

1 Einführung in die Allgemeine Chemie

Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick ... 3 | Aufbau der Atome ... 5 | Periodensystem der Elemente (PSE) ... 13 | Chemische Bindung ... 17

1

1.1 Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick

Als 1756 der russische Gelehrte *M. Lomonossow* (1711–1765) und dann 1774 der französische Chemiker *A.L. Lavoisier* (1743–1794) bei ihren Untersuchungen über die Verbrennung die Vorgänge mit der Waage quantitativ verfolgten, trat in der Chemie die messende und quantitative Fragestellung in den Vordergrund. *Lomonossow* und *Lavoisier* entdeckten unabhängig voneinander das Gesetz von der **Erhaltung der Masse** (1774).

■ **MERKE** Bei allen chemischen Umsetzungen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer erhalten.

Aufgrund des **Masse-Energie-Äquivalenz-Gesetzes** $E = m \cdot c^2$ von *Albert Einstein* (1879–1955) weiß man heute, dass das vorstehende Gesetz nur ein Grenzfall des allgemeinen Prinzips von der Erhaltung der Energie ist.

Durch Zusammenfassung zahlreicher quantitativer Untersuchungsergebnisse formulierte dann Ende des 18. Jahrhunderts der französische Chemiker *Joseph-Louis Proust* (1754–1826) das erste chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den konstanten Proportionen** (1799).

■ **MERKE** Zwei oder mehrere Elemente treten in einer Verbindung stets in einem konstanten Gewichtsverhältnis zusammen.

Das zweite chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den multiplen Proportionen** (1803) von *John Dalton* (1766–1844), stellt eine Erweiterung des ersten dar. Es berücksichtigt die Möglichkeit, dass zwei Elemente mehrere verschiedene Verbindungen miteinander bilden können. 1808 fasste *Dalton* diese Gesetze zu seiner **Atomhypothese** zusammen.

■ **MERKE** Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, so stehen die Gewichtsverhältnisse, die die Elemente in den einzelnen Verbindungen miteinander bilden, im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

■ **MERKE** Jede Materie ist aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen aufgebaut, die Atome genannt werden. Alle Atome eines chemischen Elements sind untereinander gleich. Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch ihre Masse und Größe. Bei chemischen Reaktionen verbinden sich die Atome verschiedener Elemente in kleinen, ganzzahligen Verhältnissen zu Verbindungen, die entweder aus kleinen Einheiten – den Molekülen – oder ausgedehnten Verbänden wie z. B. den Salzen bestehen.

Der direkte Beweis der Atomhypothese ist heute u. a. durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie möglich, deren Auflösung im Bereich der Atomdurchmesser liegt, sodass man bei geeigneter Blickrichtung die Projektion der Atompositionen in einem Kristall erkennen kann.

Die heute übliche Bezeichnung der Atome durch Buchstabensymbole und deren Kombination zu Verbindungsformeln, in denen die Atomverhältnisse durch Indizes wiedergegeben werden, geht auf *J. J. Berzelius* (1779–1848) zurück, der sie 1814 vorschlug.

Der Nachweis von Molekülen wurde bereits 1811 durch den italienischen Physiker *Ama-deo Avogadro* (1776–1856) erbracht. Er stellte aufgrund von Untersuchungen an Gasen die nach ihm benannte Hypothese auf.

■ **MERKE** Gase bestehen aus Molekülen oder einzelnen Atomen. Gleiche Gasvolumina enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Teilchen.

Erst dieses Erkenntnis gestattete das Aufstellen sinnvoller Formeln und Reaktionsgleichungen und damit auch die Ermittlung **relativer Atommassen**. Diese wurden zunächst auf den Wasserstoff als leichtestes Atom bezogen, dessen Masse gleich 1,0000 gesetzt wurde. Da Sauerstoffverbindungen häufiger als Wasserstoffverbindungen auftreten, wurde später die gleich 16,0000 gesetzte Masse von Sauerstoff als Bezugsgröße gewählt. Heute beziehen sich die relativen Atommassen auf die gleich 12,0000 gesetzte Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C (► Kap. 1.2.2, S. 6). Als Einheit für die Stoffmenge in Gramm wurde das **Mol** eingeführt.

■ **MERKE** 1 Mol ist diejenige Stoffmenge, die aus genauso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12,000 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Teilchen können dabei z. B. Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein.

Die zugehörige Anzahl Teilchen wird als **Avogadro'sche Zahl** oder auch als **Loschmidt'sche Zahl** N_A bezeichnet ($N_A = 6,022142 \cdot 10^{23} \pm 0,000001 \cdot 10^{23}$).

Die Vielzahl der entdeckten Elemente regte die Wissenschaftler an, nach Beziehungen zwischen den Elementen zu suchen. Das Endergebnis war das **Periodensystem der Elemente**, das von *Dimitri Mendelejew* (1834–1907) und *Lothar Meyer* (1830–1895) unabhängig voneinander im Jahr 1869 entwickelt wurde. Als Ordnungsprinzip diente die relative Atommasse. Sie ordneten die Elemente nach steigender Atommasse in mehrere untereinander stehende, als **Perioden** bezeichnete Reihen, sodass Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in dazu senkrechten Spalten, den **Gruppen** untereinander angeordnet sind (► Kap. 1.3).

Beim Einordnen der Elemente nach der relativen Atommasse zeigte sich jedoch, dass in einigen Fällen Umstellungen notwendig wurden: Argon (39,948) und Kalium (39,098), Cobalt (58,93) und Nickel (58,69) sowie Tellur (127,60) und Iod (126,90) mussten auf-

grund ihrer chemischen Eigenschaften ausgetauscht werden. Diese und andere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass die Atommasse kein eindeutiges Ordnungsprinzip darstellt.

Die Entdeckung der Ionisation verdünnter Gase im elektrischen Feld, wobei positiv geladene Teilchen (Kanalstrahlen, entdeckt 1886 durch *Goldstein*) und negativ geladene Teilchen sehr kleiner Masse (Kathodenstrahlen, entdeckt 1858 durch *Plücker*) entstehen, sowie vor allem die Entdeckung der Radioaktivität (*Henri Becquerel*, 1896) führten zur Annahme, dass Atome entgegen der Hypothese von *Dalton* nicht unteilbar sind. Die darauf folgenden Untersuchungen, die u. a. mit den Namen des Ehepaares *Curie* (*Marie Curie* 1867–1934; *Pierre Curie* 1859–1906) und *Ernest Rutherford* (1871–1934) verknüpft sind, ergaben ein neues Bild vom Aufbau der Materie. So konnte z. B. *Rutherford* zeigen, dass α -Strahlen, die aus Heliumkernen bestehen, feste Materie sehr leicht durchdringen, was auf erheblichen freien Raum hinwies. Dabei wurde nur ein sehr kleiner Teil der Heliumkerne stark aus der Flugrichtung abgelenkt. Vor allem auf Größe und Häufigkeit der starken Ablenkung gründete *Rutherford* 1911 das nach ihm benannte Atommodell.

1.2 Aufbau der Atome

1

1.2.1 Atommodell nach Rutherford

Rutherford konnte abschätzen, dass der Durchmesser der Atomkerne mit einer Größenordnung von etwa 10^{-14} m um 4 Zehnerpotenzen kleiner ist als der Durchmesser der Atome mit etwa 10^{-10} m. Er erkannte außerdem in den Bestandteilen der Kanalstrahlen eines mit verdünntem Wasserstoffgas gefüllten Kanalstrahlrohrs die H-Atomkerne und damit die gesuchten Kernbestandteile mit positiver Elementarladung und nannte sie **Protonen**.

■ **MERKE** Ein Atom besteht aus einem sehr kleinen, positiv geladenen Kern, der nahezu die gesamte Atommasse enthält, und aus einer Hülle aus negativ geladenen Elektronen, die den Kern umkreisen. Dabei ist die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronen mit der Zentrifugalkraft im Gleichgewicht. Jedes Elektron trägt eine negative Elementarladung. Im neutralen Atom entspricht die Anzahl der positiven Kernladungen genau der Anzahl der Elektronen.

Van den Broek vermutete 1913, dass die Anzahl Protonen in einem Atomkern, d. h. die **Kernladungszahl**, der Ordnungszahl des Elements im Periodensystem entspricht. Im selben Jahr gelang *Henry Moseley* (1887–1915) die experimentelle Bestimmung der Kernladungszahlen aufgrund der charakteristischen Röntgenspektren der Elemente. Damit konnten die chemischen Elemente genauer definiert werden:

■ **MERKE** Unter einem chemischen Element versteht man einen Stoff, dessen Atome die gleiche Kernladungszahl besitzen.

Das experimentell nachgewiesene Vorkommen verschieden schwerer Atome bei ein und demselben Element (*J. J. Thomson*, 1856–1940) und die im Vergleich zum Produkt aus Kernladungszahl und Protonenmasse viel größere Atommasse erklärte man mit noch unbekannten neutralen Elementarteilchen, die schließlich 1932 von *Chadwick* entdeckt und als **Neutronen** bezeichnet wurden.

■ **MERKE** Der Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen. Die Protonen weisen eine positive Elementarladung und ungefähr eine atomare Masseneinheit auf; die Neutronen sind ungeladen und besitzen wie die Protonen ungefähr eine atomare Masseneinheit. Die Anzahl der Protonen im Kern entspricht der Ordnungszahl des Elements. Die Anzahl der Neutronen kann bei den einzelnen Atomen eines Elements unterschiedlich sein. Atomarten (**Nuklide**) eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl im Kern heißen **Isotope**. Die natürlichen Elemente stellen in vielen Fällen ein Isotopengemisch dar.

Die Tatsache, dass die relativen Atommassen nicht ganzzahlig sind, erklärt sich u. a. durch das Auftreten verschiedener Isotope. So ist der natürliche Kohlenstoff ein Isotopengemisch aus 98,89 % ^{12}C und 1,11 % ^{13}C . Hieraus ergibt sich die mittlere relative Atommasse von 12,011. Der Fehler der mittleren Atommasse ist dabei abhängig von der Schwankungsbreite der relativen Isotopenhäufigkeit. Außerdem bedeutet der Energieumsatz bei der Bildung der Atome durch Kernreaktionen nach der Einstein'schen Masse-Energie-Äquivalenz $E = m \cdot c^2$ (► Kap. 1.1) auch eine geringe Massenveränderung, sodass die Kernmasse kein genaues ganzzahliges Vielfaches der Massen seiner Protonen und Neutronen sein kann.

1.2.2 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms

Nach dem **Rutherford'schen Atommodell** (► Kap. 1.2.1) kreisen die Elektronen auf beliebigen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern. Die klassische Elektrodynamik besagt jedoch, dass eine bewegte elektrische Ladung, wie sie das Elektron darstellt, ständig elektromagnetische Strahlung emittiert und damit ständig Energie verliert. Ein Atom dürfte somit nicht stabil sein. Die Elektronen würden auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Niels Bohr (1885–1962) überwand 1913 diese Probleme, indem er postulierte, dass für die Elektronen nur eine begrenzte Anzahl ausgewählter Kreisbahnen möglich ist, auf denen der Umlauf strahlungslos, also ohne Energieverlust möglich ist (1. Bohr'sches Postulat).

Bohr legte seinen Annahmen die **Planck'sche Quantentheorie** zugrunde, die besagt, dass Wirkungsgrößen eines Naturvorgangs keinen beliebigen Wert annehmen können, sondern nur in ganzzahligen Vielfachen der kleinsten überhaupt beobachtbaren Wirkung, dem **Planck'schen Wirkungsquantum** h auftreten können. Entsprechend kann auch Energie nur in Form von **Energiequanten** $E = h \cdot \nu$ (mit $\nu = c/\lambda$; c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge) absorbiert oder abgestrahlt werden. Für die erlaubten Elektronenbahnen stellte *Bohr* zwei weitere Postulate auf (2. und 3. Bohr'sches Postulat):

■ **MERKE**

1. Bohr'sches Postulat (stationäre Zustände)

Atome können sich in bestimmten stationären Zuständen befinden, in denen sie keine Energie abstrahlen.

2. Bohr'sches Postulat (Quantelung des Bahndrehimpulses)

Der Bahndrehimpuls $m \cdot v \cdot 2\pi r$ ist durch das Produkt aus Bahnradius r , Masse m und Geschwindigkeit v des Elektrons gegeben. Er hat die Dimension einer Wirkung und

darf daher nur ganzzahlige Vielfache n des Wirkungsquantums h annehmen. n wird als Hauptquantenzahl bezeichnet.

$$m \cdot v \cdot 2\pi r = n \cdot h \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

3. Bohr'sches Postulat (Bohr'sche Frequenzbedingung)

Die Kreisbahnen des Elektrons stellen **stationäre Zustände** dar, die jeweils eine bestimmte Energie E_n besitzen. Die Kreisbahn mit der Quantenzahl $n = 1$ ist der energieärmste Zustand, der **Grundzustand**. Durch Energieaufnahme kann das Atom in **angeregte Zustände** mit höherer Energie und $n > 1$ übergehen. Die angeregten Zustände sind jedoch nicht stabil. Das Atom fällt unter Abgabe der Energiedifferenz $\Delta E = E_m - E_n$ in Form elektromagnetischer Strahlung wieder in den Grundzustand zurück.

$$\Delta E = E_m - E_n = h \cdot \nu \quad \text{mit } m > n$$

Da nur bestimmte Elektronenbahnen und damit auch nur bestimmte konstante Energiedifferenzen möglich sind, erklärt sich somit zwanglos das beobachtete **Linienpektrum des H-Atoms**. Bohr gelang es mithilfe seiner Theorie, das Linienspektrum des H-Atoms genau zu berechnen und sogar noch nicht bekannte Linienserien vorauszusagen, die dann auch tatsächlich an den berechneten Stellen gefunden wurden. Ein Nachteil des Bohr'schen Modells ist jedoch, dass es nur für das H-Atom und einige wenige Ionen wie He^+ und Li_2^+ anwendbar ist. Bei Atomen oder Ionen, die mehr als ein Elektron enthalten, versagt es jedoch. Dennoch ist das Modell sehr anschaulich und es beinhaltet wichtige Aussagen über die Elektronengeschwindigkeit v , den Bahnradius r und die Energie der stationären Zustände, die als Termenergie bezeichnet wird. Aus den Differenzen zwischen den verschiedenen Termenergien können mit der Beziehung $\Delta E = h \cdot \nu$ die Frequenzwerte des Linienspektrums des H-Atoms berechnet werden. Wir wollen hier nicht alle zugehörigen Beziehungen ableiten, sondern nur einige wichtige Ergebnisse der Bohr'schen Theorie darlegen.

1.2.3 Bahnradien und Größe des H-Atoms

Für die erlaubten Bahnradien des H-Atoms errechnet sich nach dem Bohr'schen Modell:

$$r_n = n^2 \cdot 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Im Grundzustand mit $n = 1$ beträgt der Radius in guter Übereinstimmung mit der Voraussage von Rutherford (► Kap. 1.2.1) $r = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Bei den angeregten Zuständen nehmen die Bahnradien bei steigender Energie mit n^2 zu (◉ Abb. 1.1). Hieraus folgt letztendlich das **Schalenmodell der Atome**. Die einzelnen Schalen werden durch die Quantenzahlen $n = 1, 2, 3$ usw. oder auch durch die Buchstaben K, L, M usw. charakterisiert (◉ Abb. 1.1). Obwohl das Bohr'sche Modell auf Atome mit mehr als einem Elektron nicht exakt anwendbar ist, kann man annehmen, dass auch die elektronenreicheren Atome einen schalenartigen Aufbau der Elektronenhülle aufweisen. Die einzelnen Schalen können dabei bis zu maximal $2n^2$ Elektronen aufnehmen (▣ Tab. 1.1). ◉ Abb. 1.2 zeigt den schematischen Aufbau der Elemente Na bis Ar entsprechend dem Schalenmodell. Die Atome werden in dieser Reihe kleiner, da die Kernladungszahl und damit die Anziehungskraft auf die Elektronen zunimmt.

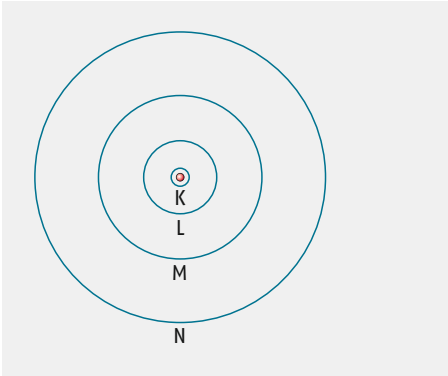


Abb. 1.1 Schalenmodell des H-Atoms nach Bohr

Tab. 1.1 Maximale Besetzung der Elektronenschalen (Elektronenanordnung der Elemente s. a. Tab. 1.2)

Elektronen- schale	Haupt- quantenzahl	Neben- quantenzahl	Anzahl der Atomorbitale				Maximale Besetzung $2n^2$
			s	p	d	f	
K	1	0	1				2
L	2	0, 1	1	3			8
M	3	0, 1, 2	1	3	5		18
N	4	0, 1, 2, 3	1	3	5	7	32

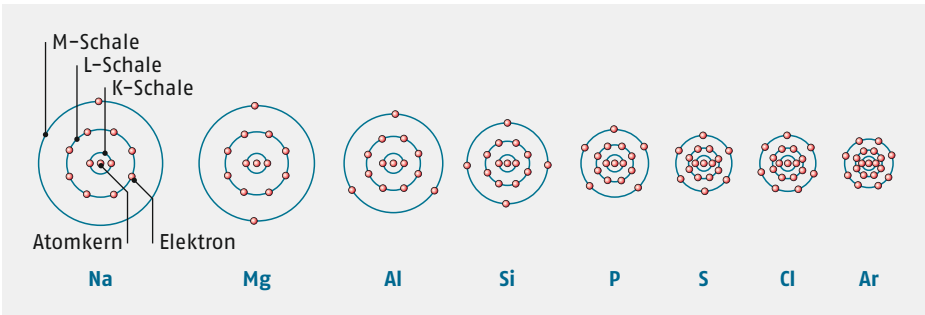


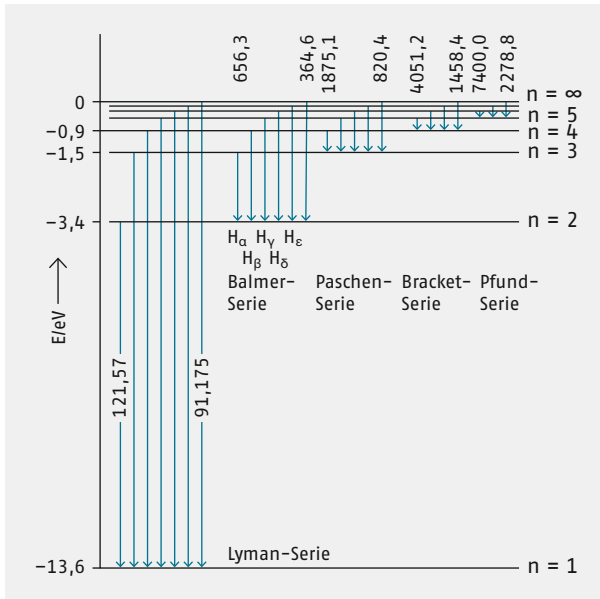
Abb. 1.2 Schematische Darstellung des Atomaufbaus der Elemente Na bis Ar nach dem Schalenmodell

1.2.4 Termenergie

Für die Termenergie des H-Atoms ergibt sich:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,60 \text{ eV}$$

Sie ändert sich mit $\frac{1}{n^2}$. Im Grundzustand mit $n = 1$ hat das H-Atom eine Energie von $-13,60 \text{ eV}$. Der Wert ist negativ, da das Elektron bei der Annäherung an den Kern



○ **Abb. 1.3** Termschema des H-Atoms mit den ersten fünf Spektralserien. Die Seriengrenzen sind in nm angegeben.

Energie verliert. Bei $n = \infty$ ist der Abstand des Elektrons vom Kern ebenfalls unendlich und die Termenergie ist dann Null, d. h., das Elektron ist vom Kern völlig getrennt – das Atom ist ionisiert. Der Betrag der Termenergie im Grundzustand entspricht somit – in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert – der **Ionisierungsenergie** des H-Atoms (► S. 15). In ○ Abb. 1.3 ist das Termschema des H-Atoms, aus dem auch die möglichen Übergänge ersichtlich sind, schematisch wiedergegeben.

Die Vorstellung der Elektronenbewegung auf genau vorgeschriebenen Bahnen, wie sie *Bohr* postuliert hat, stimmt nur näherungsweise. Nach der **Heisenberg'schen Unschärferelation** (*W. Heisenberg*, 1901–1976) lassen sich Ort und Impuls und damit auch bestimmte Elektronenbahnen nicht genau angeben. Dies wird verständlich, wenn man davon ausgeht, dass die Elektronen im Atom Wellencharakter aufweisen.

1.2.5 Orbitalmodell

Eine wesentlich verfeinerte Beschreibung des Aufbaus der Elektronenhülle des H-Atoms gewinnt man, wenn man das Elektron des H-Atoms nicht als Teilchen ansieht, sondern davon ausgeht, dass es Wellencharakter besitzt. Diese Annahme geht auf die Beobachtung zurück, dass ein Elektronenstrahl, wie er z. B. im Kathodenstrahlrohr (► S. 5) erzeugt werden kann, je nach Experiment entweder die Eigenschaften eines Teilchenstrahls oder die Eigenschaften einer Welle aufweist. Man spricht in diesem Zusammenhang vom **Welle-Teilchen-Dualismus** (*L.-V. Duc de Broglie*, 1892–1987). So kann man bei geringer Intensität des Elektronenstrahls auf einem Leuchtschirm die einzelnen Lichtblitze der auftreffenden Elektronen beobachten und man kann den Elektronenstrahl im elektrischen Feld ablenken und daraus Masse und Ladung des Elektrons bestimmen. Andererseits kann man mit einem Elektronenstrahl Beugungsbilder erzeugen, die für Wellen typisch sind und daraus die Wellenlänge berechnen. Auch zeigt die Tatsache, dass es Elektronenmikroskope gibt, den Wellencharakter eines Elektronenstrahls.

Das Orbitalmodell beschreibt das Elektron des H-Atoms als dreidimensionale stehende Welle, die man auch anschaulich als negative Ladungswolke interpretieren kann, die im elektrischen Feld des positiv geladenen Kerns schwingt. Wie bei einer schwingenden Saite gibt es eine Grundschiwingung und Obertöne höherer Energie, die sich durch ihre Schwingungsform unterscheiden. Die einzelnen Schwingungszustände bezeichnet man als **Orbitale**. 1926 fand *Erwin Schrödinger* (1887–1961) eine Gleichung, aus der die räumliche Form der verschiedenen stehenden Wellen und ihre Energie berechnet werden kann. Diese Gleichung wird nach ihm als **Schrödinger-Gleichung** bezeichnet. Die Form der Orbitale wird dabei durch die Wellenfunktion ψ und die Ortskoordinaten x, y, z beschrieben. Die Elektronendichte bzw. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron im Volumenelement dV anzutreffen ist, ist nach *M. Born* (1882–1970) durch $\psi^2 dV$ gegeben.

Während die Schrödinger-Gleichung für das Einelektronensystem des H-Atoms exakt lösbar ist, sind bei **Mehrelektronensystemen** (► S. 11) Näherungslösungen erforderlich. Sie ergeben jedoch, dass die Orbitale der elektronenreicheren Atome denen des H-Atoms ähnlich sind. Sie entsprechen den H-Atomorbitalen in ihrer Orientierung und Symmetrie.

Die verschiedenen Elektronenzustände lassen sich durch vier **Quantenzahlen** charakterisieren, wobei die ersten drei die Form und Orientierung der Orbitale bestimmen. Jedes Orbital kann die Schwingungsform von zwei Elektronen repräsentieren, die sich dann noch in der vierten Quantenzahl, der Spinquantenzahl unterscheiden.

■ **MERKE** Charakterisierung der Elektronenzustände durch Quantenzahlen

1. Hauptquantenzahl n mit den Werten $1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl l mit den Werten $0, 1, 2, \dots, n-1$.
3. Magnetquantenzahl oder Orientierungsquantenzahl m mit allen ganzzahligen Werten zwischen $-l$ und $+l$.
4. Spinquantenzahl s mit den Werten $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$.

