \equiv \text{CH}$ Acetylen. Verbindungen mit Atombindung leiten den elektrischen Strom nicht, sind häufig gasförmig oder leicht flüchtig und bilden kristallisiert sehr stabile Atomgitter (z. B. Diamant).

2.2.3. Die koordinative oder semipolare Bindung

Die koordinative oder semipolare Bindung entspricht formal der Atombindung, jedoch stammt das Bindungselektronenpaar vom gleichen Atom und lagert sich in die Elektronenlücke der äußeren Schale eines zweiten, ungleichartigen Atoms ein. Auch hier gehört das bindige Elektronenpaar im Molekül beiden Atomen gemeinsam an, so daß es wieder zur Bildung besonders stabiler Elektronenkonfigurationen, z. B. des Oktetts, kommt. Koordinative Bindungen liegen in allen Sauerstoffsäuren, wie z. B. Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure usw., und in zahlreichen anderen Komplexverbindungen vor (siehe hierzu Abschnitt 2.14.).

2.2.4. Die Metallbindung

Die Metallbindung ist praktisch auf Metalle und deren Legierungen beschränkt. Die Elektronen sind hier statistisch über das ganze Kristallgitter verteilt (sogenanntes Elektronengas) und frei beweglich, gehören also allen Atomen des Gitters gleichermaßen an. Infolge dieser Beweglichkeit sind die Metalle Leiter erster Ordnung für den elektrischen Strom.

2.2.5. Die Nebenvalenzbindung

Nebenvalenzbindungen treten in Verbindungen und Aggregationen auf, die aus hauptvalenzmäßig bereits abgesättigten, gleichartigen oder verschiedenen Molekülen bestehen. Sie beruhen vielfach auf sogenannten zwischenmolekularen Kräften, die auch *van der Waalsche Kräfte* genannt werden. Diese sind nur sehr

schwach und bewirken z. B. den Zusammenhalt der Atome in verflüssigten oder festen Edelgasen und Kohlenwasserstoffen. In einigen Fällen können auch formal koordinative Bindungen bezüglich ihrer Bindungsstärke den Nebenvalenzbindungen zugeordnet werden. Ein dafür besonders wichtiges Beispiel ist die sogenannte *H-Brückenbindung*, bei der ein H-Atom gleichzeitig mit 2 anderen Atomen in der Weise in Wechselwirkung steht, daß formal Elektronenpaare in die H-Schale eingelagert werden bzw. dem H-Atom anteilig sind. Beispiele für diese Bindung liegen z. B. im H_2F_2 -Molekül und in zahlreichen hochpolymeren organischen Verbindungen (Eiweiße, Kohlehydrate usw.) vor.

2.2.6. Die Wertigkeit

Die Wertigkeit, auch *Valenz* genannt, beinhaltet folgende unterschiedlichen Begriffe.

2.2.6.1. Als *stöchiometrische Wertigkeit* wird die Zahl bezeichnet, die angibt, welche Anzahl von H-Atomen oder anderen, einwertigen Atomen das betreffende Element theoretisch zu binden vermag oder im vorgegebenen Fall tatsächlich bindet. So ist z. B. S im H_2S stöchiometrisch 2-wertig, im SCl_4 4-wertig und im SF_6 6-wertig. Von dieser Definition der Wertigkeit wird in der Praxis, z. B. beim Aufstellen chemischer Formeln, am häufigsten Gebrauch gemacht.

2.2.6.2. Die *Ionen-Wertigkeit* ist gleich der Ionenladungszahl mit positivem oder negativem Vorzeichen für Kationen bzw. Anionen. So bezeichnet man z. B. das Ca^{2+} -Ion als positiv 2-wertig, das Cl^- -Ion als negativ einwertig.

2.2.6.3. Die *Bindigkeit* gibt die Zahl der Atombindungen bzw. koordinativen Bindungen an, die von einem Atom ausgehen bzw. ihm mit zugehören, wobei jeder derartigen Bindung ein Valenzstrich entspricht. So ist z. B. C im Methan und fast allen sonstigen organischen Bindungen 4-bindig, S im SO_3 6-bindig.

2.2.6.4. Die *Formal-Ladung* eines Atoms im Molekülverband ist nach F. Seel gleich der Ladung eines Hydrids oder Hydridions, in der das Atom in der gleichen Bindung vorliegt (Hydridregel).

2.2.6.5. Die *Oxydationszahl* (*Oxydationsstufe*, *Ladungswert*, *elektrochemische Wertigkeit*) gibt die Anzahl der elektrischen Ladungen eines Atoms im Molekül an, unter der Annahme, daß das

Molekül nur aus Ionen aufgebaut ist. In chemischen Formeln wird die Oxydationszahl mit arabischen Ziffern und – je nach Art der Ladung – Plus- oder Minusvorzeichen über das betreffende Element geschrieben, z. B. $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$ usw.

Die Oxydationszahl ist besonders für die Bestimmung der Elektronenbilanz und der elektrochemischen Äquivalentgewichte von Reduktions-Oxydations-Reaktionen (Redox-Reaktionen) von Bedeutung (siehe Abschnitt 2.13.).

2.2.7. Das Äquivalentgewicht

Das Äquivalentgewicht gibt an, welche Gewichtsmenge in Gramm eines Elementes oder einer Verbindung sich mit einem Grammatomgewicht H (1,008 g) oder eines anderen einwertigen Elementes bzw. Ions (z. B. OH^-) verbinden bzw. dieses in anderen Verbindungen zu ersetzen vermag. Diese Definition des Äquivalentgewichtes gilt jedoch nur für solche Reaktionen, bei denen kein Ladungswechsel zwischen den beteiligten Ionen bzw. Molekülen auftritt. Ist dies der Fall, so ist das elektrochemische Äquivalentgewicht eines Elementes oder einer Verbindung gegeben durch das Atom- bzw. Molekulargewicht, dividiert durch die Anzahl der bei der betrachteten Oxydation bzw. Reduktion abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen. Siehe hierzu auch Abschnitt 2.12.

2.3. Die elektrolytische Dissoziation

Wie erwähnt, wird die klassische qualitative Analyse von Ionenreaktionen in wäßriger Lösung beherrscht. Diese Ionen entstehen durch die *elektrolytische Dissoziation*. Das Verständnis einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die die elektrolytische Dissoziation zur Voraussetzung haben oder mit ihr in Zusammenhang stehen, ist daher von besonderer Bedeutung.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist 1887 von Svante Arrhenius aufgrund von Beobachtungen und Messungen, an wäßrigen Lösungen im Vergleich zu nicht wäßrigen Lösungen, u. a. beim Durchgang von elektrischem Gleichstrom, beim osmotischen Druck, Dampfdruck, Erhöhung des Siedepunktes und bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes aufgestellt worden.

Sie besagt, daß die als Elektrolyte bezeichneten Stoffe in wäßriger Lösung nicht molekular gelöst, sondern in freibewegliche

Ionen gespalten vorliegen. Sie leiten in dieser Form den elektrischen Strom, wobei chemische Umwandlungen eintreten (Elektrolyse). Derartige Ionenleiter heißen Leiter 2. Ordnung im Gegensatz zu den Metallen, die als Leiter 1. Ordnung den Strom leiten, ohne sich dabei chemisch zu verändern. Im Falle von Natriumchlorid liegen also in wäßriger Lösung nicht NaCl-Moleküle sondern die positiv geladenen Na^+ -Kationen neben der gleichen Anzahl an negativ geladenen Cl^- -Anionen vor. Je nach der Bindungsart im Ausgangsmolekül kann die Dissoziation auf zweierlei Art erfolgen:

- a) Bei echter Ionenbindung liegen die Ionen als Bausteine bereits in der festen Verbindung vor, z. B. in den Ionenkristallen von Salzen, Metalloxiden und Metallhydroxiden. Derartige Stoffe werden als echte oder permanente Elektrolyte bezeichnet. Für sie ist charakteristisch, daß auch ihre Schmelzen, in denen die Ionen ähnlich wie in wäßriger Lösung beweglich sind, den elektrischen Strom leiten. Die Auflösung in Wasser erfolgt hier in der Weise, daß die stark polarisierten Wassermoleküle (Dipole) mit ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten das Kristallgitter sprengen.
- b) Die Moleküle der reinen Verbindung enthalten keine Ionen, sondern letztere entstehen erst in Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser. Derartige Stoffe werden potentielle Elektrolyte genannt; sie sind in reiner, auch flüssiger Form Nichtleiter. Bei ihrer Dissoziation in wäßriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein, d. h., nur ein mehr oder minder großer Bruchteil der Moleküle ist in Ionen zerfallen. Beispiele für potentielle Elektrolyte sind NH_3 und praktisch alle Säuren.

Je nach dem Ausmaß, in dem die elektrolytische Dissoziation stattfindet, unterscheidet man zwischen starken und schwachen Elektrolyten. Das Ausmaß der Dissoziation hängt von der Verdünnung ab, und zwar ist die Dissoziation um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist. Die Zahl, die den dissoziierten Anteil der ursprünglich vorhandenen Moleküle angibt, heißt *Dissoziationsgrad* α . Bei vollständiger Dissoziation ist $\alpha = 1$ bzw. 100 (Prozent).

2.4. Basen, Säuren und Salze

Säuren, Basen und Salze sind besonders charakteristisch für die anorganische Chemie, repräsentieren zusammen mit den Oxiden als Basen- bzw. Säureanhydride die wichtigsten Verbindungstypen für die analytische Chemie und stehen definitionsgemäß miteinander im engen Zusammenhang.

Nach klassischer Definition sind anorganische Basen solche Verbindungen, die in wäßriger Lösung Hydroxid-Ionen abdissoziieren bzw. mit Säuren in einem als Neutralisation bezeichneten Vorgang Salze bilden. Die Hydroxid-Ionen können bereits Bestandteil des Moleküls sein, wie z. B. beim NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, oder aber erst nach Reaktion des Moleküls mit Wasser gebildet werden, wie z. B. im Falle von CaO und NH_3 . Im letztgenannten Falle spricht man von *Anhydrobasen*. Durch das Abdissoziieren von OH-Ionen verringern die Basen die Wasserstoffionenkonzentration wäßriger Lösungen. Näheres hierüber siehe unter pH-Wert im Abschnitt 2.7. Je nach der Zahl der abdissoziierbaren OH-Gruppen spricht man von *einsäurigen* oder auch *einwertigen* bzw. *mehrsäurigen* (2-, 3-säurigen) bzw. *mehrwertigen Basen*.

Organische Basen sind Stoffe, die unter einfacher Anlagerung von Säuren salzartige Verbindungen bilden können. Sie enthalten außer C und H auch andere Elemente (meist N, aber auch As, J, O, P, S, Sb), die die basische Natur verursachen, wie z. B. in den Aminen und Alkaloiden usw. Analog zu den Basen sind Säuren definiert als Verbindungen, die in wäßriger Lösung H-Ionen abdissoziieren, bzw. deren Wasserstoffatome durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzbar sind. Mit anorganischen Basen reagieren Säuren gleichfalls unter Bildung von Salzen und Wasser, z. B. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Je nach der Zahl der abdissoziierbaren H-Ionen sind *einbasige* (*einwertige*) und *mehrbasige* (*mehrwertige*) Säuren zu unterscheiden. So ist z. B. HNO_3 einbasig, H_3PO_4 dreibasig usw. Säuren, die durch Anlagerung von Wasser an Oxide entstehen, werden als *Oxosäuren* (Sauerstoffsäuren) bezeichnet, die entsprechenden Oxide als Säureanhydride oder gelegentlich auch als *Anhydrosäuren*. Der letztgenannte Begriff dient jedoch in der Terminologie in der modernen Säure-Basen-Theorie auch zur Bezeichnung vom amphoteren Hydroxiden.