Die **Hauptquantenzahl** n ist ein Maß für die Energie und für die radiale Verteilung der Elektronendichte. Der Wert von n gibt außerdem die Anzahl der Knotenflächen des Orbitals wieder. Sie entsprechen den Nullstellen der Wellenfunktion. Hierbei ist auch die äußere Begrenzungsfläche der Orbitale, die im Unendlichen liegt, mitgezählt.

Die **Nebenquantenzahl** l bestimmt im Wesentlichen die Form der Orbitale. Sie gibt die Anzahl der Knotenflächen an, die durch den Atommittelpunkt gehen. Sie können Knotenebenen oder -kegelflächen sein. Für die Nebenquantenzahlen werden anstelle der Zahlenwerte meist kleine Buchstaben benutzt, die sich ursprünglich von den Eigenschaften der Spektrallinien ableiten: s (sharp): $l = 0$; p (principal): $l = 1$; d (diffuse): $l = 2$; f (fundamental): $l = 3$. Bei gleicher Hauptquantenzahl steigt die Termenergie mit steigendem Wert von l .

Die **Orientierungsquantenzahl** m bestimmt die Orientierung der Orbitale mit gleichem n und l im Raum. Zu jedem Wert von l gehören $2l + 1$ Orientierungsmöglichkeiten.

Zur Bezeichnung der Orbitale wählt man eine Kombination aus der vorangestellten Hauptquantenzahl, der Nebenquantenzahl als Buchstaben und der Orientierungsquantenzahl als Index, der die Richtung bezüglich der Koordinatenachsen wiedergibt. Demgemäß spricht man von einem $1s$ -, $2p_x$ - oder $3d_{xy}$ -Orbital. In ◉ Abb. 1.4 sind das $1s$ - sowie die $2p$ -Orbitale dargestellt (d -Orbitale ► S. 134).

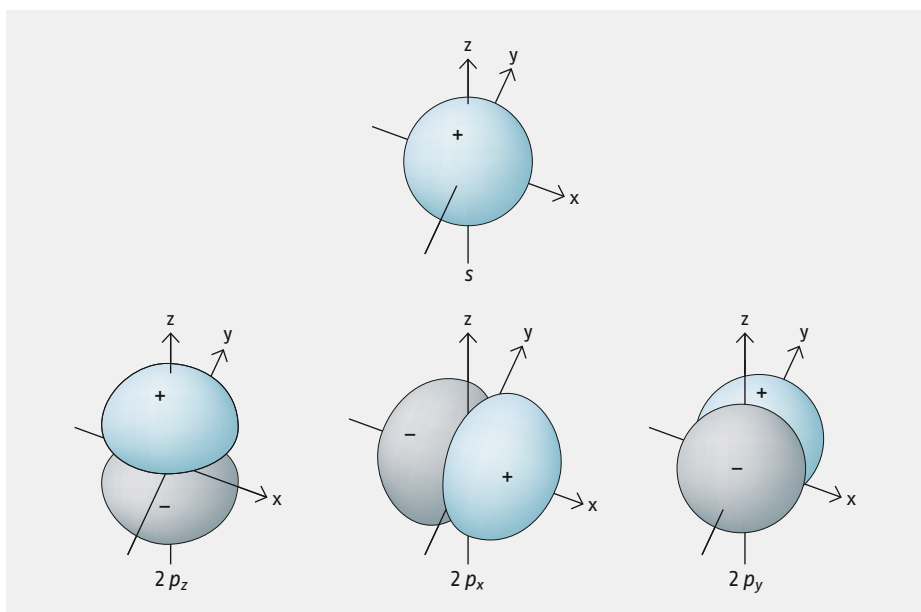
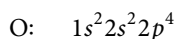
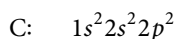
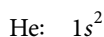


Abb. 1.4 Darstellung der Orbitale 1s und 2p

1.2.6 Aufbau von Mehrelektronensystemen

Jedem Schwingungszustand der Elektronen und damit jedem Orbital kommt eine bestimmte Energie zu. Dabei haben Orbitale gleicher Form (gleicher Wert der Quantenzahlen n und l) auch gleiche Energie. Bei Mehrelektronensystemen werden die einzelnen Zustände in der Reihenfolge ihrer Energie besetzt, wobei im Grundzustand des Atoms immer die energetisch am tiefsten liegenden Niveaus besetzt sind. Die Elektronenanordnung oder **Elektronenkonfiguration** wird durch die Haupt- und Nebenquantenzahl und den Besetzungsgrad als Exponent dargestellt. Der Grundzustand kann dementsprechend durch eine Symbolik wiedergegeben werden, wie sie im Folgenden durch einige Beispiele gezeigt wird:



Nach der **Hund'schen Regel** (F. Hund, 1896–1997) werden Niveaus gleicher Energie zunächst einfach besetzt, da dabei die sogenannte Spinpaarungsenergie eingespart wird. Betrachtet man die Orbitale als Aufenthaltsraum von Elektronen, so haben zwei gepaarte Elektronen im selben Orbital einen kleineren Abstand zueinander und wirken nach dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) stärker abstoßend aufeinander als zwei Elektronen, die sich in verschiedenen Orbitalen befinden und daher einen größeren Abstand zueinander aufweisen. Die **Spinpaarungsenergie** ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen einfacher Besetzung von zwei energiegleichen Orbitalen ($\uparrow \uparrow$) und doppelter Besetzung von nur einem der beiden Orbitale ($\uparrow \downarrow$).

■ **Tab. 1.2** Besetzung der Orbitale im Grundzustand der Atome H bis Kr

		1s													
1	H	↑													
2	He	↑↓													
		2s 2p													
3	Li	↑↓		↑											
4	Be	↑↓		↑↓											
5	B	↑↓		↑↓ ↑											
6	C	↑↓		↑↓ ↑ ↑											
7	N	↑↓		↑↓ ↑ ↑ ↑											
8	O	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑ ↑											
9	F	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑											
10	Ne	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓											
		3s 3p 3d													
11	Na	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑							
⋮															
15	P	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑ ↑ ↑							
⋮															
18	Ar	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓							
		4s 4p													
19	K	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑			
20	Ca	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓			
21	Sc	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑			
⋮															
25	Mn	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		↑ ↑ ↑ ↑		↑↓			
⋮															
30	Zn	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			
31	Ga	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑			
⋮															
36	Kr	↑↓		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓				↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓			

Der Physiker *W. Pauli* (1900–1958) erkannte 1925, dass in einem Mehrelektronensystem niemals mehrere Elektronen auftreten können, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen, d. h. sich im gleichen Zustand befinden. Da die drei ersten Quantenzahlen (► Kap. 1.2.2, S. 9) die verschiedenen Orbitale festlegen, kann entsprechend dieser als **Pauli-Prinzip** bezeichneten Regel jedes Orbital Schwingungsform von einem oder maximal zwei Elektronen sein, die sich dann noch in der Spinquantenzahl unterscheiden und antiparallelen Spin aufweisen.

Hieraus und aus den möglichen Kombinationen der Quantenzahlen lässt sich ableiten, dass die maximale Anzahl Elektronen bei festgelegtem Wert von n (n -te Schale) $2n^2$ beträgt (▣ Tab. 1.1).

Stellt man bei Mehrelektronensystemen die möglichen Atomorbitale durch Kästchen dar und symbolisiert ihre Besetzung mit Elektronen durch Pfeile, die gleichzeitig die Orientierung des Elektronenspins veranschaulichen sollen, so erhält man für den Grundzustand der Elemente H bis Kr die in ▣ Tab. 1.2 dargestellten Elektronenanordnungen.

1.3 Periodensystem der Elemente (PSE)

1.3.1 Allgemeine Zusammenhänge

Das Periodensystem der Elemente (PSE) wurde 1869 von *D. Mendelejeff* und *L. Meyer* unabhängig voneinander entwickelt. Das heutige Ordnungsprinzip ist die **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl** Z in Verbindung mit der zuvor besprochenen Orbitalbesetzung. Im vorderen Einbanddeckel dieses Lehrbuchs ist ein Periodensystem abgebildet. Die Elemente sind in horizontalen Zeilen, die als **Perioden** bezeichnet werden, und in vertikalen Spalten – den **Gruppen** – so eingeordnet, dass jeweils Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in den Gruppen untereinander stehen.

Nach der modernen Nomenklatur werden die Elemente entsprechend der Besetzung der s -, p - und d -Orbitale mit insgesamt 18 Elektronen in 18 Gruppen eingeteilt. Eine ältere Nomenklatur ordnet die Elemente nach jeweils acht Hauptgruppen und acht Nebengruppen. Im vorliegenden Lehrbuch werden wir die ältere, gut eingeführte Bezeichnung der Elemente nach Haupt- und Nebengruppen beibehalten.

Die Grundzustände der **Hauptgruppenelemente** sind durch die Besetzung der äußeren ns - oder der ns - und np -Orbitale charakterisiert, wobei die Hauptquantenzahl n der äußersten Schale zugleich die Periodennummer darstellt. Bei den Edelgasen (8. Hauptgruppe) sind die ns - und np -Orbitale mit insgesamt 8 Elektronen in der äußersten Schale voll besetzt. Voll besetzte Elektronenniveaus, wie sie die Edelgase aufweisen, stellen einen besonders stabilen Zustand dar. Die Edelgase sind daher besonders reaktionsträge. Man spricht in diesem Zusammenhang von der **Edelgas-Elektronenkonfiguration**.

Bei den Hauptgruppenelementen werden die Elektronen der äußeren Schale als **Valenzelektronen** bezeichnet. Sie bestimmen wesentlich die chemischen Eigenschaften. Ihre Anzahl entspricht der Gruppennummer. Die Valenzelektronen der **Nebengruppenelemente** befinden sich im ns -Orbital der äußersten Schale sowie in den $(n-1)d$ -Orbitalen, der direkt darunter liegenden Schale.

Die $(n-2)f$ -Elektronen, die bei den **Lanthanoiden** und **Actinoiden** aufgefüllt werden, spielen bei chemischen Reaktionen nur eine relativ untergeordnete Rolle. Hier sind wie bei den eigentlichen Nebengruppenelementen, die auch als d -Elemente bezeichnet wer-

den, die ns - und $(n-1)d$ -Elektronen für die Eigenschaften der Elemente von größerer Bedeutung.

Innerhalb der Hauptgruppenelemente unterscheidet man zwischen **Metallen** und **Nichtmetallen**. Diese sind durch eine Diagonale, die etwa vom Bor zum Astat verläuft, voneinander getrennt. Die Nichtmetalle befinden sich rechts der Diagonalen, während die Metalle links der Diagonalen angeordnet sind. Die Elemente in unmittelbarer Nachbarschaft der Diagonalen weisen halbmimetallische Eigenschaften auf. Die Nebengruppenelemente haben alle Metallcharakter.

1.3.2 Periodizität der Eigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente ändern sich in den einzelnen Perioden und Gruppen mit steigender Ordnungszahl weitgehend gleichsinnig. Daher kann man aus der Stellung eines Elements im PSE grundsätzliche Eigenschaften ablesen.

Von den Eigenschaften, die sich periodisch ändern, seien als wichtigste genannt: Atom- und Ionenradien, Atomvolumina, Ionisierungsenergien, Metallcharakter, Elektronegativität, Schmelz- und Siedepunkte.

Atom- und Ionenradien

Neben Anzahl und Art der Valenzelektronen bestimmen vor allem die Radien der Atome die Eigenschaften der Elemente. Elemente, bei denen Valenzelektronen und Atomradius übereinstimmen, haben nahezu gleiche Eigenschaften. Dies ist beispielsweise bei Zirkonium und Hafnium oder Niob und Tantal sowie bei benachbarten Lanthanoidenelementen der Fall.

Die Atom- und Ionenradien nehmen innerhalb einer Gruppe des PSE von oben nach unten zu, da jeweils eine neue Elektronenschale hinzukommt. Innerhalb einer Periode nehmen die Atomradien von links nach rechts ab, da die hinzukommenden Elektronen in dieselbe Schale eingebaut werden, wegen der zunehmenden Kernladungszahl die Anziehungskraft, die auf die Elektronen wirkt, aber stärker wird.

Eine Ausnahme bilden die Nebengruppenelemente der zweiten und dritten Übergangsreihe ($4d$ - und $5d$ -Elemente) ab den Elementen Zr und Hf. Nach dem Element Lanthan fügen sich die 14 Lanthanoidenelemente in das PSE ein. Innerhalb der Reihe der Lanthanoiden nimmt wie in jeder Periode der Radius der Atome ab, wie eine Betrachtung der Radien in kovalenten Bindungen (Kovalenzradien) von Ce (165 pm) und Lu (156 pm) zeigt. Dieser als **Lanthanoiden-Kontraktion** bekannte Effekt ist nahezu ebenso groß wie die Zunahme des Kovalenzradius beim Übergang von einem $4d$ - zu einem $5d$ -Element (z. B. Y: 162 pm, La: 169 pm), sodass der Radius von Zr (145 pm) und Hf (144 pm) wie auch bei den entsprechenden folgenden Nebengruppenelementen gerade fast gleich ist und daher sehr ähnliche Eigenschaften resultieren.

Bei der Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen, also bei der Bildung von Anionen und Kationen, verändern sich die Radien der Atome sehr stark. Ein Anion ist wegen der negativen Überschussladung und der damit verbundenen verstärkten Abstoßung der Elektronen untereinander stets deutlich größer als das zugehörige neutrale Atom. Hingegen ist ein Kation wegen der verstärkten Anziehung durch die überschüssige Kernladung stets erheblich kleiner. Die folgenden Daten für Kovalenz- und Ionenradien vom Stickstoff sollen dies beispielhaft verdeutlichen: Kovalenzradius: 75 pm, Ionenradius: N^{3-} : 146 pm.

Aus den gleichen Gründen ändern sich auch die Radien isoelektronischer Ionen, d. h. von Ionen mit gleicher Gesamtelektronenanzahl, sehr stark (■ Tab. 1.3).

Ionenradien							
C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
260	146	140	136	95	65	50	41
Kovalenzradien							
C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
77	75	73	72	154	136	118	111

■ **Tab. 1.3** Radien (in pm) isoelektronischer Ionen. Zum Vergleich sind außerdem die Kovalenzradien der Atome angegeben.

Ionisierungsenergie

Man unterscheidet zwischen der 1., 2. und höheren Ionisierungsenergien. Die 1. Ionisierungsenergie nimmt bei den Hauptgruppenelementen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten und innerhalb einer Periode von rechts nach links ab, da die Atomgröße zunimmt und somit entsprechend dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) die Anziehungskraft auf das äußerste Elektron abnimmt.

■ **MERKE** Die 1. Ionisierungsenergie ist diejenige Energie, die aufgewandt werden muss, um einem isolierten Atom (oder Molekül) im Grundzustand das energetisch am höchsten liegende und damit am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen. Die 2. und höhere Ionisierungsenergien sind entsprechend diejenigen Energien, die notwendig sind, ein zweites oder weitere Elektronen abzuspalten. Die Ionisierungsenergie wird dabei um so größer, je höher die resultierende Ladung des entstehenden Kations ist.

Die Unterschiede sind innerhalb einer Periode größer als in einer Gruppe, da hier noch andere Effekte hinzukommen. So geben die Edelgase nur ungern Elektronen ab, da dabei der energetisch günstige Zustand einer abgeschlossenen Elektronenschale verloren geht. Sie haben sehr hohe Ionisierungsenergien. Hingegen geben z. B. die Alkalielemente ihr Valenzelektron leicht ab. Sie haben die niedrigsten Ionisierungsenergien, da sie auf diese Weise eine Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen und da außerdem die tiefer liegenden Elektronenschalen die Anziehungskraft, die vom Kern auf das äußere Elektron wirkt, weitgehend abschirmen. Elemente, die leicht Elektronen abgeben und daher zur Bildung von Kationen neigen, werden auch als elektropositiv bezeichnet.

Metallcharakter

Metalle sind durch niedrige Ionisierungsenergien gekennzeichnet. Der Metallcharakter nimmt daher bei den Hauptgruppenelementen gemäß dem Verlauf der Ionisierungsenergien von rechts nach links und von oben nach unten zu. Im Zusammenhang mit der niedrigen Ionisierungsenergie weisen die Metalle gute elektrische Leitfähigkeit auf. Metalle sind außerdem durch metallischen Glanz, gute Wärmeleitfähigkeit und einfache, hochsymmetrische Kristallstrukturen gekennzeichnet.

Einige Elemente, die wie Ge und Sb in der Nähe der Trennungslinie zwischen Metallen und Nichtmetallen angeordnet sind, sind Halbmetalle. Sie bilden häufig mehrere Modifikationen, die entweder mehr metallischen oder mehr nichtmetallischen Charakter aufweisen.

Elektronenaffinität

Nichtmetalle haben höhere Ionisierungsenergien als Metalle. Vor allem die weiter rechts im PSE stehenden Hauptgruppenelemente erreichen eine Edelgas-Elektronenkonfiguration leichter durch Aufnahme als durch Abgabe von Elektronen.

■ **MERKE** Man bezeichnet diejenige Energie, die bei der Aufnahme von einem Elektron durch ein isoliertes Atom im Grundzustand umgesetzt wird, als 1. Elektronenaffinität.

Im Unterschied zur Ionisierung von Atomen, die stets ein endothermer Vorgang ist, kann die Aufnahme von Elektronen je nach Element sowohl exotherm als auch endotherm erfolgen. Die Halogene haben unter den Elementen die im Betrag größten negativen Elektronenaffinitäten. Bei Sauerstoff erfolgt die Aufnahme des ersten Elektrons exotherm. Die Aufnahme des zweiten, zum Erreichen einer Edelgas-Elektronenkonfiguration notwendigen Elektrons (2. Elektronenaffinität) ist hingegen ein so stark endothermer Prozess, dass die zugehörige gesamte Elektronenaffinität für die Bildung des O^{2-} -Ions positiv ist.

Mit zunehmender Ionenladung wird die Bildung eines Anions immer unwahrscheinlicher, da die Aufnahme von mehr als einem Elektron stets positive Elektronenaffinitäten erfordert und diese Energie mit zunehmender Ladung des entstehenden Anions schnell größer wird.

Elektronegativität

Im Unterschied zur Elektronenaffinität, die eine Energiegröße ist, stellt die Elektronegativität eine dimensionslose Vergleichszahl dar, die die Fähigkeit eines Elements charakterisiert, Elektronen einer Atombindung (► Kap. 1.4.2) anzuziehen. Die Elektronegativität wird ausführlich in ► Kap. 1.4.4 behandelt. Sie nimmt im Periodensystem innerhalb der Hauptgruppenelemente von unten nach oben und von links nach rechts zu, da in dieser Richtung der Atomradius abnimmt, und dementsprechend die Anziehungskraft nach dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) zunimmt. Die Elektronegativität nimmt von links nach rechts stärker zu, da hier auch die Zunahme der Kernladung gleichsinnig wirkt, während innerhalb einer Hauptgruppe die Änderung geringer ist. Hier hat die Kernladung einen entgegengesetzten Einfluss.

Ionenpotenzial

Zum Vergleich der Eigenschaften von Ionen mit verschiedener Ladung und verschiedenem Radius wird das sogenannte **Ionenpotenzial** z/r , der Quotient aus der Ladungszahl (z) und dem Radius (r) eines Ions herangezogen. Das Ionenpotenzial kann als ungefähres Maß für die Stärke des vom Ion ausgehenden elektrischen Felds betrachtet werden. Jedoch ist streng genommen der Vergleich der chemischen Eigenschaften aufgrund des Ionenpotenzials nur auf Ionen mit gleicher Elektronenanordnung anwendbar. Weiterhin ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass die Ionen in wässriger Lösung eine Hydrathülle aufweisen.

Beispiele für Ionenpotenziale sind in ■ Tab. 1.4 aufgeführt, in der Ionen angegeben sind, bei denen die äußere Elektronenhülle eine abgeschlossene Zweier- oder Achterkonfiguration aufweist (Angaben in $1/(10^{-8} \text{ cm})$).

■ **Tab. 1.4** Ionenpotenziale für Ionen mit abgeschlossener Zweier- oder Achterkonfiguration

	Cs ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ra ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺
<i>z/r</i>	0,6	0,7	0,7	0,8	1,0	1,3	1,3	1,4	1,6	1,9	2,5
	Ce ³⁺	Mg ²⁺	Y ³⁺	Sc ³⁺	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Al ³⁺	Be ²⁺	Ti ⁴⁺	Si ⁴⁺	B ³⁺
<i>z/r</i>	2,5	2,6	2,8	3,6	4,6	4,6	5,3	5,9	6,2	9,8	15,0

1.4 Chemische Bindung

Die Reaktionsträgheit der Edelgase zeigt, dass abgeschlossene Elektronenschalen einen besonders günstigen elektronischen Zustand darstellen. Die chemische Reaktivität und verbunden damit auch die chemische Bindung wird durch das Bestreben der Elemente, eine abgeschlossene **Edelgas-Elektronenkonfiguration** zu erreichen, wesentlich geprägt. Der einfachste Fall liegt vor, wenn durch einen Austausch von Elektronen zwischen einem Metallatom und einem Nichtmetallatom beide eine Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen. Das Metallatom gibt dabei so viele Elektronen ab, bis es die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem vor ihm stehenden Edelgases erreicht, während das Nichtmetall seine unvollständige äußere Schale voll auffüllt. Dabei entstehen Kationen und Anionen, die im festen Zustand durch elektrostatische Anziehung zusammengehalten werden und so ein Salz bilden. Man nennt diese Art der Bindung **Ionenbindung**.

Wenn zwei oder mehrere Nichtmetallatome miteinander reagieren, bilden sie untereinander **Atombindungen** oder **kovalente Bindungen** aus, die durch Elektronenpaare, die zwei oder mehreren Atomen gemeinsam angehören, charakterisiert sind.

Metalle werden im kondensierten Zustand durch die **Metallbindung** zusammengehalten. Hier liegt eine Vielzentrenbindung vor, bei der die Elektronen vielen Metallatomen (Zentren) gleichzeitig angehören.

Diese drei genannten Bindungsarten Ionenbindung, Atombindung und Metallbindung stellen modellhafte Grenzfälle dar. Meist liegen Übergänge zwischen diesen drei Bindungstypen vor. Die genannten drei Bindungsarten repräsentieren die starken Bindungskräfte. Daneben gibt es noch schwächere Bindungen, die als **Van-der-Waals-Bindungen** bezeichnet werden.

1.4.1 Ionenbindung

Wie oben erläutert, geben Metallatome leicht Elektronen ab, d. h., sie haben niedrige Ionisierungsenergien und bilden bevorzugt Kationen. Nichtmetalle haben hohe Elektronenaffinitäten und bilden leicht Anionen. Vereint man ein Metall mit niedriger Ionisierungsenergie und ein Nichtmetall mit hoher Elektronenaffinität, so entsteht ein Salz. **Salze** sind dadurch charakterisiert, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Außerdem stellen sie feste Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt dar.

Der Zusammenhalt der Ionen in einem Salz wird durch die Ionenbindung, d. h. durch die Coulombsche Anziehung zwischen Kationen und Anionen, bewirkt. Die Anziehungs-

kraft K , die zwischen einem Kation und einem Anion wirkt, wird durch das **Coulomb'sche Gesetz** beschrieben:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^+ e^+ \cdot z^- e^-}{r^2}$$

$|e^+, e^-|$ positive bzw. negative Elementarladung in C/mol $|z^+, z^-|$ Anzahl der positiven bzw. negativen Elementarladungen $|r|$ Abstand zwischen Kation und Anion $|\epsilon_0|$ Dielektrizitätskonstante in As/(Vm)

Die entgegengesetzt geladenen Ionen nähern sich einander so weit, bis die elektrostatische Anziehung durch die Abstoßungskräfte der gleichsinnig geladenen Elektronenhüllen und Kerne kompensiert wird. Die Abstoßung kann auch damit erklärt werden, dass sich die voll besetzten Orbitale von Kation und Anion aufgrund des Pauli-Prinzips nicht durchdringen können, das ja besagt, dass sich im gleichen Orbital bzw. Aufenthaltsraum nur maximal zwei Elektronen befinden dürfen.