Aus dem Vorhergesagten ergibt sich die Definition von *Salzen* zwangsläufig. Salze sind heteropolare Verbindungen aus einem kationischen Basenrest und einem anionischen Säurerest. Hierbei ist im anorganischen Bereich der Basenrest meist ein Metallkation, gelegentlich aber auch ein Nichtmetallkation (NH_4^+ , HO-NH_3^+).

Außer durch Neutralisation von Basen mit Säuren in wässriger Lösung können Salze auch durch direkte Einwirkung von Säuren auf Metalle, Metalloxide und Salze schwächerer oder flüchtiger Säuren (z. B. Carbonate) entstehen.

Neben den einfachen Salzen, die aus nur je einer Art von Metallkationen und Säureanionen aufgebaut sind, sind auch gemischte Salze bekannt, in denen verschiedene einsäurige Kationen mit einem mehrbasigen Säureanion oder verschiedene einbasige Säureanionen mit einem mehrsäurigen Basenkation kombiniert sind, wie z. B. Chlorkalk $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ und Magnesiumammoniumphosphat MgNH_4PO_4 . *Doppelsalze* siehe Seite 52).

Die Stärke von Säuren und Basen ist gegeben durch ihren Dissoziationsgrad α . Er kann zwischen $\alpha > 0,8$ (z. B. HCl , HClO_4 , KOH , NaOH) für sehr starke Säuren bzw. Basen und $\alpha < 0,01$ (H_2S , H_3BO_3 , NH_4OH) für äußerst schwache Säuren bzw. Basen liegen. Dagegen sind die Salze mit nur wenigen Ausnahmen (einige $\text{Hg}(\text{II})$ -, $\text{Cu}(\text{I})$ - und Cd -Salze) in wässriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert.

Sogenannte *mehrbasige Säuren* wie z. B. H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2S spalten nicht sämtliche H-Atome, die durch Metalle ersetzbar sind, gleichzeitig ab. Die Dissoziation erfolgt hier stufenweise, d. h., es wird zuerst ein H-Ion abdissoziiert, erst bei wesentlich größerer Verdünnung beginnt die Abspaltung des zweiten und gegebenenfalls bei noch sehr viel größerer Verdünnung oder überhaupt erst im alkalischen Gebiet eines dritten H-Atoms usw.

Sind in einer Säure sämtliche H-Ionen durch Metall ersetzt, so ist ein *Neutralsalz* gebildet worden; dagegen bezeichnet man Salze, die noch H-Ionen im Molekül enthalten, als *saure Salze* (Beispiele Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , NaHCO_3). Bei den *basischen Salzen* schließlich sind nicht alle OH-Gruppen der salzbildenden Base durch Säurereste ersetzt worden (Beispiel $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$, sog. Hydroxidsalz, früher auch Hydroxysalz genannt). Enthält die salzbildende Base jedoch noch 2 nicht ersetzte

OH-Gruppen, so spalten diese häufig ein Molekül H_2O ab, und es bildet sich ein Oxidsalz (Oxysalz), wie z. B. BiOCl aus $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Die Bezeichnung „Neutralsalz, basisches oder saures Salz“ sagen nichts über den pH-Wert der wäßrigen Lösungen solcher Salze aus. Tatsächlich können Vertreter aller 3 Typen sowohl sauer, neutral oder auch basisch reagieren, also analog wie die reinen Säuren und Basen, die neben den oben erwähnten Merkmalen durch die saure, bzw. basische (alkalische) Reaktion ihrer wäßrigen Lösungen charakterisiert sind.

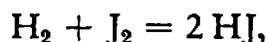
Näheres siehe unter pH-Wert, Seite 28 und Hydrolyse, Seite 31. Der Nachweis einer alkalischen bzw. sauren Reaktion erfolgt am einfachsten mittels geeigneter Farbindikatoren, wie z. B. Lackmus, Phenolphthalein, Methylorange.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß der Säure-Base-Begriff im Laufe der Entwicklung der Chemie zahlreiche Wandlungen erfahren hat und in seiner modernsten Konzeption, die auch die nicht wäßrigen Systeme erfaßt, wesentlich von G. N. Lewis, I. N. Brønstedt, G. Jander und Pearson beeinflusst und geprägt worden ist. So interessant und bedeutsam diese Theorien auch für die Grundlagen der Chemie sind, bringt ihre Kenntnis doch für das elementare Verständnis und die praktische Durchführung der qualitativen Analyse keine ersichtlichen Vorteile gegenüber der vereinfachten klassischen Betrachtungsweise. Daher soll im Rahmen dieses Buches auf eine Darstellung dieser Theorien verzichtet werden.

2.5. Das chemische Gleichgewicht

Chemische Reaktionen in homogener Phase verlaufen niemals vollständig. Stets sind neben dem oder den Reaktionsprodukten auch noch unveränderte Reaktionspartner in mehr oder minder großem Umfange vorhanden, d. h., die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht. Dabei ist es für die Einstellung dieses Gleichgewichts belanglos, von welcher Seite einer chemischen Reaktionsgleichung die Reaktion eingeleitet wird, sofern einheitliche Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Reaktionsmedium) eingehalten werden, d. h., Reaktionen, die zur Einstellung eines Gleichgewichtes führen, sind reversibel (umkehrbar). Das wohl

bekannteste und mit am besten untersuchte Beispiel einer reversiblen Reaktion ist die von M. Bodenstein untersuchte Reaktion von Jod, Wasser und Jodwasserstoff in der Gasphase gemäß der Gleichung



die stets zu einem Gleichgewicht führt, gleichgültig, ob man reines HJ-Gas oder ein äquimolekulares Gemisch von H₂-Gas und J₂-Dampf den Reaktionsbedingungen aussetzt.