Da das elektrische Feld, das von Kation bzw. Anion ausgeht, kugelsymmetrisch ist und somit in alle Raumrichtungen gleich stark wirkt, bilden sich in einem einfachen Salz keine Ionenpaare. Vielmehr umgibt sich jedes Ion mit so vielen Gegenionen, wie aus räumlichen Gründen möglich ist. Hieraus resultiert in der Regel eine hochsymmetrische Anordnung in einem Kristallgitter. Die Anzahl der Anionen, die ein Kation umgeben können, d. h. die Koordinationszahl, wird dabei durch den Radienquotienten festgelegt. So hat Na^+ in der NaCl-Struktur sechs Cl^- -Nachbarn in oktaedrischer Anordnung (Abb. 1.5). Im CsCl-Gitter ist das größere Cs^+ (KZ 8) würfelförmig von acht Cl^- -Ionen umgeben. Das relativ kleine Zinkatom in Zinkblende (ZnS) (Abb. 1.6) ist von vier Schwefelatomen tetraedrisch umgeben. Entsprechend nimmt der Radienquotient $r(\text{Kation})/r(\text{Anion})$ von 0,402 bei ZnS über 0,525 bei NaCl auf 0,934 bei CsCl zu.

Anhand der Radienquotienten kann man für diese drei AB-Strukturtypen und analog auch für die AB_2 -Typen SiO_2 (Cristobalit), TiO_2 (Rutil) und CaF_2 (Fluorit) Existenzbereiche (Tab. 1.5) angeben. Die untere Grenze entspricht dabei genau der Größe der jeweiligen Lücke (Abb. 1.7). Dies bedeutet, dass die von den größeren Anionen gebildeten Lücken niemals von einem Kation besetzt werden, das kleiner ist als die entsprechende Lücke.

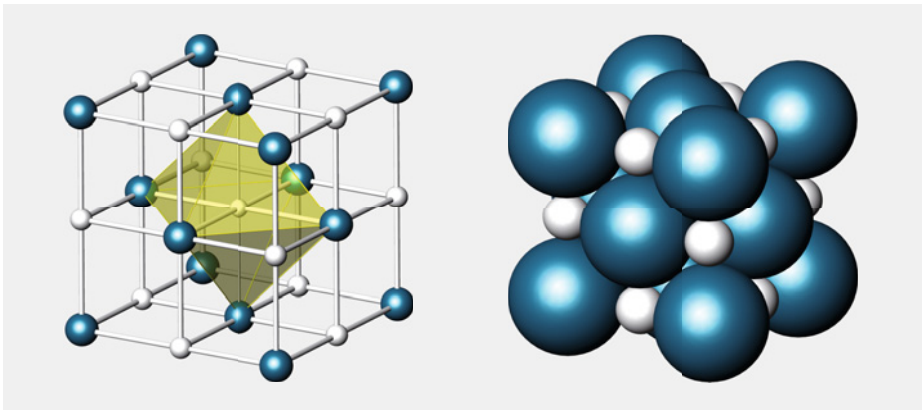
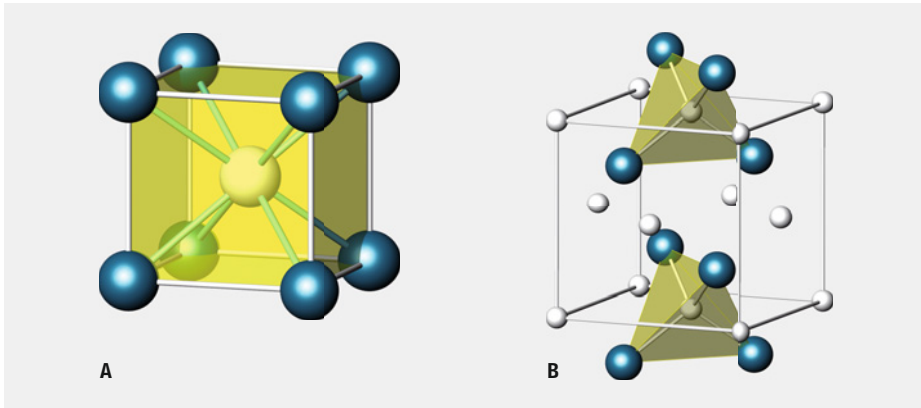


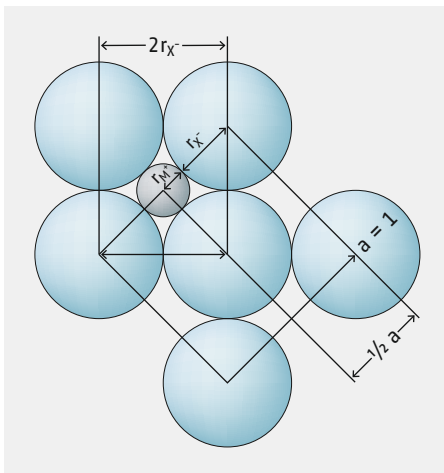
Abb. 1.5 Struktur von NaCl (Ausschnitt)



○ **Abb. 1.6** Elementarzellen der Kristallgitter von CsCl (A) und Zinkblende, ZnS (B); blau = Anionen; weiß = Kationen

■ **Tab. 1.5** AB-Strukturtypen und Radienquotient

Zinkblende	Natriumchlorid	Caesiumchlorid
(Tetraederlücke)	(Oktaederlücke)	(Würfellocke)
$0,225 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,414$	$0,414 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,732$	$0,732 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 1,0$



○ **Abb. 1.7** Berechnung des Radienverhältnisses, das beim NaCl-Typ nicht unterschritten werden darf:

$$r_{M^+} + r_{X^-} = \sqrt{2} r_{X^-}$$

$$r_{M^+} = (\sqrt{2} - 1) r_{X^-}$$

$$\frac{r_{M^+}}{r_{X^-}} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Bei der Annäherung der entgegengesetzt geladenen Ionen wird erhebliche potenzielle Energie gewonnen. Man spricht in diesem Zusammenhang von der **Gitterenergie**.

■ **MERKE** Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die bei der Vereinigung von je einem Mol voneinander getrennter freier, gasförmiger Kationen und freier, gasförmiger Anionen zum kristallinen Salz freigesetzt wird.

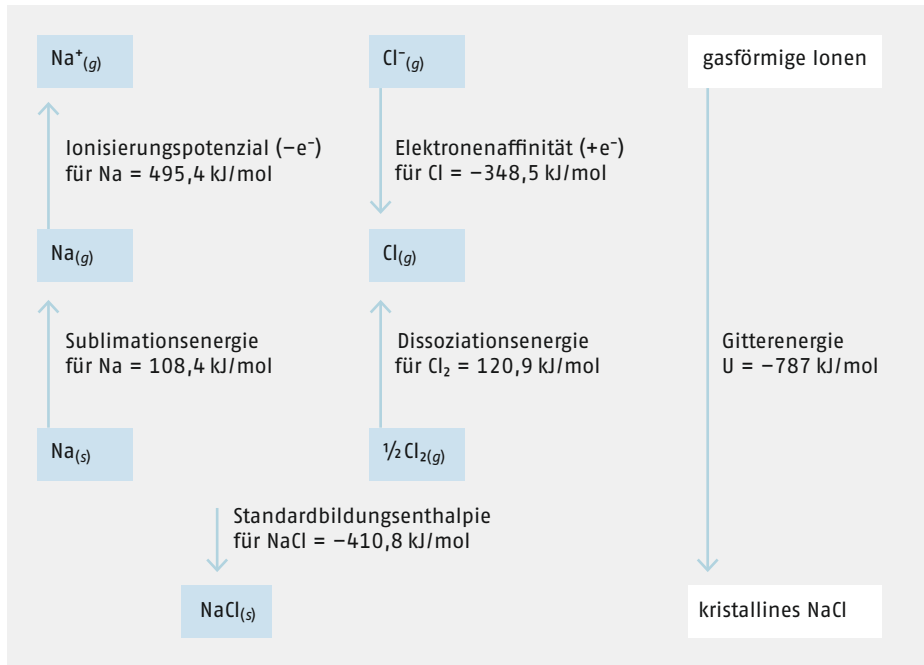
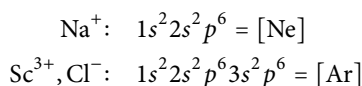


Abb. 1.8 Born-Haber-Schema zur Ermittlung der Gitterenergie von NaCl

Aufgrund der hohen Gitterenergie erklärt sich auch die hohe Bildungswärme der Salze und ihre große Stabilität, obwohl fast alle Prozesse, die zur Bildung der freien gasförmigen Ionen aus den Elementen führen, stark endotherm sind. Im Falle der Bildung von NaCl aus Natriummetall und Chlor muss Natrium verdampft und ionisiert werden. Beide Prozesse sind endotherm und entsprechend mit positiven Energiewerten verbunden. Ebenfalls positiv ist die Dissoziationsenergie, die aus den Cl₂-Molekülen Chloratome bildet. Nur die mit der Elektronenaufnahme zum Cl[−]-Ion verbundene Elektronenaffinität ist negativ. Bei der Bildung von Oxiden z. B. ist auch die Elektronenaffinität positiv. Die Gitterenergie ist aber so groß, dass sie alle endothermen Prozesse weit überkompensieren kann. Die energetischen Verhältnisse sind qualitativ in Abb. 1.8 durch das Born-Haber-Schema verdeutlicht.

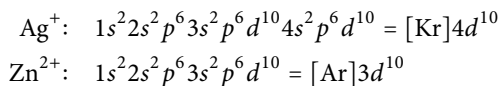
Ionentypen und ihre Beständigkeit

An dieser Stelle soll noch auf die Stabilität unterschiedlicher Ionentypen eingegangen werden. Wir hatten bereits die relativ hohe Stabilität der Ionen mit einer **Edelgas-Elektronenkonfiguration** behandelt, wie sie z. B. bei Na⁺, Sc³⁺ oder auch Cl[−] vorliegt; in Klammern ist jeweils das Edelgas mit gleicher Elektronenkonfiguration angegeben:

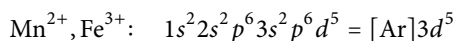


Eine ähnlich gute Stabilität weisen Ionen wie Ag⁺ oder Zn²⁺ mit einer **Pseudo-Edelgas-Elektronenkonfiguration** auf. Sie verfügen neben der abgeschlossenen Elektronenschale

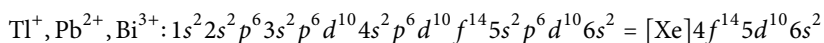
der Edelgase noch über ein volles d -Niveau und erfüllen somit die Bedingung, dass keine unvollständig besetzten Elektronenschalen vorhanden sind.



Eine vergleichbar hohe Stabilität wie voll aufgefüllte Elektronenniveaus besitzen auch **halb gefüllte Niveaus**, bei denen die Orbitale jeweils einfach besetzt sind, z. B. wie bei Mn^{2+} und Fe^{3+} :



Ein Sonderfall liegt bei den schweren Hauptgruppenelementen vor. Hier findet man die stabilen Ionen Tl^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} mit einem vollen $6s$ -Niveau. Eine Edelgas-Elektronenkonfiguration liegt hier nicht vor, da das $6p$ -Niveau leer ist.



Man bezeichnet das volle $6s$ -Niveau im Englischen als „inert pair“ und spricht in diesem Zusammenhang vom **Inert-Pair-Effekt**. Diese Ionen sind deutlich stabiler als die zugehörigen Ionen mit unbesetztem $6s$ -Niveau: Tl^{3+} , Pb^{4+} und Bi^{5+} . Letztere sind dementsprechend starke Oxidationsmittel.

Neben den aufgeführten Ionentypen existieren bei den Nebengruppenelementen viele ebenfalls recht stabile Ionen wie z. B. Cr^{3+} , Co^{2+} oder Cu^{2+} , bei denen keine der angegebenen Regeln zutrifft.

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, deren Ionen durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte die Bildung eines stabilen Kristallgitters behindern. Bereits geringe thermische Energie genügt daher, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. Es handelt sich definitionsgemäß um Salze, die auch ohne Lösemittel bei Temperaturen unter 100°C flüssig sind. 1914 beschrieb *Paul Walden* (1863–1957) die erste Ionische Flüssigkeit. Ethylammoniumnitrat ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ \text{NO}_3^-$), weist einen Schmelzpunkt von 12°C auf.

Beispiele für verwendete Kationen, die insbesondere alkyliert sein können, sind Ammonium, Phosphonium, Imidazolium oder Pyridinium. Als Anionen kommen Halogenide und komplexere Ionen, wie Tetrafluoridoborate, Trifluoracetate, Hexafluoridophosphate oder Phosphinate in Frage.

Durch Variation der Substituenten eines gegebenen Kations und durch Variation des Anions können die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit in weiten Grenzen variiert und auf technische Anforderungen hin optimiert werden.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus. Sie sind thermisch stabil, nicht entzündlich, haben einen sehr niedrigen, kaum messbaren Dampfdruck und verfügen über sehr gute Lösungseigenschaften für zahlreiche Substanzen. Auch besitzen sie aufgrund ihres rein ionischen Aufbaus interessante elektrochemische Eigenschaften, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit.

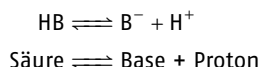
4 Säuren und Basen

Definition nach *Brønsted* ... 65 | Definition nach *Lewis* ... 66 | Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante ... 67 | Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert ... 68 | *pK*-Werte von Säuren und Basen ... 70 | Hydrolyse ... 74 | Pufferlösungen ... 77 | Ausgewählte Säuren und Basen ... 79

4.1 Definition nach *Brønsted*

■ **MERKE** Nach der heute üblichen Definition von Säuren und Basen nach *J. N. Brønsted* (1879–1947) wird als Säure ein Stoff bezeichnet, der Protonen abgeben kann (Protonendonator). Eine Base ist ein Stoff, der Protonen aufnimmt (Protonenakzeptor).

Wenn eine Säure ein Proton abgibt, bleibt ein Säurerest zurück, der seinerseits eine Base ist, da er unter Rückbildung der Säure auch wieder ein Proton aufnehmen kann. Eine Säure und eine Base, die auf diese Weise verknüpft sind, werden als **korrespondierendes** oder **konjugiertes Säure-Base-Paar** bezeichnet; man spricht von der mit der Säure korrespondierenden oder konjugierten Base:

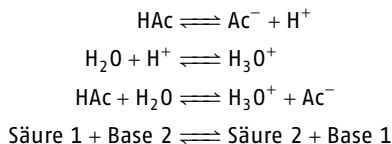


Da es sich bei einem Proton lediglich um einen H-Atomkern ohne Elektronenhülle handelt, können Protonen in Lösungen oder anderen kondensierten Phasen nicht isoliert auftreten. Dies bedeutet, dass eine Säure nur dann ein Proton abgeben kann, wenn eine Base vorhanden ist, die das Proton übernimmt und kovalent bindet. Wichtige Voraussetzung für eine Base ist daher, dass sie über mindestens ein freies Elektronenpaar für die koordinative Bindung (► Kap. 1.4.2) zum Proton verfügt.

Eine Säure-Base-Reaktion besteht somit in einem Austausch des Protons von der Säure zur Base. Dies führt zwangsläufig dazu, dass stets zwei Säure-Base-Paare wechselwirken.

Den Sachverhalt kann man sich anhand der Essigsäure HAc ($\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$) klar machen. Reine Essigsäure leitet den elektrischen Strom nicht, da keine geeignete Base vorhanden ist, die das Proton aufnehmen kann und daher praktisch keine Dissoziation

in Ionen erfolgt. Erst wenn beispielsweise Wasser als Base zugefügt wird, kann Essigsäure dissoziieren:

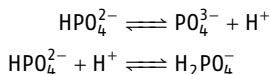


Da zwei Säure-Base-Paare miteinander wechselwirken, führt die Protonenaustauschreaktion zu einem Gleichgewicht.

Die Stärke einer Säure hängt davon ab, wie leicht sie ihr Proton abspalten kann. Entsprechend ist die Stärke einer Base proportional zu ihrer Fähigkeit, das Proton zu binden. Eine starke Säure spaltet ihr Proton leicht ab und korrespondiert daher mit einer schwachen Base, während umgekehrt eine starke Base mit einer schwachen Säure korrespondiert. Eine quantitative Angabe der Stärke von Säuren und Basen ist über das MWG durch die Säurekonstante und Basenkonstante (► S. 67) möglich.

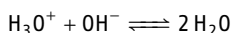
Schwefelsäure H_2SO_4 besitzt zwei Protonen, Orthophosphorsäure H_3PO_4 drei Protonen, die sie nacheinander abgeben können. In diesen Fällen liegen **mehrwertige** oder **mehrpotonige Säuren** vor.

Einige Stoffe, wie z. B. HPO_4^{2-} , können sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Sie werden als **Ampholyte** oder als **amphoter** bezeichnet:



Ob ein Ampholyt als Säure oder als Base reagiert, hängt von der Art und Konzentration des jeweiligen Reaktionspartners ab. Ist der Reaktionspartner eine stärkere Säure, so reagiert der Ampholyt als Base. Ist der Reaktionspartner die stärkere Base, so reagiert er als Säure.

Die spezielle Säure-Base-Reaktion der Säure H_3O^+ mit der Base OH^- wird **Neutralisation** genannt.



Die Neutralisation ist eine stark exotherme Reaktion, die mit der Freisetzung von 57,6 kJ pro Mol H_2O verbunden ist. Die Rückreaktion der Neutralisation entspricht der Eigendissoziation oder **Autoprotolyse des Wassers** (► Kap. 4.4.1).

4.2 Definition nach Lewis

Eine Erweiterung der Definition von Säuren und Basen hat *Lewis* (1923) eingeführt.

■ **MERKE** Nach *Lewis* ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor und eine Base ein Elektronenpaar-Donator.

Zur Unterscheidung von Säuren und Basen nach der Brønsted'schen Definition spricht man hier von **Lewis-Säuren** und **Lewis-Basen**. Bei der Reaktion einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base wird eine koordinative Bindung (► Kap. 1.4.2, S. 33) ausgebildet. Eine Lewis-Base muss daher über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen. Hier zeigt sich die Gemeinsamkeit mit der Definition einer Base nach *Brønsted*; denn eine Brønsted-Base kann nur dann ein Proton aufnehmen, wenn sie für die Bindung zum Proton ein

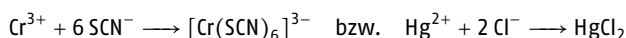
freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Die Definitionen unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Säure. Nach *Lewis* ist das Proton die Säure, denn es wird von der Base unter Bildung einer koordinativen Bindung aufgenommen und ist damit der Elektronenpaar-Akzeptor. Ganz allgemein ist eine Lewis-Säure ein Ion oder ein Molekül mit einer Elektronenpaar-Lücke. Dies ist beispielsweise bei den Borhalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (►S. 33) oder bei PCl_5 der Fall. So reagiert BF_3 mit NH_3 unter Ausbildung einer koordinativen B–N-Bindung. Wie wir bei der Theorie der Komplexe (►Kap. 8) noch sehen werden, sind Komplexe das Ergebnis einer Reaktion einer Lewis-Säure mit Lewis-Basen. Hier ist das Zentralatom des entstehenden Komplexes die Lewis-Säure.

4.2.1 HSAB-Konzept nach Pearson

Pearson übernimmt die Definition von *Lewis*, er geht jedoch in seinem HSAB-Konzept von **harten und weichen Säuren und Basen** (Hard and Soft Acids and Bases) noch weiter. Danach sind harte Säuren wenig polarisierbare Kationen oder Moleküle wie z. B. H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , BF_3 , PF_5 . Weiche Säuren sind gut polarisierbar, z. B. Cs^+ , Ag^+ , Hg^{2+} . Analoges gilt für Basen: hart sind z. B. F^- , H_2O , OH^- und weich sind Br^- , I^- , S^{2-} . Starke Bindungen mit hohem Ionenbindungsanteil entstehen zwischen harter Base und harter Säure bzw. weicher Base und weicher Säure, z. B.:



Schwächere Bindungen überwiegend kovalenter Art bilden sich aus harter Säure und weicher Base oder umgekehrt, z. B.:

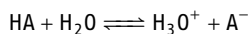


4.3 Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante

4.3.1 Einwertige Säuren und Basen

Schwache einwertige Säuren HA und schwache einwertige Basen B nach *Brønsted* reagieren mit Wasser unter Ausbildung eines Gleichgewichts für das das MWG formuliert werden kann.

Für eine schwache Säure gilt:

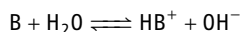


$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_\text{S}$$

Da in verdünnter wässriger Lösung die Konzentration des Wassers als konstant angenommen werden kann, gilt:

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K'_\text{S} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_\text{S}$$

Für eine schwache Base gilt:



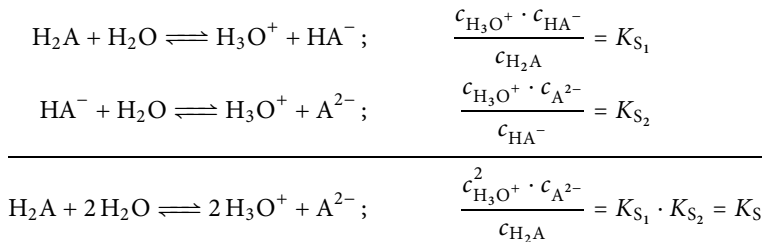
$$\frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_\text{B} \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} = K'_\text{B} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_\text{B}$$

K_S wird als **Säure-Dissoziationskonstante** oder einfach als Säurekonstante und K_B als **Basen-Dissoziationskonstante** oder Basenkonstante bezeichnet. Häufig werden an ihrer Stelle auch die negativen dekadischen Logarithmen $\text{p}K_\text{S}$ und $\text{p}K_\text{B}$ angegeben.

$$-\log K_\text{S} = \text{p}K_\text{S} \quad \text{und} \quad -\log K_\text{B} = \text{p}K_\text{B}$$

4.3.2 Mehrwertige Säuren

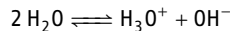
Die Dissoziation einer mehrwertigen Säure erfolgt schrittweise und jeder einzelnen Stufe der Protonenabgabe entspricht ein eigenes Gleichgewicht und eine eigene Gleichgewichtskonstante bzw. Säurekonstante. Die Gleichgewichtskonstante der Summenreaktion ist das Produkt der Einzelkonstanten.



4.4 Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert

4.4.1 Dissoziation von Wasser

Wasser ist ein äußerst schwacher, amphoterer Elektrolyt, der in sehr schneller, reversibler Reaktion in hydratisierte H_3O^+ - und OH^- -Ionen dissoziiert:



Der Dissoziationsgrad ist sehr klein und beträgt bei 22 °C $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-9}$. Wegen dieser nur geringfügigen Eigendissoziation besitzt reines Wasser nur eine geringe spezifische Leitfähigkeit von $\chi = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 0 °C. Natürliches Wasser weist wegen der darin gelösten Elektrolyte eine bedeutend höhere Leitfähigkeit auf.

Infolge der geringen Konzentration an H^+ - (vereinfachte Schreibweise, ► Kap. 2.2, S. 42) und OH^- -Ionen in reinem Wasser können im MWG anstelle der Aktivitäten die Stoffmengenkonzentrationen angesetzt werden:

$$\begin{aligned} K_\text{a} &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot f_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &\approx \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

4.4.2 Ionenprodukt von Wasser

In verdünnten Lösungen ist der Überschuss an undissoziierten Wassermolekülen im Vergleich zu den gelösten Stoffen so groß, dass ihre Aktivität als konstant betrachtet werden darf und mit in die Konstante einbezogen werden kann. Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers K_W :

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_a \cdot a_{H_2O} = K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ bei } 22^\circ\text{C}$$

Für eine neutrale wässrige Lösung oder reines Wasser gilt:

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Für eine saure Lösung gilt:

$$c_{H^+} > 10^{-7} \text{ mol/L} > c_{OH^-}$$

Für basische Lösungen gilt:

$$c_{H^+} < 10^{-7} \text{ mol/L} < c_{OH^-}$$

Versetzt man Wasser mit einer Säure oder einer Base, so bleibt das Ionenprodukt konstant, d. h., die OH^- - bzw. H^+ -Ionenkonzentration wird entsprechend vermindert. Es sind jedoch auch in saurer Lösung noch OH^- -Ionen und in alkalischer Lösung noch H^+ -Ionen vorhanden.

Beispiel: Berechnung der OH^- - und H^+ -Ionenkonzentration

In 0,1 mol/L HCl ist $c_{H^+} = 10^{-1} \text{ mol/L}$ und $c_{OH^-} = 10^{-13} \text{ mol/L}$, in 0,01 mol/L NaOH ergibt sich $c_{OH^-} = 10^{-2} \text{ mol/L}$ und $c_{H^+} = 10^{-12} \text{ mol/L}$.

4.4.3 Definition des pH-Werts

Statt der Stoffmengenkonzentrationen c_{H^+} und c_{OH^-} gibt man üblicherweise den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentrationen, den pH- bzw. pOH-Wert, an:

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \approx -\log c_{H^+}$$

$$\text{pOH} = -\log a_{OH^-} \approx -\log c_{OH^-}$$

Temp. / °C	$K_W / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	pK _W	pH
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	14,89	7,4
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45	7,2
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	14,07	7,0
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,0
30	$1,89 \cdot 10^{-14}$	13,73	6,8
50	$5,6 \cdot 10^{-14}$	13,25	6,6
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,13	6,0

▣ **Tab. 4.1** Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts des Wassers

Aus dem Ionenprodukt des Wassers folgt:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Die Dissoziation von Wasser ist ein endothermer Vorgang. Daher steigen die Gleichgewichtskonstante und der Dissoziationsgrad entsprechend dem Prinzip von *Le Chatelier* (► Kap. 3.1.1) bei Temperaturerhöhung an. Die pH-Wert-Skala verengt sich entsprechend (▣ Tab. 4.1). Bei 100 °C sind demnach $10^{-6,07}$ mol/L H^+ und gleichviel OH^- -Ionen vorhanden und der verkleinerte pH-Wert bedeutet nicht, dass eine saure Reaktion vorliegt.

Beispiel: Berechnung von pH-Wert und H^+ -Ionenkonzentration

a) $c_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-1}$ mol/L; $\text{pH} = -(\log 5 + \log 10^{-1}) = -(0,7 - 1) = 0,3$

b) $\text{pH} = 5,8$; $c_{\text{H}^+} = 10^{-5,8}$ mol/L $= 10^{0,2} \cdot 10^{-6}$ mol/L $= 1,59 \cdot 10^{-6}$ mol/L

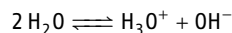
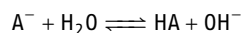
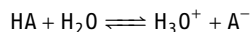
4.5 pK-Werte von Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen ist durch den $\text{p}K_{\text{S}}$ - bzw. den $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert definiert (► Kap. 4.3). Eine Einordnung der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte gibt ▣ Tab. 4.2.

	$\text{p}K_{\text{S}}$ bzw. $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte		
Starke Säuren bzw. Basen	0	bis	4,5
Schwache Säuren bzw. Basen	4,5	bis	9,5
Sehr schwache Säuren bzw. Basen	9,5	bis	14

▣ **Tab. 4.2** $\text{p}K_{\text{S}}$ - und $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte von Säuren und Basen

Bei einem korrespondierendem Säure-Base-Paar sind die zugehörigen K_{S} - und K_{B} -Werte nicht unabhängig voneinander. Wie die nachfolgende Betrachtung zeigt, sind sie über das Ionenprodukt des Wassers K_{W} miteinander verknüpft:



$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$$

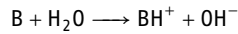
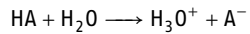
$$K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$$

$$\text{p}K_{\text{S}} + \text{p}K_{\text{B}} = 14$$

4.5.1 Starke Säuren und starke Basen

Bei starken einwertigen Säuren kann man annehmen, dass sie vollständig in H_3O^+ -Ionen und die korrespondierende Base dissoziiert sind, sodass die Gesamtkonzentration der Säure c_0 der H_3O^+ -Ionenkonzentration entspricht. Entsprechend gilt für starke Basen, dass sie

vollständig mit Wasser zur korrespondierenden Säure und OH^- reagiert haben und somit $c_0 = c_{\text{OH}^-}$ ist.



Eine angenäherte Rechnung unter Vernachlässigung der Ionenstärke (Aktivitätskoeffizient = 1) ergibt für starke einwertige Säuren:

c_{HA}	1	0,1	0,01	0,001 mol/L
c_{H^+}	$1 \cdot 10^0$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/L
c_{OH^-}	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$ mol/L
pH	0	1	2	3

(Analoges gilt für starke Basen.)

Für eine genaue Rechnung müssen die Aktivitäten angesetzt werden:

$$a_{\text{H}^+} = f \cdot c_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH}_a = -\log(f \cdot c_{\text{H}^+})$$

$$\text{pH}_a = \text{pH} - \log f$$

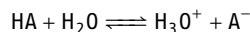
Beispiel: pH_a -Wert einer Lösung von 0,1 mol/L HCl

Der mittlere Aktivitätskoeffizient f von 0,1 mol/L HCl beträgt 0,796.

$$\text{pH}_a = 1 - \log(0,796) = 1 - (-0,1) = 1,1$$

4.5.2 Schwache Säuren und schwache Basen

Eine **schwache Säure** ist nur teilweise dissoziiert:



Unter Vernachlässigung der Ionenstärke gilt für die Säurekonstante:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_S$$

Da die Dissoziation der schwachen Säure nur gering ist, kann für c_{HA} näherungsweise die Gesamtkonzentration c_0 angenommen werden. Außerdem ergibt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht, dass genauso viele H_3O^+ -Ionen wie A^- -Ionen gebildet werden, sodass $c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$. Hieraus folgt:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

c_{H^+} und pH-Wert einer 0,1 mol/L CH_3COOH :

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_S = 10^{-4,75} \text{ mol/L}$$

Vereinfachend kann gesetzt werden:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}; c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{H}^+}^2 = 10^{-4,75} \cdot 10^{-1} = 10^{-5,75} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-2,88} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,88$$

Für schwache Basen gilt entsprechend:

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_0} \quad \text{bzw.} \quad c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}^2}{K_{\text{B}} \cdot c_0}}$$

Durch Ersetzen von K_{B} durch K_{S} in obiger Gleichung mithilfe der Beziehung $K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$ (► S. 70) ergibt sich für die Wasserstoffionenkonzentration einer schwachen Base:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}^2 \cdot K_{\text{S}}}{K_{\text{W}} \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c_0}}$$

Beispiel: Berechnung des pH-Werts einer 0,1 mol/L CH_3COO^- -Lösung ($K_{\text{S}} = 10^{-4,75}$)

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-4,75}}{10^{-1}}} \text{ mol/L} = \sqrt{10^{-17,75}} \text{ mol/L} = 10^{-8,88} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \approx -\log c_{\text{H}^+} = 8,88$$

4.5.3 pH-Indikatoren

■ **MERKE** pH-Indikatoren sind organische Farbstoffe, die den Charakter schwacher Säuren oder schwacher Basen aufweisen. Dabei hat die Säure eine andere Konstitution und Farbe als die korrespondierende Base.

Auf das Dissoziationsgleichgewicht einer Indikatorsäure HA lässt sich das MWG anwenden:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_{\text{S}}$$

Der Umschlagpunkt des Indikators liegt bei demjenigen pH-Wert, für den die Konzentration der farbigen korrespondierenden Base A^- ebenso groß ist wie die Konzentration der farbigen oder gelegentlich auch farblosen Indikatorsäure HA. Für den Umschlagpunkt gilt also:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{S}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{S}}$$

Somit hat die Wasserstoffionenkonzentration am Umschlagpunkt numerisch denselben Wert wie die Gleichgewichtskonstante K_{S} . Das menschliche Auge vermag jedoch die 1 : 1-Mischung der Farbkomponenten nur selten scharf zu erkennen, wohl aber sind Abweichungen von den reinen Grundfarben der Indikatorsäure und ihrer korrespondierenden

▣ **Tab. 4.3** Eigenschaften einiger Säure-Base-Indikatoren

Indikator	pH-Bereich des Umschlags- intervalls	pH des Um- schlags- punktes	Farbe im		Farbe beim Umschlags- punkt	Konzentration der Indikatorlösung
			sauren Gebiet	alkalischen Gebiet		
Methyl- orange	3,1–4,4	4,0	Rot	Orangegelb	Orange	0,1%ig in Wasser
Methylrot	4,2–6,3	5,8	Rot	Gelb	Orange	0,2%ig in 60%igem Ethanol
Bromthymolblau	6,0–7,6	7,1	Gelb	Blau	Grün	0,1%ig in 20%igem Ethanol
Lackmus	5,0–8,0	6,8	Rot	Blau	Blaurot	0,5 % in 90%igem Ethanol
Phenolphthalein	8,2–10,0	8,4	Farblos	Rot	Schwach rosa	0,1%ig in 70%igem Ethanol
Thymolphthalein	9,3–10,6	10,0	Farblos	Blau	Schwach bläulich	0,1%ig in 90%igem Ethanol
Tashiro	4,2–6,3	5,8	Violett- rot	Grün	Grau	60 mg Methylrot in 200 mL Ethanol + 30 mg Methylenblau in 30 mL Wasser

Base wahrnehmbar, wenn das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-} = 9 : 1$ bzw. $1 : 9$ beträgt. Das pH-Gebiet der Mischfarben in der Nähe des Umschlagspunkts wird als Umschlagsintervall bezeichnet. Es erstreckt sich über 1–2 pH-Einheiten. Innerhalb des Intervalls liegen Zwischenfarbtöne, bei denen eine optimal erkennbare Farbänderung durch Zugabe kleiner Mengen an Säure bzw. Base eintritt.

Mischindikatoren bestehen entweder aus einem Indikator und einem indifferenten Farbstoff oder aus zwei Indikatoren. Im Umschlagsintervall entsteht ein Gemisch komplementärer Farben, sodass eine graue Lösung erhalten wird. Gegen Abweichungen von diesem Grauton ist das Auge besonders empfindlich.

Als ein Beispiel für einen Mischindikator aus einem indifferenten Farbstoff und einem Indikator ist in ▣ Tab. 4.3 Tashiro aufgeführt.

Bei qualitativen Arbeiten verwendet man häufig Mischindikatoren, unter denen das Universal-Indikator-Papier, dessen Färbung im Bereich von $\text{pH} = 0\text{--}14$ eine grobe pH-Bestimmung zulässt, die größte Bedeutung hat.

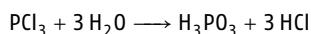
Versuch: Farbumschlag von Indikatoren

Man prüft die ausstehenden Säuren und Basen mit den in ▣ Tab. 4.3 aufgeführten Indikatoren.

4.6 Hydrolyse

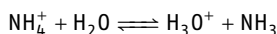
■ **MERKE** Eine Hydrolyse ist eine chemische Reaktion, bei der unter Einwirkung von Wasser die kovalente Bindung einer Verbindung gespalten wird.

Beispiele hierfür sind die Reaktionen von SiCl_4 oder PCl_3 mit Wasser.

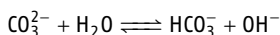
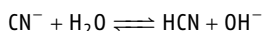


In der älteren Literatur wurde als Hydrolyse auch die Reaktion eines Salzes mit Wasser bezeichnet, wenn die Ionen des Salzes mit Wasser als Säure oder Base reagieren oder mit Wasser eine Säure bilden. Im Folgenden verwenden wir den Begriff Hydrolyse auch in diesem Sinne.

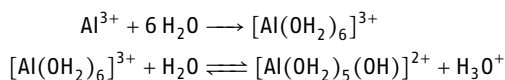
So reagiert beispielsweise eine Lösung von NH_4Cl in Wasser sauer, da das Ammoniumion eine Säure ist:



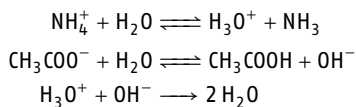
Salze wie NaCN , Na_2CO_3 oder NaCH_3COO ergeben in Wasser eine alkalische Reaktion, da ihre Anionen Basen sind:



Die Ionen von Salzen wie ZnCl_2 oder AlCl_3 werden hydratisiert. Die Aquakomplexe der höher geladenen Kationen sind Säuren. Dementsprechend reagieren Lösungen dieser Salze sauer:



Interessant sind Fälle, bei denen ein Salz wie beispielsweise $\text{NH}_4^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base besteht. In diesem Fall tritt eine Reaktion mit Wasser ein, ohne dass sich jedoch der pH-Wert wesentlich verändert, da sich die gebildeten H_3O^+ - und OH^- -Ionen zu Wasser vereinigen:



Versuch: Hydrolyse von Salzen

Folgende wässrige Salzlösungen werden mit dem Indikator Tashiro (▣ Tab. 4.3) geprüft:

NaCH_3COO , Na_2CO_3 : Alkalische Reaktion, grüne Farbe

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl : Neutrale Reaktion, graue Farbe (ausgekochtes Wasser)

NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 : Saure Reaktion, violettrote Farbe

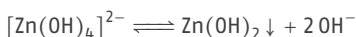
4.6.1 Verdünnung und Temperaturänderung

Mit steigender Verdünnung und mit steigender Temperatur nimmt die Hydrolyse zu.

Versuch: Einfluss von Verdünnung und Temperatur auf die Hydrolyse

Hydrolyse von $\text{NaCH}_3\text{COO}^-$: Eine 0,1 mol/L Natriumacetatlösung wird mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und erwärmt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich infolge zunehmender Hydrolyse rot.

Hydrolyse von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (►S. 397): Zu einer Zn^{2+} -Lösung fügt man so viel NaOH zu, dass sich das zunächst gebildete $\text{Zn}(\text{OH})_2$ noch nicht völlig auflöst. Nach Filtration erhitzt man das Filtrat zum Sieden. Es fällt wieder weißes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus.



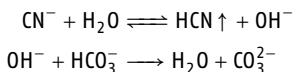
Zu weiteren Versuchen zur Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur siehe bei Al(III) (►S. 410) und Fe(III) (►S. 401).

4.6.2 Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte

Werden die bei der Hydrolyse entstehenden H^+ - bzw. OH^- -Ionen aus dem Gleichgewicht entfernt, so kann die Hydrolyse praktisch quantitativ verlaufen. Unterstützt wird dieser Vorgang, wenn die gebildete wenig dissoziierte Verbindung gasförmig entweicht oder schwer löslich ist.

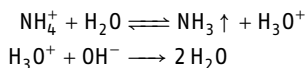
Bildung flüchtiger Verbindungen

Cyanide reagieren mit Wasser als Base und bilden teilweise HCN und OH^- . Durch Zugabe von Säuren wie HCO_3^- und Vertreiben von HCN wird die Hydrolyse vollständig:



Vorsicht! Cyanide dürfen nur bei Beachtung besonderer Schutzmaßnahmen mit Säuren oder anderen OH^- -bindenden Stoffen in Berührung gebracht werden, da dabei die höchst giftige Blausäure HCN entsteht.

Beim Versetzen einer Ammoniumsalzlösung mit Lauge bildet sich NH_3 , das durch Erwärmen vertrieben werden kann.

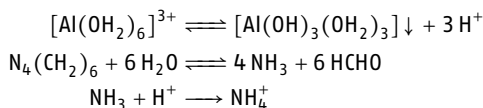


Diese Reaktion kann als Nachweis von NH_3 aus NH_4^+ -Salzen benutzt werden (►Nachweis [\[625\]](#)).

Bildung schwer löslicher Verbindungen

Wie oben erläutert wurde, sind die Aquakomplexe der höher geladenen Kationen, wie Al^{3+} oder Fe^{3+} , Säuren. In Gegenwart von Ionen oder Molekülen, die als Basen wirken, z. B. CH_3COO^- und NH_3 , oder die Wasserstoffionen in einer Nebenreaktion verbrauchen, wie z. B. Urotropin $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ (► S. 92) und NO_2^- , verläuft die Hydrolyse bis zur Fällung eines stark wasserhaltigen Hydroxidgels. Urotropin und Acetat haben bei der sogenannten Hydrolysentrennung (► S. 92, ► S. 383 und ► S. 545) Bedeutung.

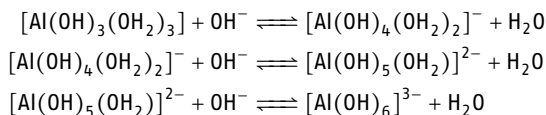
Urotropin liegt in NH_3 und Formaldehyd teilweise hydrolysiert vor. Unter Einwirkung schwacher Säuren wie $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ wird das Ammoniak aus dem Gleichgewicht entfernt und so das Gleichgewicht (s. u.) nach rechts verschoben. Der Aquakomplex geht dabei in das schwer lösliche Hydroxidgel über.



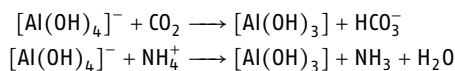
Vorteil dieser Methode ist, dass die Lösung im schwach sauren Gebiet verbleibt und dadurch eine Abtrennung der Hydroxide $\text{M}(\text{OH})_x$ mit $x \geq 3$ von denjenigen mit $x = 2$ gelingt. Außerdem ist die Fällung von amphoterem $\text{Al}(\text{OH})_3$ vollständig, da kein Hydroxokomplex gebildet werden kann. Auch wird die im Alkalischen leicht erfolgende Oxidation von Mn^{2+} durch Luftsauerstoff zu MnO_2 verhindert, sodass kein MnO_2 mitfällt.

Die Abtrennung der drei- und vierwertigen Kationen im schwach sauren Gebiet ($\text{pH} = 4\text{--}5$) gelingt auch mit einem Essigsäure/Acetat-Puffergemisch. Dies ist besonders für die Trennung von Eisen und Mangan eine gute Methode. Hierbei wird vom Fe^{3+} zunächst ein löslicher, dreikerniger Acetatokomplex $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ gebildet, der beim Aufkochen zum Eisen(III)-hydroxidgel hydrolysiert wird.

Im stark alkalischen Milieu geht das schwer lösliche, amphotere Aluminiumhydroxidgel in lösliche Hydroxokomplexe über:



Aus den Hydroxokomplexen kann man das Hydroxid wiederum ausfällen, wenn man die Hydroxidionen mit einer schwachen Säure wie der Kohlensäure oder dem Ammoniumkation wegfängt:



Versuch: Verringerung der OH^- -Konzentration einer $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Lösung

Eine Hydroxoaluminatlösung wird mit festem NH_4Cl versetzt. Es fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus.

8 Komplexchemie

Eigenschaften von Komplexen ... 119 | Aufbau der Komplexe ... 121 |
 Bildung und Stabilität von Komplexen ... 126 | Chemische Bindung in
 Komplexen ... 130

Die Koordinationslehre, die sich mit der Zusammensetzung und dem Aufbau von Komplexverbindungen befasst, wurde 1893 von *Alfred Werner* (1866–1919) begründet.

Das Verhalten der Komplexe ist für die analytische Chemie von besonderer Bedeutung, da alle Metallkationen mehr oder weniger zur Komplexbildung befähigt sind. Vielfach führt die gezielte Komplexbildung bei Ionen, die sich ähnlich verhalten, zu differenzierten chemischen Eigenschaften. Dies kann für die Abtrennung, Bestimmung und Maskierung vieler Kationen ausgenutzt werden.

8.1 Eigenschaften von Komplexen

Komplexe entstehen durch die Vereinigung von mehreren einfachen, in der Regel chemisch beständigen Komponenten. In Lösung dissoziieren sie oft nur in geringem Maße in die Ionen oder Moleküle, aus denen sie entstanden sind. Deshalb bleiben die charakteristischen Reaktionen der einzelnen Bestandteile ganz oder teilweise aus. Dementsprechend kann man eine Komplexverbindung wie folgt definieren: Eine Komplexverbindung ist ein Kollektiv aus Atomen, Molekülen oder Ionen, das bei vielen Reaktionen als Ganzes auftritt, obwohl andererseits die einzelnen Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewicht miteinander stehen.

Ein Komplex kann als Produkt der Reaktion einer Lewis-Säure mit mehreren Lewis-Basen (►S. 66) angesehen werden. Die Lewis-Säure ist in der Regel ein Kation, das als **Zentralatom** fungiert. Es bindet über koordinative Bindungen (►S. 22) die Lewis-Basen, die in einem Komplex als **Liganden** bezeichnet werden. Die Anzahl der Bindungspartner ist dabei größer, als nach der Ladung und Stellung des Zentralatoms im Periodensystem zu erwarten wäre. Ein Komplex ist weiterhin durch die **Koordinationszahl** charakterisiert, die die Zahl der am Zentralatom gebundenen nächsten Nachbarn angibt. Einige Beispiele sollen die Begriffe verdeutlichen:

Bei $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ist das Ag^+ -Ion das Zentralatom, die beiden NH_3 -Moleküle sind die Liganden und die Koordinationszahl ist zwei. In Lösung tritt $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ weitgehend undissoziiert auf. Demgemäß erfolgt bei der Zugabe von Cl^- keine Fällung von AgCl .

Die Beispiele der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ zeigen, dass das Zentralatom auch mit der Oxidationsstufe 0 oder mit einer negativen Oxidationsstufe auftreten kann. Im

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist Chrom(0) das Zentralatom. Die CO-Liganden, die über ihre C-Atome am Zentralatom gebunden sind, ergeben die Koordinationszahl sechs. BF_4^- entsteht formal aus einem B^{3+} -Kation als Zentralion und vier F^- -Ionen, die als Liganden am Zentralion koordinativ gebunden werden. Die Ladung des Komplexes entspricht der Summe der Ladungen seiner Bestandteile. Zn^{2+} tritt mit OH^- zu schwer löslichem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zusammen (► S. 397). Dagegen erfolgt bei Zugabe von NH_3 aufgrund der Bildung von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ keine Fällung.

Anstelle der normalen Reaktionen der Einzelionen können andersartige, für den Komplex charakteristische Reaktionen auftreten. Typische Beispiele sind die Hexacyanidoferrat-Komplexe: Fe^{2+} bildet mit S^{2-} in ammoniakalischer Lösung schwarzes FeS (► S. 404), mit OH^- farbloses $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (► S. 402). Das Hexacyanidoferrat(II)-Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ gibt dagegen mit S^{2-} und OH^- keine Niederschläge. Dafür setzt sich das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion mit Fe^{3+} zu Berliner Blau (► S. 303) und mit Zn^{2+} zu weißem $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (► S. 398) um.

Komplexe kann man also an den anders verlaufenden chemischen Reaktionen erkennen. Außerdem gibt es eine Reihe anderer Merkmale, die auf ihr Vorliegen hinweisen:

- **Farbänderung bei der Komplexbildung:** $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ist grün, bei Zugabe von NH_3 bildet sich der tiefblaue $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplex, Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) (► S. 385) ist intensiv rot; CuSO_4 ist weiß, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist blau, in ammoniakalischer Lösung entsteht der tiefblaue Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ist gelb, in konz. HCl bildet sich dagegen ein tiefgelber Chloridokomplex, mit SCN^- entsteht intensiv rotes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Solche Farbänderungen zeigen qualitativ Komplexbildung bzw. den Übergang von Aquakomplexen in andere Komplexe an.
- **Änderung der elektrischen Leitfähigkeit:** Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung hängt in erster Linie davon ab, in wie viele Ionen ein Salz dissoziiert. Die Art der Ionen ist bei großer Verdünnung für die Leitfähigkeit von geringerem Einfluss. Würde beispielsweise $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ beim Lösen vollständig in vier K^+ -, ein Fe^{2+} - und sechs CN^- -Ionen dissoziieren, so müsste die Leitfähigkeit der Lösung ungefähr gleich der Summe der Leitfähigkeiten der Einzelionen sein. Das ist nicht der Fall, denn durch die Komplexbildung verringert sich die Anzahl freier Ionen und damit die Leitfähigkeit. Sobald die gemessene Leitfähigkeit der verdünnten Lösung einer Verbindung kleiner ist als die Summe der Leitfähigkeiten aus den Einzelbestandteilen, ist mit dem Vorliegen eines Komplexes zu rechnen.
- **Änderung des Wanderungssinns im elektrischen Feld:** Freie Ag^+ -Ionen aus einfachen Salzen wandern im elektrischen Feld zur Kathode und werden dort als Metall abgeschieden. Negativ geladene Dicyanidoargentat(I)-Ionen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ wandern jedoch zur Anode. Zur Metallabscheidung ist aber natürlich eine Reduktion erforderlich, die nur an der Kathode durch Zufuhr von Elektronen eintritt. Das heißt, auch aus Lösungen mit negativ geladenen Komplexionen scheidet sich bei der Elektrolyse das Metall an der Kathode ab.
- **Änderung der Eigenschaften, die vom osmotischen Druck abhängen:** Durch Messung der Gefrierpunktniedrigung (Kryoskopie) bzw. Siedepunkterhöhung (Ebullioskopie) (► S. 44) gewinnt man Aufschluss über die Anzahl der in einer Lösung vorhandenen Teilchen. Kryoskopische Messungen gestatten die Überprüfung der Leitfähigkeitsmessungen auf unabhängigem Wege. Sie bieten außerdem den Vorteil der Erfassung von Neutralteilchen, die bei der Komplexbildung oft eine Rolle spielen.
- **Kristallstrukturanalyse:** Die Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung bietet eine sehr gute Möglichkeit zur genauen Bestimmung der Zusammensetzung und Struktur der Komplexe.