Die Lage dieses Gleichgewichtes hängt von der Temperatur ab, kann aber nicht durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Reaktionspartner zueinander beeinflusst werden. Das jeweils erreichte Gleichgewicht ist dynamisch, d. h., es finden in der Zeiteinheit gleichviel Hin- und Rückreaktionen statt, so daß sich der makroskopischen Betrachtung ein Bild scheinbarer Ruhe bietet. Die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgt meist nicht spontan, sondern als Zeitreaktion, gelegentlich sogar unmeßbar langsam (sog. *metastabiles Gleichgewicht*). Sie kann durch Katalysatoren beschleunigt werden, jedoch beeinflussen die Katalysatoren lediglich die Geschwindigkeit der Einstellung aber niemals die Lage des Gleichgewichtes (vgl. Abschnitt 2.19.7.).

Liegen die Reaktionspartner in inhomogener Phase vor, so findet eine heterogene, normalerweise irreversible Reaktion statt, die dann vollständig verlaufen kann, wenn ein Reaktionspartner vollständig dem Reaktionssystem entzogen wird, beispielsweise durch Bildung eines Niederschlages aus homogenwäßriger Phase. So erfolgt z. B. die Fällung von BaSO₄ aus Lösungen von Bariumsalzen bei Reaktion mit Sulfatlösungen spontan und praktisch quantitativ, weil das gebildete BaSO₄ wegen seiner Schwerlöslichkeit sofort in fester Phase ausfällt. Desgleichen verläuft die Verbrennung von festem Kohlenstoff an der Luft vollständig, weil es sich einmal um eine heterogene Reaktion (fester Kohlenstoff – gasförmiger Luftsauerstoff) handelt, andererseits das gebildete CO₂ laufend aus dem Reaktionssystem entfernt wird.

Theoretisch sind alle chemischen Reaktionen umkehrbar, wenn die Reaktionsbedingungen geeignet gewählt werden. Technisch wichtige, bekannte Beispiele für Gleichgewichtsreaktionen sind das Boudouar-Gleichgewicht $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ und das Kontaktschwefelsäureverfahren gemäß Gleichung $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$.

2.6. Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Das 1897 erstmalig von C. M. Guldberg und P. Waage exakt formulierte Gesetz gibt an, welche quantitativen Bedingungen für die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts erforderlich sind. Die Lage eines Gleichgewichtes ist von der Temperatur, vom Verhältnis der Konzentrationen bzw. der Drücke (bei Gasen) bzw. der Verdünnung (bei Lösungen) der Konzentrationspartner abhängig. Das MWG besagt, daß bei einem chemischen Gleichgewichtszustand in einem homogenen (einphasigen System) das Verhältnis des Produktes aus den Konzentrationen der Ausgangsstoffe und dem Produkt aus den Konzentrationen der Reaktionsprodukte eine von der Temperatur abhängige Konstante ist. Betrachtet man die Reaktion der Ausgangsstoffe A und B, die gemäß nachstehender Gleichung $A + B \rightleftharpoons C + D$ in homogener Phase und bei konstanter Temperatur zu den Reaktionsprodukten C und D führen, und drückt wie üblich ihre Konzentration (bzw. Drücke) durch die Schreibweise in eckigen Klammern aus, so erhält man für das MWG die mathematische Formulierung

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

Nehmen an der Reaktion einzelne Reaktionspartner mit mehreren Molekülen entsprechend der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung



teil, so ist die jeweilige Anzahl der Moleküle als Exponent einzusetzen. Man kommt damit zu der folgenden allgemeinen Fassung des MWG

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

K ist eine Konstante und wird im allgemeinen Fall *Gleichgewichtskonstante* genannt. Für spezielle Fälle sind zahlreiche besondere Bezeichnungen, wie z. B. *Dissoziationskonstante*, *Verseifungskonstante*, *Hydrolysenkonstante*, *Ionisationskonstante* usw. bekannt. Bei Angabe der Konzentrationen gilt das MWG streng nur für schwache Elektrolyte und stark verdünnte Lösungen. Soll

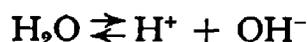
das MWG auch auf starke Elektrolyte und nur mäßig verdünnte Lösungen angewendet werden, so müssen anstelle der wahren Konzentrationen c die wirksamen (scheinbaren) Konzentrationen, auch *Aktivitäten* a genannt, eingesetzt werden. Letztere sind definiert, durch $a = f \cdot c$, wobei f ein als *Aktivitätskoeffizient* bezeichneter Korrekturfaktor ist. Wesentlich für die praktische Anwendung des MWG ist, daß für die Konzentrationen bzw. Drücke gleiche Einheiten wie z. B. Molenbrüche, g/l, bar usw.) verwendet werden. Im Prinzip ist es dabei gleichgültig, ob die rechte oder linke Seite der Reaktionsgleichung im Zähler bzw. Nenner des MWG stehen, üblicherweise schreibt man jedoch die Reaktionspartner der rechten Seite der Reaktionsgleichung in den Zähler, die der linken in den Nenner. Der Zahlenwert von K hängt selbstverständlich von der Schreibweise der Reaktionsgleichung und von den gewählten Einheiten der Konzentrationen bzw. Drücke ab.

Aus dem Gesagten ist zusammengefaßt festzustellen, daß nach dem MWG die Gleichgewichtslage homogener chemischer Reaktionen nur durch Änderung von Temperatur und Druck, d. h. der äußeren Reaktionsbedingungen, nicht aber durch Änderung der Konzentrationen der Ausgangsstoffe verändert werden kann.

Das MWG bildet eines der wichtigsten Fundamentalgesetze der Chemie und ist auch für die präparative und analytische Chemie von besonderer Bedeutung, da es das Verständnis für die Art des Ablaufes der meisten analytischen Reaktionen vermittelt und aufzeigt, in welcher Weise solche Reaktionen beeinflußt werden müssen, um ihren Ablauf in gewünschter Weise zu verändern.

2.7. Die Dissoziation des Wassers und der pH-Wert

Die Dissoziation von Wasser gemäß der Gleichung



findet nur in sehr geringem Umfange statt, und zwar sind in 10^7 Liter reinem Wasser von 18°C genau je $0,86 \cdot 10^{-7}$ Grammäquivalente an H- bzw. OH-Ionen (entsprechend 1 g H^+ und 17 g OH^-) vorhanden. Diese Dissoziation ist wie alle chemischen Gleichgewichtsreaktionen temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu (bei 50°C $17 \cdot 10^{-7}$ Grammäquiva-

lente). Die Dissoziationskonstante K des Wassers beträgt nach dem MWG

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,3 \cdot 10^{-16}$$

Da jedoch die Konzentration der undissoziierten H_2O -Moleküle $[\text{H}_2\text{O}]$ angesichts der äußerst geringen Anzahl von H^+ - und OH^- -Ionen praktisch als konstant betrachtet werden kann, ist es üblich, $[\text{H}_2\text{O}]$ in die Konstante K einzubeziehen. Man erhält so die für das Ionenprodukt des Wassers bei 18°C geltende Gleichung

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = 0,74 \cdot 10^{-14}$$

Im allgemeinen rechnet man unter Verwendung des aufgerundeten Wertes $K_w = 10^{-14}$ mit dem negativen dekadischen Logarithmus der H^+ - (bzw. gelegentlichen OH^-) Ionenkonzentrationen (bzw. streng richtig der H^+ -Ionenaktivität). Man bezeichnet diese Zahl als *pH-* bzw. *pOH-Wert*. Definitionsgemäß beträgt somit der pH-Wert des reinen Wassers von 18°C pH-7. Da das Ionenprodukt des Wassers und damit bezüglich H^+ - und OH^- -Ionen auch jeder wässrigen Lösung eine nur von der Temperatur abhängige Konstante ist, kann durch Messen der H^+ -Ionenkonzentration auch stets die OH^- -Ionenkonzentration bestimmt werden und umgekehrt. Durch Auflösen von Säuren, Basen oder Salzen wird somit bei konstantem K_w nur der pH-Wert geändert, und zwar zeigen gemäß der obigen Definition pH-Werte < 7 saure Reaktion, pH-Werte > 7 alkalische Reaktion und pH = 7 den Neutralpunkt an.

Da in einer 0,1 n wässrigen Lösung einer sehr starken Säure mit dem Dissoziationsgrad $\alpha = 1$, d. h. 100 %iger Dissoziation, 10^{-1} Grammäquivalent an H^+ -Ionen/Liter vorliegen, muß ihr pH-Wert 1 betragen, für eine 1 n Lösung der gleichen Säure, die $10^0 = 1$ Grammäquivalent an H^+ -Ionen enthält, entsprechend pH = 0, und für eine 0,1 n Lösung einer starken Base mit $\alpha = 1$ und mithin einer OH^- -Ionenkonzentration von $10^{-1} = 0,1$ Grammäquivalent/Liter pH = 13; denn in die Gleichung $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ ist für $[\text{OH}^-]$ der Zahlenwert 10^{-1} einzusetzen. Daraus ergibt sich für $[\text{H}^+]$ der Zahlenwert 10^{-13} . Zum Bestimmen der pH-Werte von wässrigen Lösungen benutzt

man am einfachsten, wenn keine sehr große Genauigkeit erforderlich ist, mit Indikatoren gefärbte Papierstreifen (Indikatorpapier). Durch Verwenden mehrerer Indikatoren bzw. Indikatorgemische sind im Bereich von pH 3 bis 10 Differenzierungen von jeweils 0,5 pH-Einheiten visuell mit einiger Sicherheit möglich. Exakt kann der pH-Wert durch Messen der Potentialdifferenz zwischen einer platinieren, von Wasserstoff umspülten Platinelektrode (Wasserstoffelektrode), die in die Lösung mit unbekannter H-Konzentration eintaucht, und einer Vergleichselektrode mit bekanntem Potential bestimmt werden. In der Praxis werden heute meist direkt anzeigende pH-Meter mit einer Glaselektrode anstelle der Wasserstoffelektrode und einer Kalomelektrode als Vergleichselektrode verwendet.

2.8. Die Dissoziation schwacher Elektrolyte

Wie schon auf Seite 23 erwähnt, beruht die Stärke einer Säure bzw. einer Base auf dem Ausmaß ihrer Dissoziation in wäßriger Lösung. Im Falle von verdünnten Lösungen schwacher Säuren und Basen bzw. allgemein schwacher, d. h. also in nur geringem Umfange dissoziierter Elektrolyte, gilt für die Dissoziation das MWG, wie an folgendem Beispiel für die Essigsäure (HAc) ausgeführt sei: Die Dissoziation verdünnter wäßriger Essigsäurelösungen erfolgt nach der Gleichung $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$; für das Dissoziationsgleichgewicht gilt das MWG nach der Gleichung

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{HAc}}$$

Im Falle schwacher Elektrolyte mit $\alpha \leq 0,1$ können die vom Lösungsmittel Wasser stammenden Konzentrationen an H^+ - bzw. OH^- -Ionen vernachlässigt und die Konzentration des undissoziierten Anteils des Elektrolyten in erster Näherung gleich der Gesamtkonzentration c des Elektrolyten gesetzt werden. Daraus ergibt sich Konzentrationsgleichheit zwischen Kationen und Anionen und man kann die übliche Gleichung für das MWG auch wie folgt schreiben:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{c} = K_{\text{HAc}} \quad \text{bzw.}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot c} = K_c$$

Für Ammoniumhydroxid $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ als schwache Base gilt sinngemäß die Gleichung

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot c} = K_c$$

K_c wird *Dissoziationskonstante* genannt. Ihre Konstanz ist für schwache Elektrolyte über weite Konzentrationsbereiche erfüllt, wie die Auswertung von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mittels des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes gezeigt haben. Zahlenwerte für K_c einiger der wichtigsten schwachen Säuren und Basen sind aus der folgenden Tabelle I ersichtlich. Mehrwertige schwache Elektrolyte haben sich für jede Dissoziationsstufe voneinander verschiedene Werte für K_c . In solchen Fällen schreibt man für die Konstante der ersten Stufe K_1 , für die der zweiten Stufe K_2 usw.