8.2 Aufbau der Komplexe

Wie bereits im vorausgehenden Kapitel erläutert, bestehen **einkernige Komplexe** aus einem **Zentralatom** und daran koordinativ gebundenen **Liganden**. Die Anzahl der gebundenen, nächsten Nachbarn des Zentralatoms wird **Koordinationszahl** genannt.

Liganden können auch Brückenfunktionen ausüben und zwei oder mehrere Zentralatome miteinander verknüpfen. Man spricht dann von **zwei- oder mehrkernigen Komplexen**.

8.2.1 Zentralatome und Liganden

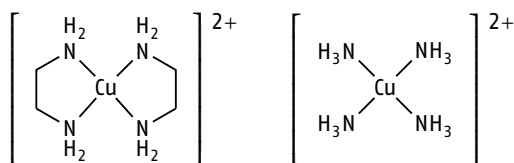
Zentralatome

Als Zentralatom fungieren bei den klassischen Komplexen meist Metallkationen mit hoher Oxidationsstufe. Die oben angeführten Beispiele $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ zeigen jedoch, dass bei Komplexen aus dem Bereich der metallorganischen Chemie das Zentralatom auch in niedrigen Oxidationsstufen auftreten kann. Außerdem können auch Nichtmetallkationen als Zentralatom in Komplexen wie ClO_4^- oder SO_4^{2-} vorkommen.

Liganden

Häufig sind die Liganden einfache Anionen wie F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- oder CN^- . Aber auch Moleküle wie H_2O , NH_3 oder CO treten als Liganden auf. Handelt es sich um Verbindungen oder Ionen, die 2 oder mehrere funktionelle Gruppen besitzen und somit mehrere Koordinationsstellen des Zentralatoms besetzen können, spricht man von **bi- oder multidentalen** bzw. **zwei- oder mehrzähligen** Liganden. Beispiele sind Ethylendiamin ($\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$), Oxalat oder EDTA (► S. 122). Man muss dabei unterscheiden, ob der mehrzählige Ligand die Koordinationsstellen am selben Zentralatom besetzt oder als **Brückenligand** wirkt und Koordinationsstellen an zwei oder mehreren verschiedenen Zentralatomen einnimmt. Im ersten Fall spricht man von **Chelatliganden** und **Chelatkomplexen** (griech. $\chi\eta\lambda\eta$ = Kresschere). Die Bindung eines zweizähligen Chelatliganden führt zur Bildung eines **Chelatrings**. Die Bildung von Chelatkomplexen erfolgt vorzugsweise, wenn dabei ein spannungsfreier 5- oder 6-gliedriger Ring entsteht.

Beispiel für einen Chelatkomplex ist $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ (en = Ethylendiamin). Zwei Ethylendiaminmoleküle bilden über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome vier koordinative Atombindungen (► S. 33) zu einem Cu^{2+} -Zentralion aus, sodass die Koordinationszahl 4 resultiert. Es sind dabei zwei Fünfringe entstanden:



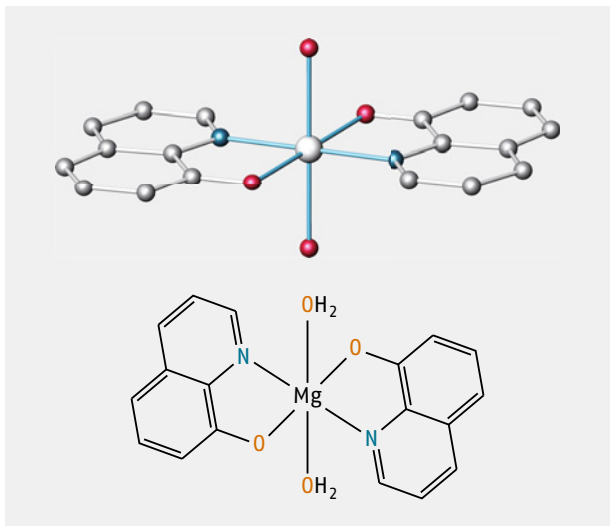
Der Chelatkomplex hat wie das Zentralion die Ladung 2+. Man erkennt die Ähnlichkeit mit dem Kupfertetrammin-Komplex, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Die Chelatbildung bewirkt eine Zunahme der Komplexstabilität. Man spricht in diesem Zusammenhang vom **Chelateffekt** (► S. 130). So ist beispielsweise der Chelatkomplex $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ mit einem pK-Wert von 18,3 um etwa 10 Größenordnungen stabiler als der vergleichbare Amminkomplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (pK = 8,6). Der Chelateffekt zeigt sich u. a.

auch in der Stabilisierung wenig beständiger Oxidationsstufen, z. B. Ag(II) im Bis(2,2'-bipyridin)silber(II)-peroxodisulfat $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{S}_2\text{O}_8$ (► S. 142).

In der analytischen Chemie sind häufig neutrale Chelatkomplexe von Bedeutung, bei denen sich die Ladungen des Zentralions und der Liganden gerade kompensieren. Diese neutralen Chelatkomplexe sind in Wasser meist schwer löslich, weil alle Koordinationsstellen abgesättigt sind oder aus sterischen Gründen eine weitere Koordination auch kleiner Liganden infolge der Umhüllung des Zentralions durch die großen organischen Chelatliganden unmöglich ist. Ihre Unfähigkeit zur Hydratation und die organische Ligandenhülle bewirken die Schwerlöslichkeit in Wasser, während sie in organischen Lösemitteln gut löslich sind. Geladene Chelatkomplexe wie die Kupfer-Weinsäure-Komplexe (► S. 352) oder die EDTA-Komplexe (► S. 122) sind dagegen infolge ihres Ionencharakters in Wasser leicht löslich und schwer löslich in unpolaren organischen Solvenzien. Als Beispiele für schwer lösliche Chelatkomplexe können Magnesium-oxinat (► S. 496 und ◉ Abb. 8.1) und Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) (► S. 385 und ◉ Abb. 8.2) angeführt werden: Bei Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) (Ni-Diacetyldioxim) gehen die koordinativen Bindungen von den vier Stickstoffatomen aus. Außerdem tritt zwischen dem H-Atom der OH-Gruppe eines Liganden und dem O-Atom des Aminoxids des benachbarten Liganden eine starke Wasserstoffbrückenbindung (► S. 37) auf.

Die sogenannten **Komplexone**, zu deren wichtigsten Vertretern Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA) und Nitrilotriessigsäure zählen, sind Komplexbildner, die mit fast allen Kationen einschließlich der Erdalkalitionen zum Teil sehr stabile, wasserlösliche Chelatkomplexe bilden. Im Handel wird die Ethylendiamintetraessigsäure als Dinatriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ angeboten. In Komplexen tritt sie deprotoniert als sechszähliger Chelatligand EDTA^{4-} auf. ◉ Abb. 8.3 zeigt die Struktur eines 1 : 1-EDTA-Komplexes mit einem zweifach positiv geladenen Kation M^{2+} .



◉ **Abb. 8.1** Struktur und Valenzstrichformel von Magnesium-oxinat-dihydrat

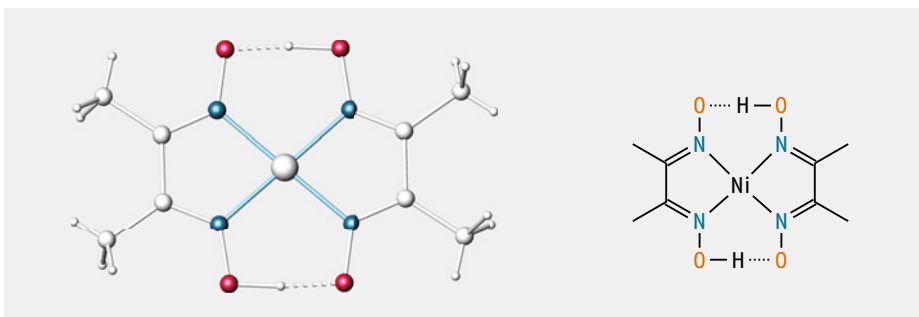


Abb. 8.2 Ni-Diacetyldioxim: Struktur und Valenzstrichformel

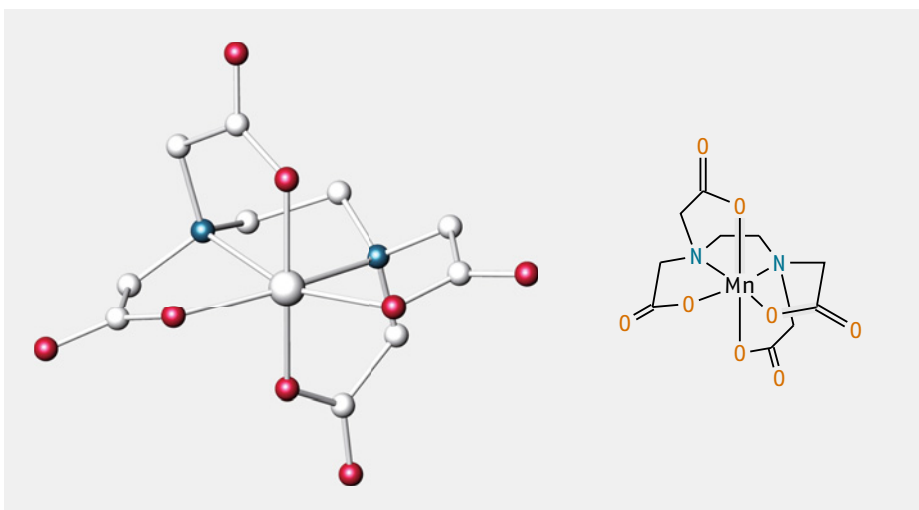
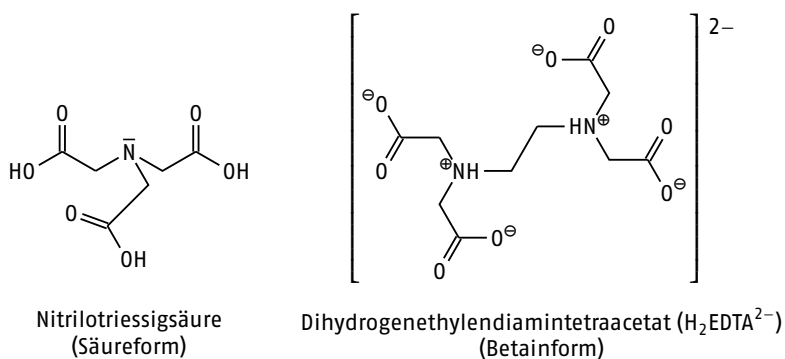


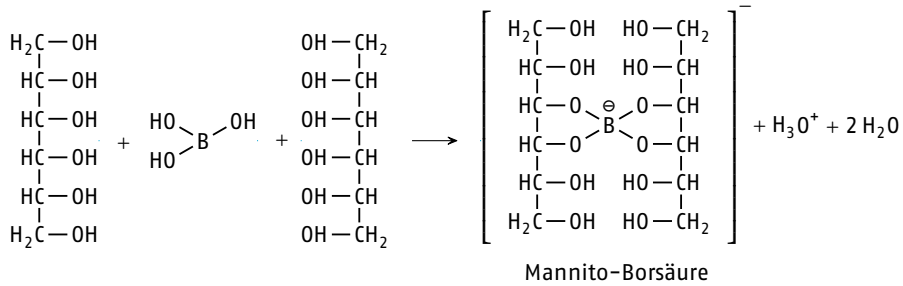
Abb. 8.3 Struktur des $[\text{Mn}(\text{EDTA})]^{2-}$ -Komplexes mit sechszählig gebundenem EDTA-Liganden



Chelatkomplexe haben auch Bedeutung für die Nachweise und quantitative Bestimmung von Borsäure (► S. 316) und Germaniumsäure (► S. 382) durch Umsetzung mit mehrwertigen Alkoholen wie z. B. Glycerin oder Mannit. Es erfolgt eine Veresterung der drei OH-Gruppen der Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ mit zwei Molekülen Polyalkohol. Da Bor jedoch die Ko-

ordinationszahl 4 anstrebt, tritt eine weitere Bindung zum Sauerstoff einer benachbarten alkoholischen Hydroxylgruppe auf. Dadurch wird die Bindung zum H-Atom gelockert und dieses teilweise als Proton abgespalten.

Aus der sehr schwachen Borsäure ($pK_S = 9,25$, ► S. 314) entsteht eine mittelstarke einbasische Mannito-Borsäure ($pK_S = 6,44$), die titriert werden kann.



Koordinationszahl und Struktur

Da es sich bei den Liganden meist um untereinander nicht verbundene Ionen oder Moleküle handelt, ordnen sie sich infolge gegenseitiger Abstoßung symmetrisch um das Zentralatom an. Ein hochsymmetrisches Polyeder gestattet die maximalen Abstände der Liganden untereinander und die beste Raumauffüllung.

Weitaus am häufigsten ist bei Komplexen der Übergangsmetalle die Koordinationszahl 6 mit oktaedrischer Struktur. Man findet sie insbesondere bei Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Cd^{2+} und Pt^{4+} , die alle beispielsweise Hexahalogenido- und meist auch Hexamminkomplexe zu bilden vermögen. Auch die Koordinationszahl 4 tritt oft auf, z. B. bei Oxokomplexen wie CrO_4^{2-} oder ClO_4^- und bei Halogenido- und Hydroxokomplexen

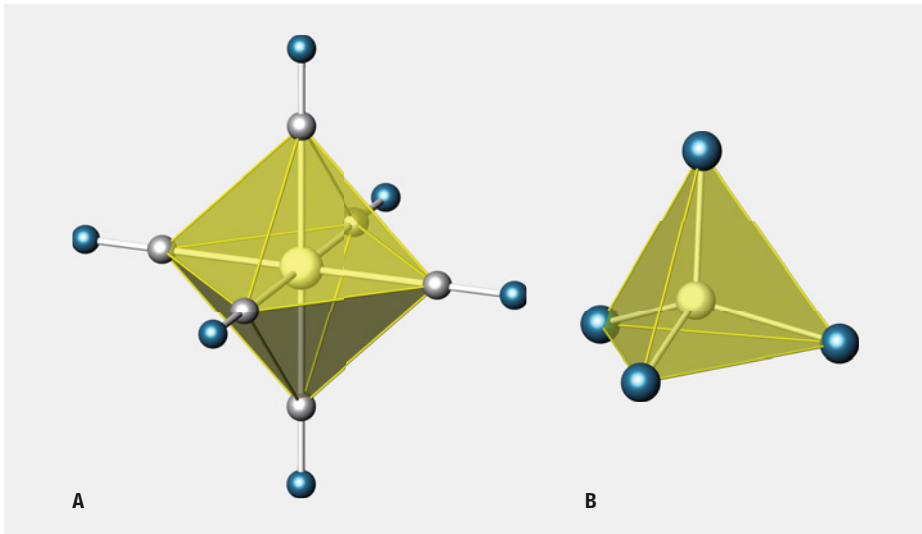


Abb. 8.4 (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ als Beispiel eines oktaedrischen und (B) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ als Beispiel eines tetraedrischen Komplexes

wie $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ oder $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Hier liegt eine tetraedrische Struktur vor. Es ist eine Besonderheit der Koordinationszahl 4, dass in besonderen Fällen (bei Metallkationen mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration) auch eine quadratisch-planare Ligandenanordnung auftreten kann. Beispiele sind $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{AuCl}_4]^-$. Seltener findet man kleinere Koordinationszahlen als 4, wie die Koordinationszahl 2 bei Ag^+ oder Au^+ (z. B. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ mit linearer Struktur). Ebenso selten sind Koordinationszahlen größer als 6, wie z. B. die Koordinationszahl 7 im $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$ oder $[\text{TaF}_7]^{2-}$ und die Koordinationszahl 8 im $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$. Noch seltener tritt die Koordinationszahl 5 auf.

In **Abb. 8.4** sind ein oktaedrischer und ein tetraedrischer Komplex dargestellt. Ange deutet sind die Umrandungen des Polyeders und die Bindungen zum Zentralatom.

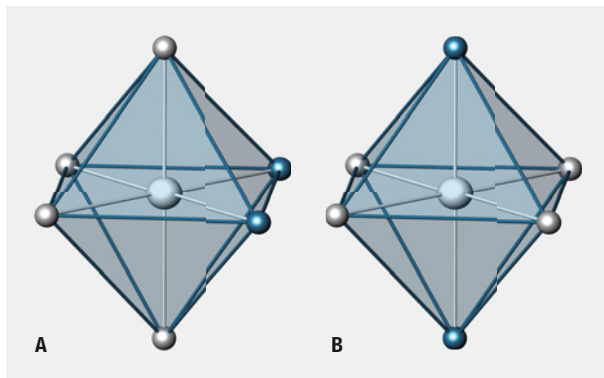
8.2.2 Isomerie bei Komplexverbindungen

Isomerie spielt vor allem in der organischen Chemie eine wichtige Rolle. Sie trägt wesentlich zur ungeheuren Vielfalt der organischen Verbindungen bei. Je nach Art der strukturellen Unterschiede wird zwischen verschiedenen Isomeriearten unterschieden. Auch bei den Komplexverbindungen tritt die Erscheinung der Isomerie vielfältig auf. Sie soll an den Komplexen mit den Koordinationszahlen 6 und 4 erläutert werden.

■ **MERKE** Als Isomere bezeichnet man Stoffe mit gleicher Bruttoformel aber unterschiedlicher Struktur.

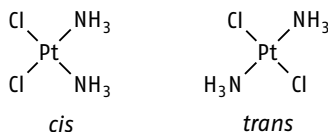
Stereoisomerie

Wie aus **Abb. 8.5** ersichtlich ist, können Komplexe mit der Koordinationszahl 6 und der Zusammensetzung MX_4Y_2 bei Oktaederstruktur in zwei isomeren Formen auftreten, die als *cis*- und *trans*-Form bezeichnet werden. Beispiele sind die *cis*- und *trans*-Tetrammindinitrocobalt(III)-Komplexe, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$, bei denen die beiden NO_2^- -Liganden, die über ihr N-Atom koordiniert sind, in der *cis*-Form einander benachbart sind oder im *trans*-Isomer gegenüber stehen.



○ **Abb. 8.5** *cis*- (A) und *trans*-Form (B) bei oktaedrischen Komplexen

cis-trans-Isomere sind bei tetraedrischer Koordination nicht möglich. Bei einer quadratisch-planaren Anordnung von vier Liganden treten jedoch derartige Isomere auf, wie die Beispiele von *cis*- und *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ zeigen. Das Auftreten von *cis-trans*-Isomeren ist somit zugleich ein Beweis für das Vorliegen einer quadratisch-planaren Koordination.



Stereoisomere, die räumlich wie Bild und Spiegelbild aufgebaut sind, heißen **Enantiomere**. Sie unterscheiden sich durch die entgegengesetzte Drehung der Ebene des polarisierten Lichts. Fast alle anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind hingegen sehr ähnlich oder gleich. Die Enantiomerie tritt in der organischen Chemie beispielsweise auf, wenn ein C-Atom vorliegt, das vier verschiedene Substituenten gebunden hat. Auch bei anorganischen Komplexen kennt man das Phänomen der Enantiomerie. Sie wird bei oktaedrischen Komplexen beobachtet, wenn drei gleiche zweizählige Liganden wie im $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en = Ethylendiamin) vorliegen (Abb. 8.6). Ferner sind **Hydratisomerie** (siehe Versuch zur Hydratisomerie auf ▶ S. 421) und **Bindungsisomerie** (▶ S. 243 und ▶ S. 268) zu beobachten.

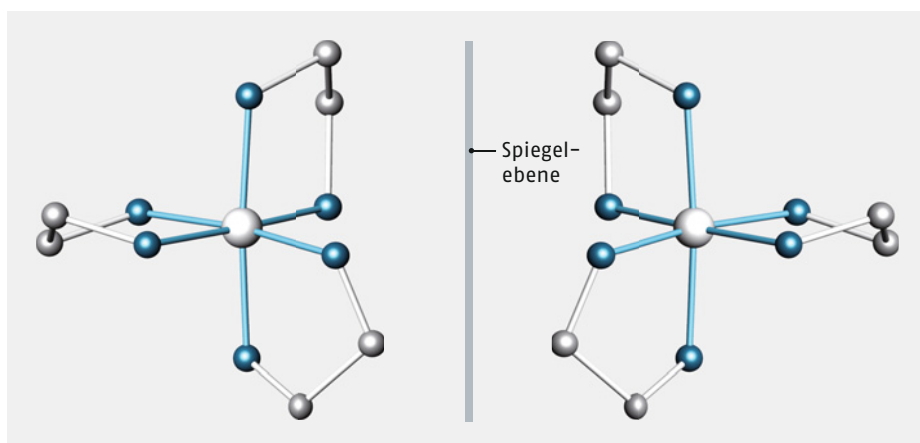
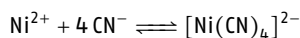


Abb. 8.6 Enantiomere des $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes; $\text{CoN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

8.3 Bildung und Stabilität von Komplexen

8.3.1 Komplexbildungskonstante

Die Bildung der Komplexe in homogener Lösung aus verschiedenen Ionen oder Molekülen ist eine Gleichgewichtsreaktion:



Bei Anwendung des MWG erhält man die **Komplexbildungskonstante** oder **Stabilitätskonstante** K_{Bldg} :

$$\frac{c_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}}{c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^4} = K_{\text{Bldg}}$$

Der reziproke Wert der Bildungskonstante entspricht der **Komplexdissoziationskonstanten** K_{Diss} :

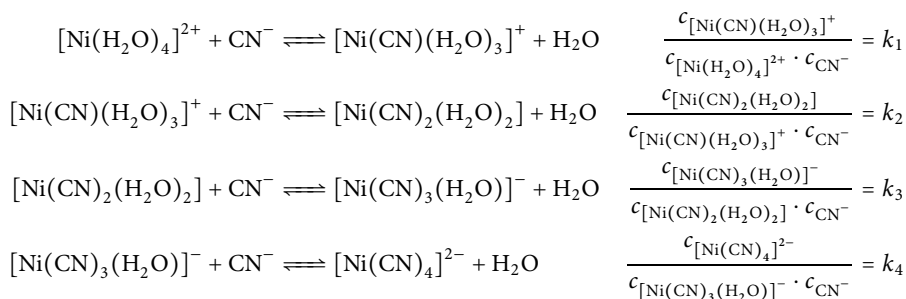
$$\frac{c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^4}{c_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}} = K_{\text{Diss}}$$

$$K_{\text{Bldg}} = \frac{1}{K_{\text{Diss}}}, \quad \text{p}K_{\text{Bldg}} = -\text{p}K_{\text{Diss}}$$

Cyanidokomplexe sind häufig sehr stabile Komplexe, d. h., sie sind nur zu einem sehr geringen Anteil dissoziiert, wie die Beispiele der Komplexe von Eisen(II) und Kupfer(I) zeigen. Beispielsweise beträgt die Komplexbildungskonstante von $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ $K_{\text{Bldg}} = 10^{27} \text{ L}^4/\text{mol}^4$. Man bezeichnet stabile Komplexe auch als starke Komplexe. Die meisten Amminkomplexe sind dagegen wesentlich unbeständiger, sie sind schwach. Noch schwächer sind Aquakomplexe.

Stufenweise Dissoziation

Nur bei sehr starken Komplexen, bei denen das Bildungsgleichgewicht praktisch ganz auf der Seite des undissoziierten Komplexes liegt, findet man in Lösung einheitliche Komplexe. Bei schwachen Komplexen treten auch die Komponenten der stufenweisen Dissoziation auf. Das oben angegebene Beispiel der Bildung von $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist demnach nur als die Bruttoreaktion aus einem System von unabhängigen Gleichgewichten aufzufassen, für die die einzelnen Bildungskonstanten angegeben werden können:



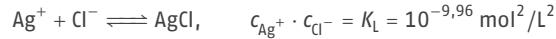
Die Brutto-Bildungskonstante K_{Bldg} ergibt sich als Produkt der Einzelkonstanten:

$$K_{\text{Bldg}} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$$

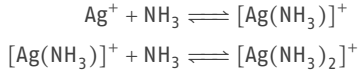
8.3.2 Löslichkeitsprodukt und Komplexbildungskonstante

Ein Stoff, der mit dem Zentralion oder den Liganden eines Komplexes eine schwer lösliche Verbindung bilden kann, reagiert nur dann mit den Bestandteilen des Komplexes, wenn dessen Dissoziation so groß ist, dass das Löslichkeitsprodukt der schwer löslichen Verbindung überschritten wird. Einige Beispiele sollen das verdeutlichen. Die genaue Berechnung erfolgt wie für die Auflösung von CaC_2O_4 in HCl (► S. 96), sodass hier einige Vereinfachungen vorgenommen werden können.