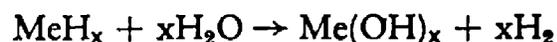
Tabelle I
Dissoziationskonstanten K_c einiger schwacher Basen und Säuren bei 25°C
(* thermodynamische Werte)

Base bzw. Säure	Formel	K_c
Ammoniumhydroxid	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5*}$
Borsäure	H_3BO_3	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10*}$
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2 3,1 \cdot 10^{-2*}$
Cyanwasserstoffsäure	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10*}$
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$1,82 \cdot 10^{-5*}$
Hydraziniumhydroxid	$\text{H}_2\text{N-NH}_3 \cdot \text{OH}$	$3 \cdot 10^{-6*}$
Kohlensäure	H_2CO_3	$K_1 4,31 \cdot 10^{-7*}$ $K_2 5,61 \cdot 10^{-11*}$
Phosphorsäure	H_3PO_4	$K_1 7,52 \cdot 10^{-3*}$ $K_2 6,23 \cdot 10^{-8*}$ $K_3 5 \cdot 10^{-13*}$
Pyridiniumhydroxid	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{OH}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Schwefelsäure	H_2SO_4	$K_2 1,25 \cdot 10^{-2*}$
Schwefelwasserstoff	H_2S	$K_1 9,1 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,2 \cdot 10^{-15}$
d-Weinsäure	$\text{HOOC-(CHOH)}_2\text{-COOH}$	$K_1 1,04 \cdot 10^{-3*}$ $K_2 4,55 \cdot 10^{-5*}$

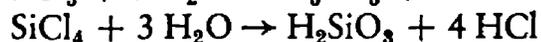
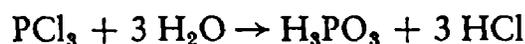
2.9. Hydrolyse

Im ganz allgemeinen Sinne ist unter Hydrolyse jede reversible oder irreversible chemische Reaktion einer Verbindung mit Wasser zu verstehen, die zu vollständiger oder teilweiser Zersetzung oder Spaltung dieser Verbindung führt. Im Falle einer nur teilweisen Spaltung spricht man auch von partieller Hydrolyse. Bekannte und wichtige Beispiele solcher Hydrolysereaktionen sind in der organischen Chemie die als *Verseifung* bezeichnete reversible Spaltung von Fetten bzw. allgemein von Estern durch Wasser, die zur Bildung von Fettsäuren und Alkoholen führt, sowie der hydrolytische Abbau von hochpolymeren Verbindungen, wie z. B. von Cellulose und Stärke zu Traubenzucker sowie von Eiweiß zu Aminosäuren.

In der anorganischen Chemie verläuft die Hydrolyse von Verbindungen mit Atombindung meist irreversibel. Bekannte Beispiele hierfür sind die Zersetzung von Hydriden, die nach dem allgemeinen Schema



verläuft, und die Hydrolyse von Nichtmetallhalogeniden, bei der zwei verschiedene Säuren nebeneinander gebildet werden, wie z. B.



In der analytischen Chemie versteht man unter Hydrolyse jedoch in erster Linie die hydrolytische Spaltung eines Salzes durch Wasser unter Rückbildung von Säure und Base, d. h., also den der Neutralisation entgegengesetzten Vorgang



Da Salze praktisch vollständig dissoziiert sind, ist diese Art der Hydrolyse aufgrund des MWG nur bei Salzen von schwachen Säuren mit starken Basen und umgekehrt oder schließlich bei Salzen schwacher Säuren mit schwachen Basen möglich, und zwar ist das Ausmaß der Hydrolyse um so stärker, je schwächer die Säure bzw. die Base ist. Als Beispiele seien die Hydrolyse von Ammoniumchlorid (Salz einer schwachen Base mit einer starken Säure) und von Natriumcyanid (Salz einer starken Base mit einer

schwachen Säure) betrachtet, für die folgende Dissoziationsgleichgewichte in wäßriger Lösung gelten:



Da nun NH_4OH bzw. HCN eine schwache Base bzw. eine schwache Säure ist, vereinigen sich NH_4^+ -Kationen bzw. CN^- -Anionen mit OH^- - bzw. H^+ -Ionen, die aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers



stammen, unter Bildung von undissoziiertem NH_4OH bzw. HCN . Dadurch wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers so beeinflusst, daß im ersten Falle H^+ -Ionen, im zweiten Falle OH^- -Ionen im Überschuß vorliegen, d. h., die wäßrige Lösung von NH_4Cl oder allgemein des Salzes einer schwachen Base mit einer starken Säure reagiert sauer, die von NaCN oder allgemein des Salzes einer starken Base mit einer schwachen Säure alkalisch.

Bei Lösungen von Salzen einer schwachen Säure und einer schwachen Base wird die Reaktion von der Komponente mit dem stärkeren Dissoziationsgrad bestimmt. Sind beide Komponenten annähernd gleich schwach dissoziiert, so reagiert die Lösung, wie z. B. im Falle von Ammoniumacetat, praktisch neutral. Durch Hydrolyse können auch saure Salze basisch (Beispiel: NaHS , NaHCO_3), basische Salze sauer (Beispiel: BiOCl) reagieren. Der Bruchteil des gelösten Salzes, der sich unter den gegebenen Bedingungen mit Wasser unter Bildung von Säure bzw. Base umgesetzt hat, wird als *Hydrolysegrad* bezeichnet und wie der Dissoziationsgrad entweder in Prozent oder in Bruchteilen von 1 ausgedrückt. Seine Größe ist von der Temperatur abhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Dissoziation des Wassers (siehe Seite 27) mit steigender Temperatur stark zunimmt.