Berechnung der Löslichkeit von AgCl in NH₃



Bei Zusatz von NH₃ bildet sich:



Dadurch wird c_{Ag^+} kleiner und c_{Cl^-} nimmt zu:

$$c_{\text{AgCl}} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} + c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} + c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Wie die genaue Rechnung zeigt, werden c_{Ag^+} und $c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$ beim Vorliegen eines Überschusses an Komplexbildner so klein, dass sie als additive Größen vernachlässigt werden können. $c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$ steht mit der Brutto-Bildungskonstanten K_{Bldg} in Beziehung:

$$\frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} = K_{\text{Bldg}} = 10^{7,14} \text{ L}^2/\text{mol}^2$$

$$c_{\text{Cl}^-} = K_{\text{Bldg}} \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

$$c_{\text{Cl}^-} = K_{\text{Bldg}} \cdot \frac{K_L}{c_{\text{Cl}^-}} \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

$$c_{\text{Cl}^-}^2 = c_{\text{AgCl}}^2 = K_{\text{Bldg}} \cdot K_L \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

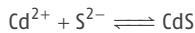
$$c_{\text{AgCl}} = c_{\text{NH}_3} \cdot \sqrt{K_{\text{Bldg}} \cdot K_L}$$

Die Löslichkeit von AgCl bei $c_{\text{NH}_3} = 1 \text{ mol/L}$ beträgt demnach:

$$c_{\text{AgCl}} = 1 \cdot \sqrt{10^{7,14} \cdot 10^{-9,96}} = \sqrt{10^{-2,82}} = 10^{-1,41} \text{ mol/L}$$

In reinem Wasser lösen sich dagegen nur $\approx 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Berechnung der Löslichkeit von CdS in KCN



$$c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = K_L = 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c_{\text{CdS}} = c_{\text{S}^{2-}} \approx c_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}$$

$$\frac{c_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}}{c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^4} = K_{\text{Bldg}} = 10^{16,85} \text{ L}^4/\text{mol}^4$$

$$c_{\text{S}^{2-}} = K_{\text{Bldg}} \cdot c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^4$$

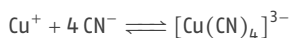
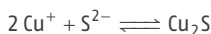
$$c_{\text{S}^{2-}}^2 = c_{\text{CdS}}^2 = K_{\text{Bldg}} \cdot K_L \cdot c_{\text{CN}^-}^4$$

$$c_{\text{CdS}} = c_{\text{CN}^-} \cdot \sqrt{K_{\text{Bldg}} \cdot K_L}$$

Die Löslichkeit von CdS bei $c_{\text{CN}^-} = 1 \text{ mol/L}$ beträgt demnach:

$$c_{\text{CdS}} = 1 \cdot \sqrt{10^{16,85} \cdot 10^{-27}} \approx 10^{-5,1} \text{ mol/L}$$

Berechnung der Löslichkeit von Cu_2S in KCN



$$c_{\text{Cu}^+}^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}} = K_L = 10^{-46,7} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$c_{\text{Cu}_2\text{S}} = c_{\text{S}^{2-}} = 0,5 \cdot c_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} \approx c_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

$$\frac{c_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}}{c_{\text{Cu}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}^4} = K_{\text{Bldg}} = 10^{27,3} \text{ L}^4/\text{mol}^4$$

$$c_{\text{Cu}_2\text{S}} = c_{\text{S}^{2-}} = K_{\text{Bldg}} \cdot c_{\text{Cu}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}^4$$

$$c_{\text{S}^{2-}} = K_{\text{Bldg}} \cdot \sqrt{\frac{K_L}{c_{\text{S}^{2-}}}} \cdot c_{\text{CN}^-}^8$$

$$c_{\text{S}^{2-}}^3 = c_{\text{Cu}_2\text{S}}^3 = K_{\text{Bldg}}^2 \cdot K_L \cdot c_{\text{CN}^-}^8$$

$$c_{\text{Cu}_2\text{S}} = \sqrt[3]{K_{\text{Bldg}}^2 \cdot K_L \cdot c_{\text{CN}^-}^8}$$

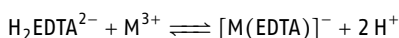
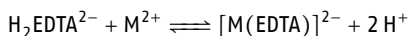
Die Löslichkeit von Cu_2S beträgt bei $c_{\text{CN}^-} = 1 \text{ mol/L}$ demnach:

$$c_{\text{Cu}_2\text{S}} = \sqrt[3]{10^{54,6} \cdot 10^{-46,7}} = 10^{2,63} \text{ mol/L}$$

Die beiden letzten Beispiele sind Grundlage der Cu/Cd-Trennung über die Cyanidokomplexe (► S. 351 und ► S. 357). In 1 mol/L KCN fällt Cd^{2+} mit S^{2-} quantitativ als CdS ($c_{\text{CdS}} = 10^{-5,1} \text{ mol/L}$), während Cu^+ als $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ in Lösung bleibt ($c_{\text{Cu}_2\text{S}} = 10^{2,63} \text{ mol/L}$).

Die unterschiedliche Stabilität von Komplexen gegenüber Fällungsmitteln wird vielfach zur Trennung von Elementen herangezogen. Neben dem oben dargelegten Beispiel siehe auch die Trennung von Ni(II) und Co(III) (► Nachweis [409](#)). Auch der Nachweis von Cl^- neben Br^- und I^- ist ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen der Stabilitätskonstanten eines Komplexes und dem Löslichkeitsprodukt eines schwer löslichen Salzes.

Oft entstehen bei der Bildung von Chelatkomplexen, z. B. mit Ethylendiamintetraacetat EDTA^{4-} (► S. 121), H^+ -Ionen:



Die Lage des Gleichgewichts und damit auch die Komplexstabilität sind also pH-abhängig. Deshalb sind nur die sehr starken Chelatkomplexe mehrfach geladener Kationen im sauren Gebiet beständig, während große Kationen mit kleiner Ladung erst in neutraler oder alkalischer Pufferlösung, die die entstandenen H^+ -Ionen abfängt, Komplexe bilden.

12 Arbeitstechniken und Methoden in der Analytischen Chemie und in der Qualitativen Analyse

Allgemeine Arbeitsregeln im Labor ... 177 | Mikroskopieren und
Tüpfelreaktion ... 179 | Papierchromatographie ... 190

12.1 Allgemeine Arbeitsregeln im Labor

Für das Arbeiten im Labor gelten eine Reihe von Regeln, von denen die für den Anfänger wichtigsten nachstehend aufgeführt sind.

- Grundsätzlich muss geprüft werden, ob anstelle eines Gefahrstoffes eine gleich gut geeignete, aber weniger gefährliche Chemikalie verwendet werden kann.
- Die Augen sind beim Arbeiten im Laboratorium immer durch eine splittersichere **Schutzbrille** mit Seitenschutz zu schützen.
- Substanzen dürfen niemals mit der Haut in Berührung gebracht werden, also auch nicht mit der Hand angefasst werden. Gegebenenfalls sind **Gummihandschuhe** zu tragen.
- Für die **Sauberhaltung des Arbeitsplatzes** ist Sorge zu tragen. Verspritzte Chemikalien sind sofort in geeigneter Weise zu entfernen. Konzentrierte Säuren und Basen werden neutralisiert und die Flüssigkeit anschließend aufgewischt.
- **Reaktionen mit giftigen und übel riechenden Stoffen** müssen unter einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden. Vor allem ist beim Arbeiten mit giftigen Gasen und Dämpfen größte Vorsicht geboten (z. B. beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abrauchen von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser). Der geschlossene Abzug, der durch ein Arbeitsfenster bedient werden kann, bietet Schutz gegen verspritzende Substanzen (heftige Reaktion, Siedeverzug usw.).
- Die sachgemäße Lagerung der Chemikalien ist auch für den Erhalt der Reinheit von ausschlaggebender Bedeutung. Für **feste Substanzen**, besonders für solche, die leicht Bestandteile der Luft (z. B. H_2O , CO_2) aufnehmen oder die selbst einen hohen Dampfdruck besitzen, verwendet man gut verschließbare Pulverflaschen aus Polyethylen. Sie sind besonders geeignet für die Aufbewahrung alkalischer Substanzen, da diese Bestandteile des Glases lösen.

- Für **Flüssigkeiten** sind Glasflaschen mit Schliffstopfen geeignet. Jedoch sollte man für die Aufbewahrung von Laugen Gummistopfen benutzen, da sich Schliffstopfen schon nach einiger Zeit festsetzen. Besser ist auch hier die Verwendung von Polyethylenflaschen. Diese sind jedoch ungeeignet für die Aufbewahrung von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, organischen Lösemitteln und lichtempfindlichen Verbindungen. **Flusssäure** darf nicht in Glasgefäßen, sondern muss in Plastikflaschen aufbewahrt werden.
- **Lichtempfindliche Verbindungen**, wie Silber- und Iodverbindungen oder Kohlenstoffdisulfid, werden in braunen Flaschen aufbewahrt.
- Um Explosionen beim Abdampfen etherhaltiger Lösungen infolge der darin u. U. enthaltenen Peroxide zu vermeiden, muss man auch Ether stets in braunen Flaschen aufbewahren.
- **Flaschen ohne genaue Kennzeichnung sind im Labor unzulässig!** Chemikalienflaschen sollten mit folgenden Angaben gekennzeichnet sein:
 - Bezeichnung des Inhalts (Name, chemisches Symbol oder die Bestandteile einer Mischung),
 - Gefahrensymbol und Gefahrenbezeichnung.
- Zur Bezeichnung der Chemikalienflaschen verwendet man die im Anhang ► Kap. 18.1.2 näher erläuterten Symbole.
- Feste Stoffe entnimmt man mit einem sauberen Spatel oder Löffel der Pulverflasche, deren Stopfen man umgekehrt auf den Tisch legt. Beim Ausgießen einer Flüssigkeit hält man die Flasche so, dass beim Herunterfließen von Flüssigkeitstropfen die Beschriftung nicht beschädigt wird. Beim direkten Umfüllen sind stets Flüssigkeits- oder Pulvertrichter zu verwenden. Beim Umfüllen von Flüssigkeiten, insbesondere toxischer oder ätzender Art (im Abzug) ist das Unterstellen von Wannen, beim Umfüllen von Feststoffen das Unterlegen einer Papierunterlage zu empfehlen.
- Es kommt vor, dass sich Flaschen mit Glasstopfen nicht öffnen lassen. Durch Klopfen mit einem hölzernen Gegenstand an den Stopfen oder durch vorsichtiges Erwärmen des Flaschenhalses mit einem Heißluftgebläse oder Föhn lässt sich der Stopfen lockern. **Es besteht große Unfallgefahr bei brennbarem oder tief siedendem Inhalt.**
- Jede Apparatur ist exakt und sauber aufzubauen. Jedes Glasrohr soll gerade eingesetzt sein, jede Waschflasche fest aufgebaut und jeder Korken senkrecht durchbohrt sein.
- Die meisten Reaktionen lassen sich in kleinen Substanzmengen durchführen. Es genügen kleine Reagenzgläser, die nur mit 1 mL Lösung oder 0,1 g fester Substanz gefüllt sind. Man spart dadurch beim Eindampfen, Kristallisieren oder Filtrieren viel Zeit und vermeidet unnötige Abfälle.
- Eine Reagenzlösung wird im Allgemeinen bis zum Ende der Reaktion tropfenweise zugesetzt. Ein zu großer Überschuss schadet häufig.
- Beim **Erhitzen von Flüssigkeiten** im Reagenzglas darf dieses nur zu einem Drittel gefüllt sein, außerdem ist durch Schütteln ein Siedeverzug zu verhindern.
- **Konzentrierte Säuren und Basen** dürfen erst nach dem Verdünnen und nur, wenn eine zentrale Neutralisationsanlage vorhanden ist, in den Ausguss.
- Beim **Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure** ist diese **stets in Wasser, nie umgekehrt Wasser in konzentrierte Schwefelsäure zu gießen!** Sonst besteht die Gefahr des Verspritzens infolge starker Erhitzung.
- **Verspritzte Quecksilberteilchen** sind sofort unschädlich zu machen. Dies geschieht entweder durch Einsammeln (Quecksilberzange, Einsaugen in eine Quecksilberpipette

u. a.) oder durch chemische Umsetzung (Mercurisorb[®], Zinkpulver, Iodkohle). Grundsätzlich führt man Arbeiten mit Quecksilber in einer geeigneten Wanne durch, in der mögliche verspritzte Quecksilberteilchen aufgefangen werden.

- Aus **Alkalicyaniden** entsteht bei Einwirkung von Säure Cyanwasserstoff! Diese Chemikalien dürfen daher nicht mit Säuren vereinigt werden (zur Entsorgung s. Anhang).
- Da **Natrium und Kalium** mit Wasser heftig reagieren, müssen beide unter einer sauerstofffreien Flüssigkeit (Paraffin, Petroleum oder dergleichen) aufbewahrt werden.
- **Weißer Phosphor** muss unter Wasser in einem Glasgefäß, das in einer mit Sand gefüllten Blechbüchse steht, aufbewahrt werden.
- **Chlorate und konzentrierte Perchlorsäure** neigen in Gegenwart oxidierender Stoffe sowie in Gegenwart von Aziden zur Explosion; desgleichen Chlorate und Permanganate bei Zugabe konz. Schwefelsäure.
- Bei **Ätz- und Reizgasen** muss man sich auf jeden Fall vorher über AGW-Werte oder Technische Richtkonzentrationen informieren. Für alle diese Gase sind Einzelbetriebsanweisungen zu erstellen. Zu den Ätz- und Reizgasen (Schädigung der Atmungsorgane) zählen u. a. die Halogene, die Halogenwasserstoffsäuren, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Ammoniak und Phosphorhalogenide. Als Giftgase wirken u. a. Schwefelwasserstoff, Stickstoffoxide, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff), Cyanwasserstoff, Quecksilberdämpfe und flüchtige Bleiverbindungen sowie eine Anzahl in anorganischen Laboratorien benutzter organischer Verbindungen, wie Benzol, Anilin, Chloroform, Ether u. a.

12.2 Mikroskopieren und Tüpfelreaktion

Bei der Halbmikroanalyse (HM-Analyse) arbeitet man üblicherweise mit Substanzmengen von etwa 10–100 mg und Volumina von etwa 0,5–5 mL. In einigen Fällen, z. B. beim Arbeiten unter dem Mikroskop und bei der Tüpfelanalyse, werden nur noch Mikromengen eingesetzt.

12.2.1 Geräte

Reagenzienflaschen

Da in der HM-Analyse Flüssigkeiten fast ausnahmslos tropfenweise dosiert werden, sind für Lösungen Reagenzienflaschen aus Polyethylen mit aufgesetztem Tropfrohr und einem Fassungsvermögen von 30–50 mL zu empfehlen (○ Abb. 12.1).

Aufgrund ihrer Elastizität ist durch Druck mit dem Daumen eine sehr elegante Dosierung möglich. Neben Unzerbrechlichkeit und geringem Gewicht ist ihre Nichtbenetzbarkeit von großem Vorteil, da sie eine Verkrustung des Tropfrohrs durch Lösungsrückstände verhindert. Infolge ihrer großen Resistenz gegen Säuren und besonders Laugen sowie des Fehlens von Füllstoffen und Weichmachern treten auch nach monatelangem Stehen von Lösungen keine Verunreinigungen durch Gefäßbestandteile auf, wie dies bei Glasflaschen unvermeidlich ist.

Konzentrierte Säuren (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl und H_3PO_4) und leicht flüchtige organische Lösemittel (CS_2 , Ether, Methanol, Ethanol) werden am besten in Glasflaschen mit eingeschliffener Tropfpipette und Ball aus Polyethylen aufbewahrt. Lichtempfindliche Lösungen (AgNO_3 -Lösung usw.) müssen in braunen Schliffflaschen aufbewahrt werden.



○ Abb. 12.1 Polyethylentropfflasche

Die Verwendung von Gummibällen kann nicht empfohlen werden, da der Gummi von den erwähnten Reagenzien zersetzt und als Folge davon der Inhalt der Flaschen verunreinigt wird.

Flaschengestell

Zur Aufstellung der Reagenzienflaschen eignen sich am besten rechteckige Holzblöcke mit entsprechenden Bohrungen.

Im Allgemeinen wird es zweckmäßig sein, für jeden Praktikanten 2 Blöcke für je eine Flaschengröße, also z. B. für Flaschen von 50 und 30 mL bereitzustellen.

Flaschen für feste Substanzen

Auch für die Aufbewahrung fester Substanzen sind Flaschen aus Polyethylen mit Schraubverschluss hervorragend geeignet. Selbstverständlich können aber auch die herkömmlichen Pulverflaschen aus Glas verwendet werden. Reagenzien, von denen nur sehr kleine Mengen benötigt werden, werden zweckmäßigerweise in Präparategläschen von etwa 2–3 mL Inhalt mit Polyethylenverschluss aufbewahrt.

Spatel

Zur Entnahme kleiner Mengen fester Substanzen dienen Mikrospatel aus korrosionsfestem 18/8 Stahl von etwa 150 mm Länge und 2 mm Spatelbreite. Diese Spatel können unbedenklich mit allen hier infrage kommenden Reagenzien in Berührung gebracht werden.

Spatel aus Glas oder Porzellan sind für Arbeiten im HM-Maßstab nicht geeignet. Spatel aus Reinnickel sind gegenüber jenen aus Edelstahl korrosionsempfindlicher und bieten auch sonst keinerlei Vorteile.

Tropfpipetten

Zum Überführen von Flüssigkeiten werden, evtl. selbst gefertigte, Tropfpipetten aus Jenaer Geräteglas verwendet, die mit Saugbällen aus Polyethylen oder Gummi versehen sind. Die Pipetten werden in 2 Formen mit kurzer und lang ausgezogener Spitze vorrätig gehalten.

Pipettentrockner

Pipetten sind stets unmittelbar nach Gebrauch sorgfältig mit destilliertem Wasser zu reinigen. Es empfiehlt sich, Gummibälle gelegentlich mit lauwarmem Wasser sorgfältig zu spülen und nach dem Abtrocknen innen und außen ganz leicht mit Talkum zu pudern. Zum Abtropfen der Pipetten dient Glaszylinder mit eingelegter Lochplatte.

Pipettenauflage

Um die Pipetten bei wiederholtem unmittelbarem Gebrauch vor dem Verschmutzen durch Herumliegen auf dem Arbeitsplatz zu schützen, bedient man sich einer Ablage aus Holz oder Ähnlichem.

Zentrifugengläser

Im Allgemeinen wird man sich in der HM-Analyse zur Abtrennung von Niederschlägen einer Zentrifuge bedienen. Die erforderlichen Zentrifugengläser müssen dickwandig sein und eine lang ausgezogene, konische Verjüngung zur Spitze aufweisen. Durch die starke Verjüngung ist eine bessere Beurteilung von Menge und Farbe bei kleinen Niederschlagsmengen möglich. Die Gläser sollen aus Duran[®]-Glas sein. Sie dürfen nur im Wasserbad erhitzt werden, um ein Springen des Glases beim Zentrifugieren zu vermeiden.

Filtrieranordnungen

Gelegentlich ist auch durch längeres Zentrifugieren keine vollständige Sedimentation der suspendierten Teilchen zu erzwingen. Die Flüssigkeit bleibt entweder trüb oder einzelne, z. T. auch gröbere Teilchen werden durch die Oberflächenspannung am Absetzen gehindert. Solche Störungen treten besonders häufig bei elementarem Schwefel auf. In diesem Falle ist es unvermeidlich, die Lösung zu filtrieren. Hierfür kann besonders eine Hahn'sche Filternutsche empfohlen werden (Abb. 12.2, links). Ihr Vorteil gegenüber den im Prinzip gleichartig arbeitenden, herkömmlichen Glasfiltern besteht in ihrer Zerlegbarkeit.

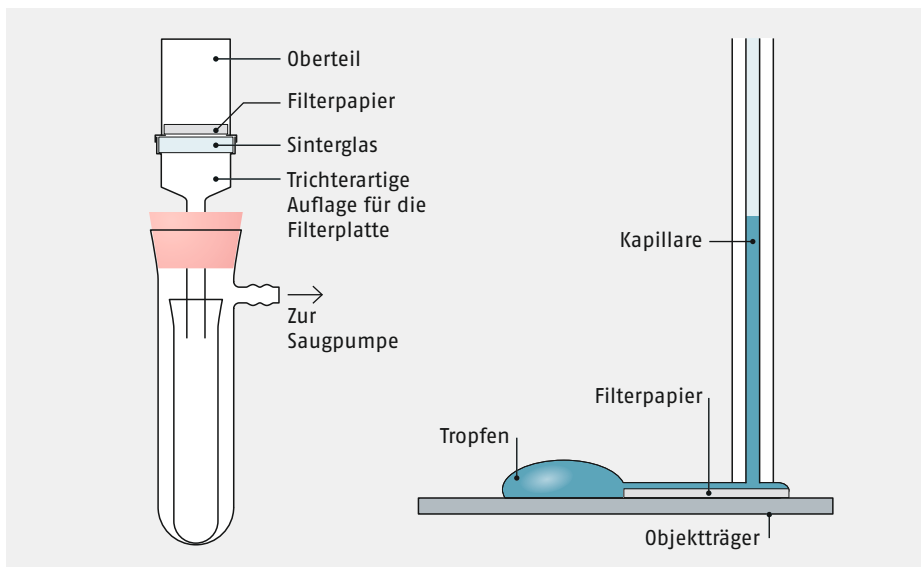


Abb. 12.2 Filtriergerät mit Hahn'scher Filternutsche; Kapillarfiltration

Die Nutsche besteht aus dem zylindrischen Oberteil aus Jenaer Glas, der als Filterplatte dienenden Scheibe aus Sinterglas ($\varnothing$ etwa 10 mm) und der trichterartigen Auflage für die Filterplatte. Vor Gebrauch wird das Gerät in der in  Abb. 12.2, links angegebenen Art zusammengesetzt. Die Einzelteile werden durch den von der Saugpumpe innerhalb des Filtersystems erzeugten Unterdruck zusammengehalten. Nach dem Gebrauch wird die Filterplatte herausgenommen. Eventuell weiter zu verarbeitende Niederschläge können nun leicht mit dem Spatel von der Platte abgehoben oder mit der Spritzflasche abgespritzt werden. Ferner kann zwischen Oberteil und Filterplatte eine passende Scheibe Filterpapier gelegt werden, wodurch die Isolierung sehr kleiner Niederschlagsmengen häufig erleichtert wird. Nach dem Filtrieren wird dann das Papier samt Niederschlag mit einer Pinzette abgehoben und entweder direkt in ein geeignetes Lösemittel getaucht oder in einem Porzellantiegel verascht. Der Veraschungsrückstand kann dann gelöst oder aufgeschlossen werden. Dazu muss allerdings sogenanntes aschefreies Filterpapier verwendet werden. Die von der Herstellerfirma angegebenen anorganischen Rückstände sind selbstverständlich zu berücksichtigen (Blindprobe!).

Die Filterplatten haben genormte Porenweite G1, G2, G3, G4. Die Wahl der Porenweite richtet sich nach dem Verteilungs- oder Dispersionsgrad des Niederschlages. Da man bei einer qualitativen Analyse häufig nicht übersehen kann, welche Niederschläge gebildet werden und unter welchen Fällungsbedingungen sie entstehen, empfiehlt es sich, von vornherein die Größe G4 zu verwenden, die auch feinste Niederschläge, wie z. B. BaSO_4 , zurückhält. Bei kolloidaler Suspension legt man ein Membranfilter auf die Filterplatte, desgleichen bei Gegenwart größerer Mengen von schleimigen Niederschlägen, wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 -Gallerte, $\text{Al}(\text{OH})_3$ usw., da Letztere sowohl Filterplatte als auch Filterpapier in kürzester Zeit verstopfen. Im Allgemeinen lassen sich aber gerade schleimige Niederschläge durch Zentrifugieren sehr leicht entfernen.