2.10. Pufferlösungen

Allgemein werden die Lösungen von Stoffen, deren pH-Wert beim Zugeben relativ kleiner Mengen starken Säuren oder Basen und beim Verdünnen nicht wesentlich geändert wird, als Puffer-

lösungen bezeichnet. Die puffernde Wirkung der gelösten Stoffe beruht auf dem Abfangen von H^+ - bzw. OH^- -Ionen aufgrund ihres Dissoziationsgleichgewichtes unter Bildung undissoziierter Moleküle. So werden z. B. in einer Lösung von NH_4Cl beim Zugeben einer Lösung des vollständig dissoziierten $NaOH$ die OH^- -Ionen analog wie bei der Hydrolyse von den NH_4^+ -Ionen unter Bildung von kaum dissoziierten NH_4OH -Molekülen¹ abgefangen.

Man sagt, die alkalische Reaktion des $NaOH$ wird „weggepuffert“. Im Prinzip lassen sich alle Salze aus schwachen Säuren und starken Basen (z. B. Natriumacetat) zum Puffern von Säuren, alle Salze aus schwachen Basen und starken Säuren, wie das erwähnte NH_4Cl , zum Puffern von Basen verwenden. Von besonderem Interesse sind Lösungen mit Pufferwirkung sowohl für Säuren wie auch für Basen.

Hierfür sind die Lösungen sogenannter Puffergemische geeignet, die aus Salzen starker Basen mit schwachen Säuren und einer schwachen Säure oder von Salzen einer schwachen Base mit einer starken Säure und einer schwachen Base bestehen. Die Wirkung eines solchen Systems sei am Beispiel einer Pufferlösung aus etwa gleichen Mengen Natriumacetat + Essigsäure erläutert. Gibt man zu dieser Lösung z. B. Salzsäure, so werden deren H^+ -Ionen vom Acetat unter Bildung von Essigsäure abgefangen, gibt man dagegen Natronlauge dazu, so bildet sich mit der Essigsäure Natriumacetat, d. h., in beiden Fällen ändert sich nur die Konzentration der bereits im System in großem Überschuß vorhandenen Essigsäure bzw. des Acetats, und der pH-Wert der Lösung wird dadurch praktisch kaum verändert. Die Pufferwirkung solcher Systeme hängt vom Dissoziationsgrad und den Konzentrationen der jeweiligen Komponenten ab. Durch geeignete Kombinationen erhält man Lösungen mit bekanntem, relativ stabilem pH-Wert, die jeweils innerhalb bestimmter pH-Bereiche puffernd wirken. In der analytischen Chemie dienen Pufferlösungen, um Reaktionen bei bestimmter, möglichst konstanter H^+ -Ionenkonzentration ablaufen zu lassen, wie z. B. beim Fällen der Kationen der Urotropingruppe (vgl. Seite 125), und zum Einstellen

¹ Diese Betrachtungsweise ist nicht streng richtig, da NH_4OH in wäßriger Lösung sich praktisch vollständig zu undissoziiertem Ammoniakhydrat $NH_3 \cdot H_2O$ umlagert.

von pH-Meßgeräten. Von ganz besonderer Bedeutung sind Pufferlösungen für die physiologische Chemie. Das dort wohl wichtigste Beispiel ist das Blut, dessen pH-Wert im menschlichen Organismus bei 37° C pH 7,35 beträgt.

Besonders häufig werden die folgenden Puffergemische verwendet:

Tabelle II
Puffergemische

Puffergemisch	pH-Pufferbereich je nach Mischungsverhältnis der Komponenten
NH ₄ Cl + NH ₄ OH	8,3 - 10,7
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	5,5 - 8,0
Na - Acetat + Essigsäure	3,5 - 5,9
Na ₂ HPO ₄ + Citronensäure	2,2 - 8,0
prim. Na-Tartrat + Weinsäure	1,7 - 5,2
H ₃ BO ₃ + KCl + NaOH	7,8 - 10,0

2.11. Das Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt L ist das Produkt aus den Konzentrationen (exakt: den Aktivitäten) der Kationen und Anionen einer gesättigten Lösung eines Elektrolyten. L ist proportional der Dissoziationskonstanten des Elektrolyten und abhängig von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und dem Druck. L läßt sich aus dem MWG herleiten, wie am folgenden Beispiel für CaSO₄ dargelegt ist. CaSO₄ ist relativ schwer löslich, der gelöste Anteil in seiner gesättigten wäßrigen Lösung ist für eine gegebene Temperatur und gegebenen Druck konstant. Wendet man auf das Dissoziationsgleichgewicht dieses gelösten Anteils das Massenwirkungsgesetz an, so gilt

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca SO}_4]} = K,$$

wobei auch das Produkt im Zähler und der Nenner Konstante sind. Man kann daher den Nenner unabhängig von seinem Absolutwert, der für die meisten Salze äußerst klein ist, in die Konstante K einbeziehen. Es gilt somit

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = K \cdot [\text{CaSO}_4] = L$$

oder allg. für einen Elektrolyten der Formel A_mB_n

$$[A]^m \cdot [B]^n = K [A_mB_n] = L$$

Die obige Definition und Ableitung des Löslichkeitsproduktes gilt streng nur für relativ schwer lösliche Elektrolyte und ist in der Analytik auch nur für diese von praktischer Bedeutung. Eine Übersicht der Löslichkeitsprodukte schwer löslicher Salze von besonderer analytischer Bedeutung findet sich in Tabelle XXX auf Seite 351 dieses Buches.

Der Zusammenhang zwischen L und der molaren Löslichkeit C sei an folgenden Beispielen erläutert: Eine gesättigte Lösung von Silberjodid, Molekulargewicht = 234,8, enthält $3,0 \cdot 10^{-6}$ g AgJ/Liter entsprechend

$$\frac{3,0 \cdot 10^{-6}}{235} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ Mole/Liter}$$

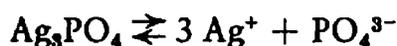
In dieser hochverdünnten Lösung ist AgJ praktisch vollständig in Ag^+ -Kationen und J^- -Anionen dissoziiert. Da nun ein Mol AgJ theoretisch je ein Mol Ag^+ - und J^- -Ionen liefert, gilt für das Löslichkeitsprodukt die Gleichung

$$L_{AgJ} = [Ag^+] \cdot [J^-] = [1,3 \cdot 10^{-8}]^2 = 1,7 \cdot 10^{-16}$$

Andererseits enthält eine gesättigte Lösung von Silberorthophosphat, Molekulargewicht 418,7, $6,5 \cdot 10^{-3}$ g Ag_3PO_4 /Liter entsprechend

$$\frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{419} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Mole/Liter}$$

Auch hier kann vollständige Dissoziation des gelösten Ag_3PO_4 gemäß der Gleichung



angenommen werden.

Daraus ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt die Gleichung

$$L_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = [3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}]^3 \cdot [1,6 \cdot 10^{-5}] = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

Das Löslichkeitsprodukt von Ag_3PO_4 ist somit trotz seiner wesentlich größeren molaren Löslichkeit kleiner als das von AgJ!

Aus der allgemeinen Gleichung

$$[A]^m \cdot [B]^n = L$$

folgt schließlich, daß jede Erhöhung der Konzentrationen [A] bzw. [B] eine äquivalente Erniedrigung der Konzentrationen [B] bzw. [A] zur Folge haben muß, damit der Wert L für das Gleichgewicht erhalten bleibt. Da nun in gesättigten Lösungen die Konzentration des undissoziierten Anteils der A_mB_n -Moleküle konstant ist, muß eine der Konzentrationserhöhung von A äquivalente Menge an A_mB_n ausfallen. Auf dieser Gesetzmäßigkeit beruhen sämtliche Fällungsreaktionen in der analytischen Chemie.

2.12. Oxydation und Reduktion

Die Begriffe Oxydation und Reduktion beinhalten im engsten Sinne und früher ausschließlich die Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff durch ein chemisches Element oder eine chemische Verbindung (Beispiele: alle Verbrennungs- und viele Korrosionsvorgänge an der Luft; Verhüttung von oxidischen Erzen zu den entsprechenden Metallen). Heute versteht man unter Oxydation in seiner allgemeinsten Bedeutung die Abgabe, unter Reduktion die Aufnahme von Elektronen. Sofern hierbei nicht freie Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen werden, wie z. B. im Falle der elektrolytischen Oxydation bzw. Reduktion, ist jede Oxydation mit der Reduktion des Oxydationsmittels bzw. jede Reduktion mit der Oxydation des Reduktionsmittels verbunden. Systeme, deren Reaktionsablauf zu einem Gleichgewicht der Reaktionspartner bezüglich Oxydation und Reduktion im Sinn des MWG führen, bezeichnet man als *Redox-Systeme*. Ihre Gleichgewichtslage ist u. a. durch das *Redox-Potential* gekennzeichnet. Näheres siehe Abschnitt 2.13. Oxydationsmittel sind daher alle Elemente bzw. Ionen oder Verbindungen solcher Elemente bzw. Ionen, die aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration leicht Elektronen aufnehmen, wobei sie selbst reduziert werden; für Reduktionsmittel gilt logischerweise genau das umgekehrte. So hat Sauerstoff nach dem Bohr'schen Atommodell auf seiner äußeren Elektronenschale 6 Elektronen und ist bestrebt, durch Aufnahme von 2 weiteren Elektronen die stabile Acherschale (Oktett) der Edelgaskonfiguration zu bilden, er ist daher ein typisches Oxydationsmittel.

Aufgrund des gleichen Prinzips sind auch Schwefel und Halogene ausgesprochene Oxydationsmittel. Umgekehrt besitzen Wasserstoff und die Alkalimetalle nur je 1 Außenelektron, das sie leicht abgeben, wobei die Alkalimetalle gleichfalls wieder die besonders stabile Achterschale als Außenschale erreichen. Es sind daher typische Reduktionsmittel. Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Elemente der linken Hauptgruppen im Periodensystem der Elemente einen elektropositiven Charakter und entsprechend geringe Elektronenaffinität, die der rechten Hauptgruppe einen elektronegativen Charakter und entsprechend große Elektronenaffinität besitzen. Das Aufstellen von Reaktionsgleichungen für Redox-Systeme gestaltet sich sehr einfach, sofern die Oxydationszahlen und ihre mit der Reaktion verbundenen Veränderungen der einzelnen Reaktionspartner bekannt sind. Dies sei am Beispiel der Oxydation von Fe^{2+} -Ionen mit MnO_4^- -Ionen in saurer Lösung erläutert, wobei Mn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen entstehen.

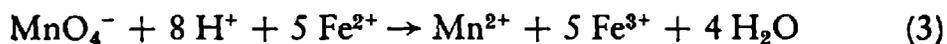
Für die Reduktion des Permanganates gilt die Teilgleichung



für die Oxydation von Fe^{2+} die Teilgleichung



Gemäß (1) werden 5 Elektronen aufgenommen, gemäß (2) 1 Elektron abgegeben, d. h., man muß (2) mit dem Faktor 5 multiplizieren, um zu der folgenden stöchiometrisch richtigen Gesamtreaktionsgleichung (3) zu kommen, die auch bezüglich der Ionenladungen die mathematische Forderung der Gleichheit auf beiden Seiten erfüllt.



Das vorstehende Rechensystem unter Verwendung von Oxydationszahlen ist allgemein anwendbar, auch wenn der Elektronenaustausch nicht mehr mit einem Wechsel der stöchiometrischen Wertigkeit der im Molekül vorhandenen Atome verbunden ist, wie es z. B. bei der Oxydation organischer Verbindungen meist der Fall ist. Hier müssen der Berechnung die Anzahl von Elek-