In der HM-Analyse kommt es häufig vor, dass im Verlauf einer Nachweisreaktion, die mit einem Tropfen durchgeführt wird, eine Filtration notwendig ist, bei der lediglich das Filtrat weiter geprüft werden soll. In diesem Falle bedient man sich der in  Abb. 12.2, rechts wiedergegebenen Anordnung:

Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen Reagenzlösung versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Nun wird an den Rand ein kleines Stück Filterpapier gelegt, auf das dem Tropfen abgekehrte Ende des Papiers ein Kapillarrohr mit seinem plangeschliffenen Ende fest aufgesetzt und die Lösung vorsichtig in das Kapillarrohr eingesaugt, wobei der in ihr suspendierte Niederschlag vom Filterpapier zurückgehalten wird. Nach dieser Operation wird das Kapillarrohr von dem Papier abgehoben und die klare Lösung zur weiteren Prüfung auf einen Objektträger oder die Tüpfelplatte geblasen.

Reagenzgläser

Zur Ausführung von Reaktionen im HM-Maßstab werden Reagenzgläser von etwa 8–10 mm $\varnothing$ und 80–100 mm Länge aus Jenaer Glas verwendet. Engere und kürzere Formen können nicht empfohlen werden. Zur Aufstellung dieser Gläser dienen ein rechteckiger Holzblock oder die üblichen Reagenzglasgestelle mit entsprechenden Bohrungen.

Bunsenbrenner

Zum Erhitzen verwendet man im Labor den von *Robert Bunsen* entwickelten Gasbrenner. In seinem unteren Teil befindet sich eine Düse, aus der das Gas ausströmt, und eine

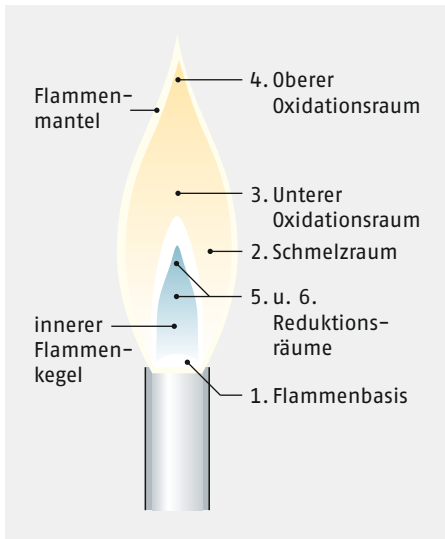


Abb. 12.3 Schema der Flamme eines Bunsenbrenners

Vorrichtung, um Luft in verschiedenen Mengen in das Brennerrohr einzulassen. Ist die Luftzufuhr vollständig abgedrosselt, so verbrennen die im Leuchtgas befindlichen brennbaren Gase (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) mit **leuchtender Flamme**. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe geht zunächst bei ungenügender Luftzufuhr in Kohlenstoff und Wasser über, die kleinen, festen Kohlenstoffpartikelchen (Ruß) glühen auf und bringen damit die Flamme zum Leuchten. Lässt man Luft von unten Zutreten, so verbrennen die Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser. Man erhält eine **nicht leuchtende Flamme**. In dieser sind zwei Zonen zu erkennen (Abb. 12.3), ein innerer Flammenkegel, in dem keine Verbrennung stattfindet und der verhältnismäßig kalt ist, und der Flammenmantel. Man unterscheidet noch folgende Reaktionsräume:

- **Flammenbasis:** Diese (1.) ist verhältnismäßig kalt.
- **Schmelzraum:** Er befindet sich etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe (2.) und ist von der inneren und äußeren Begrenzung des Flammenmantels gleich weit entfernt; hier herrscht die höchste Temperatur.
- **Oxidationsräume:** Zwischen unterem (3.) und oberem Oxidationsraum (4.) ist Luftüberschuss vorhanden. Hier herrschen oxidierende Bedingungen. Für kleinere Proben wie Phosphorsalzperlen und dergleichen verwendet man am besten den Raum 3.
- **Reduktionsräume:** Von den Reduktionsräumen (5. und 6.) ist die Temperatur im oberen Reduktionsraum (6.) am höchsten und die Reduktionswirkung daher am stärksten. Eine noch bessere Reduktion erreicht man in der Spitze einer kleinen, etwa 2–3 cm hohen leuchtenden Flamme. Damit die Substanz beim Abkühlen nicht wieder oxidiert wird, hält man sie einige Zeit in das Innere des Brennerrohres.

Ist die Luftzufuhr im Verhältnis zur Gaszufuhr zu groß, so „schlägt der Brenner durch“, d. h., das Gas brennt im Inneren des Brennerrohres an der Gasaustrittsdüse. Man muss dann die Gaszufuhr völlig abstellen, die Lufteintrittsöffnung verkleinern und nach Öffnen des Gashahnes erneut entzünden. Ein zurückgeschlagener Brenner riecht nach kurzer Zeit, er wird heiß und der Gummischlauch fängt an zu schmoren oder zu brennen. Soll

bis	-20 °C	Eis-Kochsalz (3 : 1)
bis	-30 °C	Eis-MgCl ₂ (3 : 2)
bis	-40 °C	Eis-CaCl ₂ (2 : 3)
bis	-78 °C	Aceton-Trockeneis (CO ₂)
bis	-196 °C	Flüssiger Stickstoff

▣ **Tab. 12.1** Auswahl gebräuchlicher Kältemischungen

daher eine Gasflamme unbeaufsichtigt brennen, so muss unbedingt durch Drosselung der Luftzufuhr ein Zurückschlagen verhindert werden.

Für hohe Temperaturen wird ein **Geläsebrenner** benutzt, bei dem die Luft in komprimierter Form (Stahlflaschen bzw. Kompressor) zugeführt wird. Noch höhere Temperaturen erreicht man, wenn man Luft durch Sauerstoff aus einer Stahlflasche ersetzt.

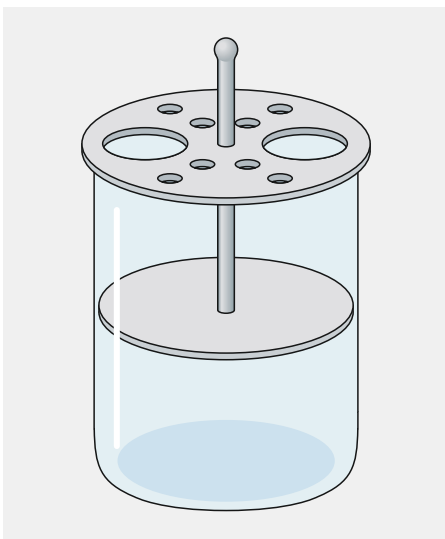
Kryostate und Kältemischungen

Zum **Kühlen** unter den Gefrierpunkt dienen Kältemischungen, von denen eine Auswahl der gebräuchlichsten in ▣ Tab. 12.1 nachstehend beschrieben ist. Wesentlich ist eine Zerkleinerung des Eises auf Erbsengröße und eine gute Durchmischung.

Speziell für Bereiche bis -60 °C finden **Kryostate** Anwendung, die mit entsprechend tief schmelzenden Kältemitteln (z. B. Methanol) gefüllt werden.

Wasserbad

Da beim Erhitzen kleiner Flüssigkeitsmengen die Gefahr der Überhitzung und des Siedeverzuges besonders groß ist, müssen Lösungen bei der HM-Analyse nach Möglichkeit im Wasserbad erwärmt werden. Als solches kann ein Becherglas mit Einsatz benutzt werden, wie er in ◉ Abb. 12.4 dargestellt ist. Der Einsatz kann aus wasserbeständigem Metall (z. B.



◉ **Abb. 12.4** Einsatz für ein Wasserbad

Messing) oder aus Polypropylen angefertigt werden. Der Einsatz soll mehrere Bohrungen für Reagenzgläser sowie wenigstens zwei Bohrungen für Bechergläser besitzen.

Gasprüfapparate

Zum Nachweis von Gasen dient eine im Prinzip von *Scholander* entwickelte Gasprüfapparatur (Abb. 12.5). Die zu prüfende feste Substanz oder Lösung wird in das Generatorrohr *G* gefüllt, nachdem vorher das Einleitungsrohr *E* abgenommen worden ist. Dann wird eine zur Gasentwicklung aus der Substanz geeignete Reagenzlösung (z. B. verd. H_2SO_4 zur Zersetzung von Carbonaten) in das Einleitungsrohr *E* gesaugt, der Schliffhahn *S* geschlossen und *E* mit etwas Filterpapier außen trockengewischt. Nun wird *E* durch einen gut sitzenden Verschluss aus Gummischlauch fest auf *G* gesetzt. Die eingesaugte Reagenzlösung wird nach Öffnen des Schliffhahnes durch ein inertes Trägergas in das Generatorrohr gedrückt und dadurch mit der zu prüfenden Substanz in Kontakt gebracht. Die in *G* freigesetzten Gase werden unter weiterem Durchleiten von Trägergas über das Ableitungsrohr *A* in die Vorlage *V* geleitet und dort von einer geeigneten Reagenzlösung (z. B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung zum Nachweis von CO_2) absorbiert. Diese Reagenzlösung darf nicht höher als etwa 2 cm in der Vorlage stehen. Das Ableitungsrohr *A* soll möglichst tief in die Lösung eintauchen, ohne jedoch den Boden von *V* zu berühren. Um ein langsames und gleichmäßiges Durchperlen der Gase durch die Vorlage zu gewährleisten, wird das Ende von *A* zu einer Spitze ausgezogen, die eine Öffnung von etwa 0,5 mm $\varnothing$ haben soll. Zur Regulierung des Gasstroms dient die oberhalb von *S* angebrachte Öffnung *O*. Man lässt zunächst bei geschlossenem Hahn *S* das Trägergas aus *O* austreten, um die Zuleitung von Luft zu befreien (wichtig beim Nachweis von CO_2 !). Dann öffnet man *S* unter gleichzeitigem Schließen von *O* durch den Daumen der rechten Hand und reguliert den Gasstrom durch Daumendruck so, dass in der Vorlage *V* nicht mehr als 2–3 Gasbläschen pro Sekunde austreten. Das untere Ende des Einleitungsrohres *E* muss in die in *G* befindliche Lösung eintauchen.

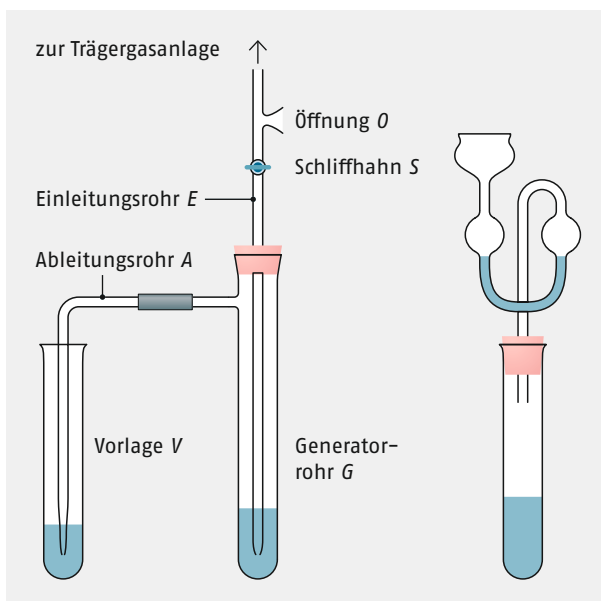


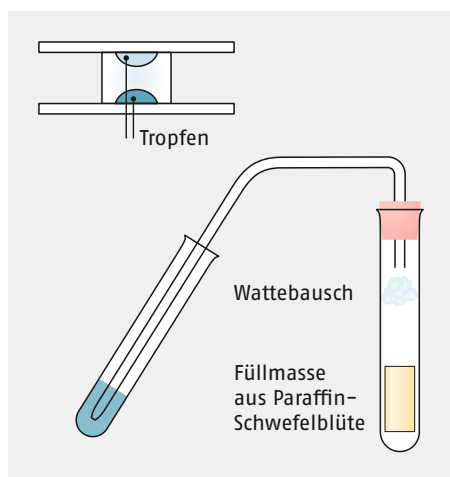
Abb. 12.5 Gasprüfapparat;
Reagenzglas mit Gärröhrchen

Zur leichteren Reinigung empfiehlt es sich, A durch ein Stück Gummischlauch mit G zu verbinden. Anstelle des Schliffhahnes S kann als Behelf auch ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn verwendet werden. Die Wahl des Trägergases hängt von der Art des Nachweises ab. Sofern Pressluft vorhanden ist, kann stets auf diese zurückgegriffen werden. Zur Prüfung auf CO_2 müssen allerdings 2 Gaswaschflaschen mit 33%iger Kalilauge zur Absorption des CO_2 in der Pressluft vorgeschaltet werden. Auch Stickstoff aus einer Druckgasflasche mit Reduzierventil kann verwendet werden, da Stickstoff keinen der üblichen Nachweise stört.

Wesentlich einfacher in der Handhabung und für die meisten Fälle ausreichend ist das ebenfalls in  Abb. 12.5 wiedergegebene Reagenzglas mit Gärröhrchen. Hier wird die Substanz in einem HM-Reagenzglas mit einem geeigneten Reagenz zersetzt und die sich bildenden Gase in dem aufgesetzten Gärröhrchen aufgefangen, das mit einer geeigneten Absorptionslösung gefüllt ist. Zum vollständigen Austreiben der Gase wird das Reagenzglas vorsichtig erwärmt.

Mikrogaskammer

Zum Nachweis von Gasen oder schwerer flüchtigen Dämpfen (CrO_2Cl_2), die bei einer Umsetzung entstehen, ist die in der  Abb. 12.6, oben skizzierte Mikrogaskammer besonders geeignet. Sie besteht aus zwei Objektträgern und einem 10 mm hohen Ring, der aus einem Glasrohr von etwa 15 mm $\varnothing$ geschnitten wird. Der Ring ist an beiden Enden plangeschliffen. Bei der Anwendung wird ein Probetropfen auf den unteren Objektträger aufgetropft und der Glasring so aufgesetzt, dass der Tropfen von ihm umschlossen wird. Dann wird die zur Gasentwicklung erforderliche Menge Reagenzlösung zugesetzt und der Glasring mit dem zweiten Objektträger abgedeckt. Am zweiten Objektträger hängt ein Tropfen einer zum Nachweis des gesuchten Gases geeigneten Reagenzlösung. Nun wird der untere Objektträger vorsichtig erwärmt (Luftbad). Die sich entwickelnden Gase werden von dem Tropfen am Deckglas absorbiert und können dort durch weitere Reaktionen nachgewiesen werden.



 **Abb. 12.6** Mikrogaskammer; H_2S -Entwicklungsapparatur nach Seel

lässt es sich umkristallisieren, wodurch eine Abscheidung von eventuell mitgerissenem Bis(dimethylglyoximato)platin möglich ist. In verd. Säuren ist es ebenfalls schwer löslich, jedoch löslich in Ammoniak und verd. Alkalihydroxiden. Aus diesen Lösungen wird das Bis(dimethylglyoximato)palladium durch Säuren unzersetzt wieder ausgefällt.

[265] Nachweis von Pd(II) neben Au(III) und Pt(IV)

Pd(II) wird auf Papier mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ als weißes $\text{Pd}(\text{CN})_2$ gefällt, während Au(III) und Pt(IV) wasserlösliche Cyanidokomplexe bilden. Nach dem Waschen mit Wasser reduziert man das verbliebene $\text{Pd}(\text{CN})_2$ mit SnCl_2 zum elementaren Pd.

1 Tropfen gesättigte $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung wird auf Filterpapier mit 1 Tropfen Probelösung und wieder mit 1 Tropfen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung versetzt. Nach Auswaschen mit einigen Tropfen Wasser tüpfelt man mit 1 Tropfen SnCl_2 -Lösung. Bei Anwesenheit von Pd entsteht ein gelber bis orangefarbener Fleck.

Reagenz: Gesättigte $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung

EG: 0,04 µg Pd (in 0,002 mL); **pD:** 4,7

14.3 Schwefelwasserstoff-Gruppe

Zu der Schwefelwasserstoff-Gruppe gehören die in ■ Tab. 14.2 aufgeführten Metalle und Halbmetalle, die in saurer Lösung mit H_2S entweder schwer lösliche Sulfide bilden, zu den Elementen reduziert werden oder als Iodide ausfallen (Tl-Iodid).

Ferner werden unter den genannten Bedingungen auch die Elemente Pd, Pt und Au als Sulfide gefällt. Da sie jedoch den üblichen Trennungsgang erschweren, ist es zweckmäßig, diese Elemente in einer sogenannten Reduktionsgruppe vorher abzuscheiden. In diesem Fall kommen auch Se und Te in diese Gruppe. Tl wird zu Beginn des Trennungsganges zu Tl(III) oxidiert und in der Schwefelwasserstoff-Gruppe als Iodid abgeschieden.

Mo wird wegen seiner Ähnlichkeit mit Wolfram und seiner oft unvollständigen Fällung mit H_2S in saurer Lösung auf ► S. 456 besprochen, Se und Te wurden schon auf ► S. 258 bzw. ► S. 261 behandelt.

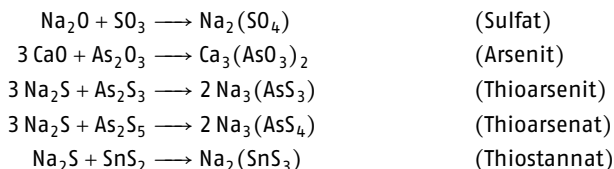
Die Sulfide As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2 , MoS_3 , GeS_2 sowie Se und Te lösen sich in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, während die übrigen Sulfide und TlI im Rückstand verbleiben. Hierdurch ist eine Aufspaltung der Schwefelwasserstoff-Gruppe in zwei Untergruppen, die sogenannte Cu-Gruppe und die As-Sn-Gruppe, gegeben.

Die Sulfide des As, Sb, Sn und Mo bilden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lösliche Thiosalze. Hier kommt die Ähnlichkeit des Schwefels mit dem in der gleichen Gruppe des PSE stehenden Sauerstoff zum Ausdruck. Analog der Bildung von Salzen aus „basischen“ und „sauren“ Oxiden

3. Hauptgruppe: Tl,	
4. Hauptgruppe: Ge, Sn, Pb,	1. Nebengruppe: Cu,
5. Hauptgruppe: As, Sb, Bi,	2. Nebengruppe: Cd, Hg,
6. Hauptgruppe: Se, Te,	6. Nebengruppe: Mo.

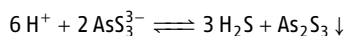
■ **Tab. 14.2** Überblick H_2S -Gruppe

vereinigen sich zwei Sulfide zu einem Salz, das im Gegensatz zu dem Oxosalz als Thiosalz bezeichnet wird:



Auch V und W bilden in ammoniakalischer Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lösliche Thiosalze, sie gehören aber nicht in die Schwefelwasserstoff-Gruppe, da ihre Sulfide nicht mit H_2S aus saurer Lösung gefällt werden. HgS , das in saurer Lösung gefällt wird, löst sich nicht in Ammoniumsulfid, wohl aber in Alkalisulfid (► S. 336).

Die freien Thiosäuren, also etwas H_3AsS_3 oder H_2SnS_3 , sind unbeständig und zerfallen in H_2S und Sulfid:



Da hierbei das Löslichkeitsprodukt der Sulfide weit überschritten wird, geht die Reaktion in wässriger Lösung stets quantitativ vor sich.

Die Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel zeigt sich auch in gemischten Thio-oxosalzen, z. B. Natriummonothiotrioxoarsenat $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ oder Natriumdithiodioxoarsenat $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$.

Im systematischen Gang der Analyse werden die Sulfide der Schwefelwasserstoff-Gruppenelemente mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ digeriert (► S. 525). Dabei bleiben die Sulfide der Kupfer-Gruppe als HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS und CdS , sowie, in Gegenwart des selteneren Elementes Thallium, $\text{TlI} \cdot \text{I}_2$, im Rückstand.

14.3.1 Quecksilber

Quecksilber

Hg, Z: 80, RAM: 200,59, $5d^{10}6s^2$

Häufigkeit: $4 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%; Smp.: $-38,84^\circ\text{C}$; Sdp.: $356,73^\circ\text{C}$; D_{25} : $13,5336 \text{ g/cm}^3$; Oxidationsstufen: +I, +II; Ionenradius r_{Hg^+} : 127 pm, $r_{\text{Hg}^{2+}}$: 110 pm

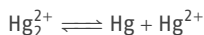
Standardpotenziale: $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$; $E^0 = 0,7973 \text{ V}$ / $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$; $E^0 = 0,851 \text{ V}$

Vorkommen: Das wichtigste Quecksilbermineral ist der Zinnober HgS .

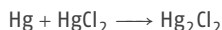
Darstellung: Die zinnoberhaltigen Erze werden im Luftstrom erhitzt, der entweichende Quecksilberdampf wird in Kammern kondensiert. Reines Quecksilber wird dann durch Vakuumdestillation sowie Oxidation von Verunreinigungen mit verd. HNO_3 erhalten.

Bedeutung: Metallisches Quecksilber findet Verwendung in physikalischen Apparaten (Thermometern, Barometern, Quecksilberdampfpumpen und -lampen) und Geräten der Elektrochemie (Polarographie, Kalomelelektrode). Quecksilber wird in großer Menge bei der Chloralkali-Elektrolyse (Amalgamverfahren) benötigt, die allerdings zukünftig durch das Membranverfahren ersetzt wird. HgO ist ein Depolarisator in Quecksilberbatterien, jedoch enthalten auch andere Trockenbatterien bis zu 1 % Hg. Silberamalgam dient als Zahnfüllung. Die Bedeutung von Quecksilber geht jedoch wegen seiner Toxizität stark zurück.

Chemische Eigenschaften: In der 2. Nebengruppe des PSE folgt auf die Elemente Zink und Cadmium das Quecksilber. Im Gegensatz zu den allgemeinen Regeln für die Nebengruppen (► Kap. 7.3) nimmt die Tendenz zur Bildung niedriger Oxidationsstufen mit steigender Ordnungszahl zu. Während Zn und Cd nur in der Oxidationsstufe +II auftreten, bildet Hg auch Verbindungen mit der Oxidationsstufe +I. In der Reihe Zn–Cd–Hg nimmt die Löslichkeit der Sulfide ab, was sich durch ihre Fällbarkeit in sauren Lösungen mit fallendem pH-Wert bemerkbar macht. Jedoch ist der Eigenschaftssprung zwischen Cd und Hg wesentlich größer als der zwischen den ersten beiden Elementen. So hat auch Hg eine wesentlich höhere Elektrodenaffinität. Es hat im Gegensatz zu Zn und Cd in der Spannungsreihe (► S. 104) ein positives Normalpotenzial und unterscheidet sich weiterhin durch die große Flüchtigkeit sowohl des unter Normalbedingungen flüssigen Metalls als auch seiner Verbindungen von den anderen Elementen dieser Gruppe. Quecksilber in der Oxidationsstufe +I kommt nur in Verbindungen mit einer Hg–Hg-Bindung vor, wie z. B. Hg_2Cl_2 . In wässriger Lösung liegt das Ion Hg_2^{2+} vor. Dieses disproportioniert leicht:

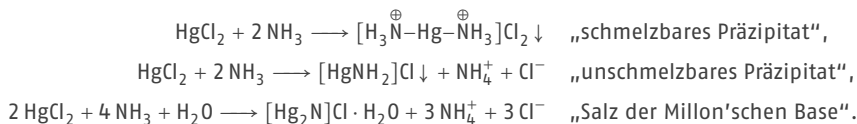


Die Lage eines solchen Redoxgleichgewichtes wird von der Konzentration der dabei beteiligten Ionen beeinflusst. Lässt man die Hg^{2+} -Konzentration gegenüber der von Hg_2^{2+} klein werden, so tritt Disproportionierung ein (► Nachweis [268] bis ► Nachweis [273]). Ist dagegen die Hg^{2+} -Konzentration größer, so wird der umgekehrte Vorgang beobachtet, z. B.:



Die meisten Hg(I)-Salze sind schwer löslich, Ausnahmen bilden das Nitrat, Chlorat und Perchlorat. Die Lösungen reagieren infolge ihrer Hydrolyse sauer. Die Neigung zur Komplexbildung ist gering.

Dagegen sind viele Hg(II)-Salze leicht löslich. Einige wie Hg(II)-nitrat und Hg(II)-perchlorat, sind stark dissoziiert. Beim starken Verdünnen bilden sich durch Hydrolyse oft schwer lösliche basische Salze. Die Halogenide und Pseudohalogenide (HgCl_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$) sind zwar löslich, aber nur wenig dissoziiert (eine Erscheinung, die im wesentlich geringeren Maß auch Zink und Cadmium zeigen). Die Folge davon ist, dass manche Reaktionen anomal verlaufen. Hg(II)-Salze können in wässriger Lösung mit NH_3 Verbindungen folgender Art bilden (► Nachweis [269]):



Das „unschmelzbare Präzipitat“ besteht aus langen gewinkelten $-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2-\text{Hg}-$ Ketten. Die „Millon'sche Base“ besitzt ein Raumgitter.

Hg(II) neigt stark zur Bildung von Komplexen mit hohem kovalentem Bindungsanteil.

Toxizität: Elementares Hg (MAK-Wert $0,1 \text{ mg/m}^3$) und seine Verbindungen sind sehr giftig (letale Dosis $0,2\text{--}1 \text{ g HgCl}_2$). Verhältnismäßig ungiftig sind schwer lösliche Verbindungen wie Hg_2Cl_2 und HgS .

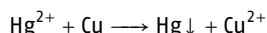
[266] Vorproben

Weder Flammenfärbung, Perlreaktion noch Lötrohrprobe sind als Vorprobe geeignet. Wegen der Flüchtigkeit aller Quecksilberverbindungen dient das **Erhitzen im Glühröhrchen** als Vorprobe. Dazu wärmt man in einem einseitig geschlossenen, trockenen Glasröhrchen von etwa 5 mm Innendurchmesser und 50 mm Länge einige mg der Substanz langsam in der Bunsenflamme unter dem Abzug. Dabei entsteht ein Sublimat, das bei Chlorid weiß, bei Sulfid schwarz oder rot und bei Iodid gelb (nach Reiben mit einem Glasstab rot) ist; Sauerstoffverbindungen zeigen eine graue Farbe. Verreibt man vorher die Substanz mit Soda, so liefern alle Quecksilberverbindungen einen grauen Metallspiegel.

In einem Anfängerpraktikum sollte auf Experimente mit Quecksilber und seinen Verbindungen verzichtet werden. **Auf jeden Fall muss man sich vor Beginn der Experimente mit Quecksilberverbindungen über die ordnungsgemäßen Entsorgungsmöglichkeiten für Quecksilberabfälle informieren!**

Gemeinsame Nachweise für Hg(I) und Hg(II)**[267] Nachweis als Amalgam mit unedleren Metallen**

Dieser empfindliche und selektive Hg-Nachweis eignet sich auch als Vorprobe aus der Analysensubstanz.



5–10 mg Substanz werden mit 3 Tropfen 5 mol/L HCl und 1 Tropfen 5 mol/L NaClO₃ im Wasserbad erhitzt. Wenn nichts mehr in Lösung geht, wird mit H₂O auf 0,5 mL verdünnt und das überschüssige Cl₂ in der Wärme mit einem Luftstrom aus der Lösung vertrieben. In 1 Tropfen dieser Lösung oder in 1 Tropfen der im Trennungsgang auf Hg²⁺ zu prüfenden HCl-sauren Lösung wird auf einem Objektträger ein kleines Stückchen blanker Cu-Draht gebracht und der Tropfen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen H₂O befeuchtet und der Cu-Draht, an dem sich Hg, Ag u. a. edlere Metalle abgeschieden haben, vorsichtig, ohne zu reiben, zwischen Filterpapier getrocknet. Das abgeschiedene Hg wird in einer flachen Mikrogaskammer oder zwischen zwei kleinen Uhrgläsern über kleiner Flamme vom Cu-Draht abdestilliert. Am oberen Objektträger oder Uhrglas scheiden sich kleine Hg-Tröpfchen ab, die mit einer Lupe oder unter dem Mikroskop bei geringer Vergrößerung leicht zu erkennen sind.

EG: ca. 0,5 µg Hg²⁺

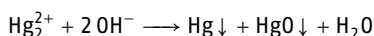
Aus Lösungen, die nur Quecksilber als edleres Metallion enthalten, kann Hg an einem Kupferblech als grauer Beschlag abgeschieden werden (Amalgambildung), der beim Polieren mit einem Filterpapier silberglänzend wird.

Reaktionen und Nachweise für Hg(I)

Für die nachfolgenden Reaktionen verwendet man eine Hg₂(NO₃)₂-Lösung.

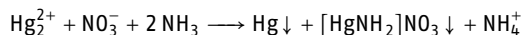
[268] NaOH

Schwarzer Niederschlag eines Gemisches von Hg + HgO, der schwer löslich im Überschuss des Fällungsmittels, aber löslich in HNO₃ ist.

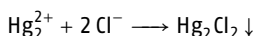


[269] Ammoniak

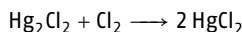
Schwarzer Niederschlag eines Gemisches von Quecksilber, das in fein verteiltem Zustand schwarz aussieht, und weißem Quecksilber(II)-amidonitrat:

**[270] HCl, lösliche Chloride**

Weißer Niederschlag von Hg_2Cl_2 :



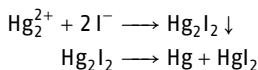
Schwer löslich in verdünnten Säuren, löslich in Königswasser, da Oxidation eintritt:



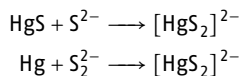
Hg_2Cl_2 führt den Namen „Kalomel“ (schönes Schwarz), weil es sich beim Übergießen mit Ammoniak tiefschwarz färbt. Dabei bildet sich ein Gemisch von fein verteiltem Quecksilber (schwarz) und Quecksilber(II)-amidochlorid, $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ (unschmelzbares Präzipitat). Wichtige Reaktion zum Erkennen von Hg_2^{2+} .

[271] KI

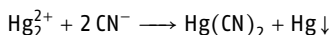
Zunächst bildet sich ein grünlich gelber Niederschlag von Hg_2I_2 , der beim Erwärmen leicht zerfällt und dabei schwarz wird. Im Überschuss von KI löst sich HgI_2 auf (► Nachweis [277]). Hg_2I_2 disproportioniert mit einem Überschuss von KI in $[\text{HgI}_4]^{2-}$ und Hg:

**[272] H_2S**

In saurer Lösung entsteht ein schwarzer Niederschlag von HgS und Hg, der in HCl schwer löslich ist, sich jedoch in Königswasser sowie teilweise in halbkonz. HNO_3 löst. In Königswasser wird der gesamte Niederschlag oxidiert und aufgelöst, in halbkonz. HNO_3 nur Quecksilber. In Ammoniumsulfid und -polysulfid ist der Niederschlag schwer löslich, konz. Alkalisulfidlösung löst dagegen HgS heraus, Alkalipolysulfid auch Hg:

**[273] KCN**

Disproportionierung zu löslichem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und Hg. Letzteres fällt aus:

**[274] K_2CrO_4**

In der Hitze entsteht rotes Hg_2CrO_4 .

Reaktionen und Nachweise für Hg(II)

Für die nachstehenden Reaktionen verwendet man eine HgCl_2 - oder $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

[275] NaOH

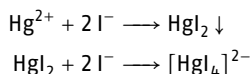
Gelber Niederschlag von HgO , der schwer löslich im Überschuss, jedoch löslich in Säuren ist.

[276] Ammoniak

Weißer Niederschlag der entsprechenden Quecksilber(II)-amidoverbindung, $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$. In Gegenwart von viel NH_4Cl entsteht ein Komplex, z. B. $[\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, der ebenfalls schwer löslich ist und schmelzbares Präzipitat genannt wird. Zersetzt man HgI_2 , bzw., da dieses schwer löslich ist, das Komplexsalz $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ mit Ammoniak, so bildet sich ein roter Niederschlag von $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}$. Verwendung von „Neßlers Reagenz“ für den Ammoniaknachweis im Trinkwasser (► Nachweis [627]).

[277] KI

Roter Niederschlag von HgI_2 , der sich im Überschuss von KI löst. Aus solchen Lösungen fällt mit NaOH kein HgO aus:



[278] H_2S

HgS kommt in zwei Modifikationen vor, der metastabilen schwarzen und der stabilen roten. Nach der Ostwald-Volmer-Stufenregel wird bei derartigen Systemen der energieärmere Zustand mit höherer Dichte nicht direkt, sondern stufenweise erreicht.

Bei H_2S -Einleitung fällt schwarzer Niederschlag von HgS aus, der schwer löslich in HCl und halbkonzentrierter HNO_3 ist, sich jedoch in Königswasser löst. Häufig entsteht zunächst ein weißer Niederschlag, der aus Mischsalzen besteht, so beim Arbeiten mit Chlorid: $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$. Auch dieses ist sowohl in HCl als auch in halbkonzentrierter HNO_3 schwer löslich. Ebenso kann sich ein Mischsalz bilden, wenn man HgS mit HNO_3 behandelt.

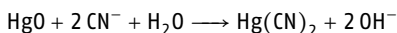
HgS ist nicht in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung, aber in konzentrierter Alkalisulfidlösung unter Bildung eines Thiosalzes löslich (► Nachweis [272]). Beim Einleiten von H_2S in dessen Lösung fällt infolge der Herabsetzung der S^{2-} -Konzentration – es bilden sich HS^- -Ionen – HgS wieder aus, wobei sich die rote Modifikation anstelle der sonst beim analytischen Arbeiten entstehenden schwarzen bilden kann.

[279] Wenig dissoziierte Hg^{2+} -Salze

Die geringe Dissoziation mancher $\text{Hg}(\text{II})$ -Salze erkennt man an folgenden Versuchen:

a) Festes HgCl_2 (Sublimat) und konz. H_2SO_4 : Es entweicht kein HCl . Bei stärkerem Erhitzen destilliert mit H_2SO_4 zugleich HgCl_2 ab, das sich an den kälteren Teilen des Reagenzglases wieder absetzt (zugleich Zeichen für die leichte Flüchtigkeit!).

b) Frisch bereitetes HgO und KCN-Lösung: HgO löst sich auf. Aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung fallen mit NaOH oder KI keine Niederschläge, weil so wenig Hg^{2+} -Ionen zugegen sind, dass das Löslichkeitsprodukt von HgO bzw. HgI_2 nicht überschritten wird (► S. 128 f.). Nur mit H_2S erfolgt aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung die Fällung von HgS .

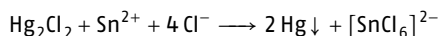
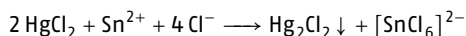


[280] K_2CrO_4

Aus neutralen Lösungen Fällung von gelbem $HgCrO_4$, das beim Erhitzen rot wird. $K_2Cr_2O_7$ gibt mit $Hg(NO_3)_2$ eine gelbbraune Fällung, reagiert dagegen nicht mit $HgCl_2$.

[281] Nachweis durch Reduktionsmittel

Zur Reduktion kann neben unedlen Metallen u. a. $SnCl_2$ in saurer Lösung benutzt werden.

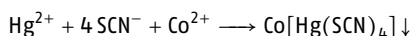


Bei tropfenweiser Zugabe tritt zunächst eine Fällung von weißem Hg_2Cl_2 auf. Hg^{2+} wird zu Hg_2^{2+} reduziert. Bei Überschuss von $SnCl_2$ Graufärbung durch Hg (weitere Reduktion).

Eventuell vorhandenes Hg_2Cl_2 kann durch Übergießen mit Ammoniak erkannt werden (► Nachweis [269]).

[282] Nachweis als Cobaltthiocyanatomercurat(II)

Die Bildungsweise und Eigenschaften dieses Salzes werden bei Cobalt (► Nachweis [412]) beschrieben.



Zum Nachweis von Hg^{2+} wird 1 Tropfen der Lösung auf dem Objektträger mit 1 Tropfen konz. HNO_3 vorsichtig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen 1 mol/L CH_3COOH und danach mit einem kleinen Tropfen Reagenzlösung versetzt. Bei sehr geringen Hg -Mengen wird die Reagenzlösung direkt auf den getrockneten Rückstand gegeben. Die Bildung blauer, keilförmiger Kristalle von $Co[Hg(SCN)_4]$ zeigt Hg an. Betrachtung unter dem Mikroskop (◉ Abb. 14.20).

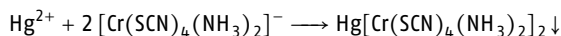
Störungen: Größere Mengen Pb^{2+} und Ag^+ müssen vorher durch Fällung als Chloride entfernt werden.

Reagenz: 3,3 g NH_4SCN und 3 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ in 5 mL Wasser

EG: 0,04 μg Hg ; **pD:** 5,7

[283] Nachweis als $Hg(II)$ -Reineckat

Hg^{2+} bildet in HCl -saurer Lösung mit $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ (Reinecke-Salz) einen schwer löslichen rosaroten Niederschlag.



Zum Nachweis von Hg wird die HCl -saure, mit HNO_3 oxidierte Lösung von evtl. gefälltem $PbCl_2$ dekantiert, auf ca. 70 °C erhitzt und mit kalter, frisch bereiteter Reinecke-Salzlösung versetzt. Ein rosaroter Niederschlag zeigt Hg an.

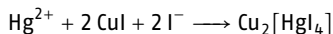
Störungen: Au , Ag , Tl und $Cu(I)$ stören. Viel Pb^{2+} kann in der Kälte gleichfalls einen Niederschlag bilden, der sich jedoch beim Erwärmen auflöst.

Reagenz: 2%ige Reinecke-Salz-Lösung

EG: 0,5 μg Hg ; **pD:** 5,8

[284] Nachweis als $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$

Hg^{2+} reagiert in saurer Lösung mit CuI in Gegenwart von KI unter Bildung von rotem $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$.



1 Tropfen $\text{KI-Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung wird auf eine Tüpfelplatte oder ein Filterpapier aufgetragen, mit 1 Tropfen CuSO_4 -Lösung versetzt und anschließend mit 1 Tropfen Probelösung getüpfelt, die 1 mol/L HCl oder HNO_3 enthalten soll. In Abhängigkeit von der Hg^{2+} -Konzentration tritt eine rote bis orangefarbene Farbe auf.

Eine Blindprobe ist stets durchzuführen, da sich CuI in feuchtem Zustand nach kurzer Zeit rötlich braun färbt.

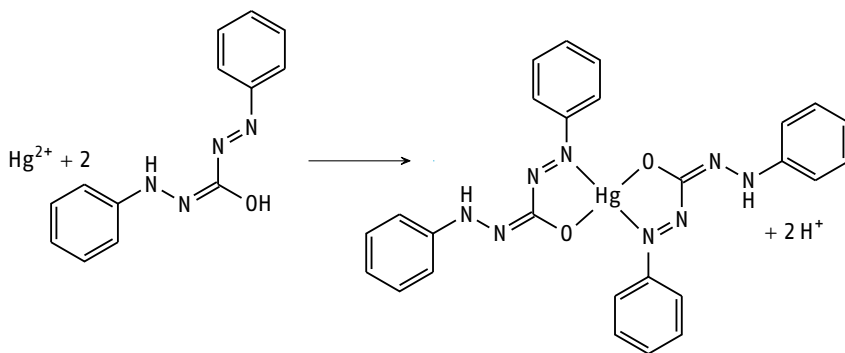
Störungen: Innerhalb der Reduktions- und Schwefelwasserstoff-Gruppe stören nur Pd(II) , das schwarzes PdI_2 bildet, sowie Oxidationsmittel (Au^{3+} , Pt^{2+} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} usw.). Pd wird durch Fällung mit Diacetyldioxim aus saurer Lösung, Au durch Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ entfernt. Pt wird durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ maskiert (Bildung von $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_3]^{2-}$). MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} werden mit NaF (Bildung von $[\text{MoO}_3\text{F}_2]^{2-}$ bzw. $[\text{WO}_3\text{F}_2]^{2-}$) maskiert. Hg_2^{2+} und Ag^+ werden mit HCl gefällt und abfiltriert.

Reagenz: Kaliumiodid-Natriumsulfitlösung: 5 g KI und 20 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 100 mL Wasser; Kupfersulfatlösung: 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 100 mL Wasser gelöst.

EG: 0,003 $\mu\text{g Hg}^{2+}$; **pD:** 7

[285] Hg(II) -Nachweis als Diphenylcarbazon-Chelat

Hg^{2+} bildet mit Diphenylcarbazid bzw. dessen Oxidationsprodukt Diphenylcarbazon in neutraler bis schwach saurer Lösung eine rotviolette Komplexverbindung (► S. 147).



Der Niederschlag der Schwefelwasserstoff-Gruppe wird mit halbkonzentrierter HNO_3 aufgekocht, der HgS -Rückstand gut gewaschen und in möglichst wenig Königswasser gelöst. Die Lösung wird mit HNO_3 im Überschuss bis fast zur Trockne vorsichtig eingedampft, mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak annähernd neutralisiert. 1–2 Tropfen der neutralen Lösung werden auf Filterpapier getüpfelt, das vorher mit einigen Tropfen Reagenzlösung getränkt wurde. In Gegenwart von Hg(II) entsteht ein rotvioletter Fleck, dessen Farbe sich beim Räuchern mit NH_3 vertieft. Die Färbung verblasst im Allgemeinen nach kurzer Zeit.

Liegt Hg_2^{2+} vor, so wird der Niederschlag der Salzsäure-Gruppe nach Auswaschen von PbCl_2 mit heißem Wasser und von AgCl mit Ammoniak in Königswasser gelöst. Dann verfährt man wie oben, sofern bei sehr kleinen Hg -Mengen die Kalomelreaktion nicht eindeutig verläuft.

Störungen: Cd(II), CrO_4^{2-} und andere Oxidationsmittel sowie größere Mengen Cu(II) stören.

Reagenz: Gesättigte Lösung von Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon in Alkohol

EG: $1\text{ }\mu\text{g Hg}$; **pD:** 4,7

14.3.2 Blei

Blei

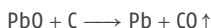
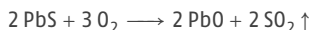
Pb, Z: 82, RAM: 207,2, $6s^2 6p^2$

Häufigkeit: $1,8 \cdot 10^{-3}$ Gew.-%; Smp.: $327,5\text{ }^\circ\text{C}$; Sdp.: $1749\text{ }^\circ\text{C}$; D_{25} : $11,3\text{ g/cm}^3$; Oxidationsstufen: +II, +IV; Ionenradius $r_{\text{Pb}^{2+}}$: 120 pm

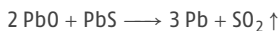
Standardpotenzial: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$; $E^0 = -0,126\text{ V}$

Vorkommen: Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz PbS. Zu erwähnen sind noch Weißbleierz PbCO_3 , Anglesit PbSO_4 und Pyromorphit $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$.

Darstellung: Die Bleigewinnung erfolgt noch überwiegend durch Röstreduktionsarbeit, dabei wird das Sulfid völlig abgeröstet (Verblaserröstung) und entstandenes Oxid reduziert:



Röstreaktionsarbeit würde weniger Energie verbrauchen, dabei wird das Sulfid nur teilweise abgeröstet und das entstandene Oxid mit noch vorhandenem Sulfid unter Luftabschluss erhitzt:



Bedeutung: Metallisches Blei dient zur Herstellung von Akkumulatorplatten, Kabelummantelungen, Rohren, Blechen (Auskleidung von Gefäßen), Geschossen und Flintenschrot. Bleiwände werden zum Strahlenschutz (γ -Strahlen) verwendet. Wichtig sind Legierungen, wie Letternmetall (Sn- und Sb-haltige Pb-Legierung), Weichlot und Lagermetall (Bahnmittel, Li-haltige Pb-Legierung). Von den Bleiverbindungen werden PbO_2 für Akkumulatoren, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Mennige Pb_3O_4 und Chromgelb PbCrO_4 als Pigmente, PbO zur Herstellung von Gläsern mit hohem Brechungsindex (optische Gläser, Kristallglas) und von Sikkativen (Beschleunigung der Verharzung von Ölen im Anstrich) benutzt.

Chemische Eigenschaften: Blei steht in der 4. Hauptgruppe des PSE. Obwohl Blei ein negatives Standardpotenzial hat, löst es sich nicht in HCl und H_2SO_4 . Selbst konzentrierte H_2SO_4 bis etwa 75–80 % und ebenso HF bis etwa 60 % greifen es kaum an, da sich festhaftende Überzüge bilden. Dagegen wird es von heißer hoch konzentrierter H_2SO_4 unter Komplexbildung zu $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ gelöst. Das beste Lösemittel ist HNO_3 .

In den meisten Verbindungen tritt Blei in der Oxidationsstufe +II auf. In seiner höchsten Oxidationsstufe +IV ist es nur in PbO_2 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ und einigen Komplexsalzen beständig. PbO_2 hat schwach sauren Charakter, löst sich in heißer konzentrierter KOH als $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ und bildet Plumbate(IV) wie $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Schmelzen von PbO mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ergibt das ternäre Oxid Ca_2PbO_4 , ein sogenanntes Orthoplumbat. Mennige Pb_3O_4 enthält Ketten kantenverbundener $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeder. Pb(II)-Ionen verbinden die Ketten miteinander. Pb_3O_4 kann daher als Blei(II)-polyplumbat(IV) aufgefasst werden. HNO_3 löst nur Pb(II) heraus.

Toxizität: Schon bei täglicher Zuführung von 1–2 mg Bleiverbindungen treten chronische Vergiftungen auf.

[286] Vorproben auf Pb

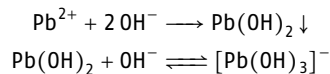
a) Flammenfärbung: Fahlblaue Flamme, die wenig charakteristisch für Pb-Verbindungen ist.

b) Lötrohrprobe: Beste Vorprobe. Alle Bleiverbindungen werden leicht reduziert. Es bildet sich ein duktils Metallkorn, außerdem ein gelber Oxidbeschlag. Mit dem Lösen des Metalls in verd. HNO_3 werden nach Neutralisation mit Soda folgende Reaktionen durchgeführt: H_2S : schwarzes PbS , H_2SO_4 : weißes PbSO_4 und K_2CrO_4 : gelbes PbCrO_4 .

Für die nachstehenden Reaktionen verwendet man eine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bzw. die entsprechend vorbereitete Analysenlösung.

[287] NaOH

Weißer Niederschlag von $\text{Pb}(\text{OH})_2$, der löslich in Säuren und starken Basen ist. Als amphoterer Hydroxid bildet es mit Letzteren Hydroxoplumbate(II). Mit H_2O_2 fällt aus diesen Lösungen PbO_2 . Auch in ammoniakalischer konz. Ammoniumacetat- und besonders Tartratlösung ist $\text{Pb}(\text{OH})_2$ löslich. Mit Tartrationen bildet $\text{Pb}(\text{II})$ dabei einen ähnlichen Chelatkomplex wie $\text{Cu}(\text{II})$.

**[288] Ammoniak**

Weißer Niederschlag von $\text{Pb}(\text{OH})_2$, schwer löslich im Überschuss. In wässrigen Lösungen vermag Pb^{2+} keine Amminkomplexe zu bilden.

[289] HCl und Chloride

Aus nicht zu verdünnter Lösung fällt weißes, kristallines PbCl_2 aus. Es ist bei 20°C zu etwa 1 % in reinem Wasser löslich, bei 100°C beträgt die Löslichkeit etwa 3 %. Man löst in einem Reagenzglas etwas PbCl_2 in siedendem Wasser, trennt das Filtrat vom Rückstand heiß durch ein Faltenfilter und lässt abkühlen. Man findet charakteristische lange, glänzend weiße Nadeln (Abb. 14.1).

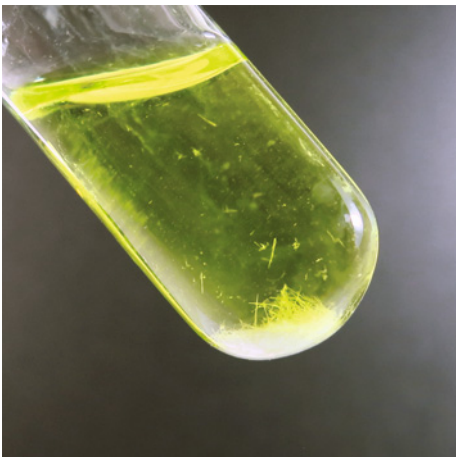
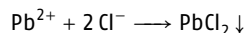


Abb. 14.1 Bleichlorid-Nadeln

[290] H_2S

Aus nicht zu stark saurer Lösung Fällung von schwarzem PbS, das löslich in starken Säuren ist (äußerst empfindliche Reaktion).

[291] H_2SO_4

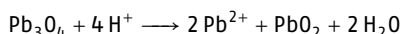
Neben H_2S dient H_2SO_4 häufig als Fällungsmittel für Pb^{2+} .

Der weiße Niederschlag von PbSO_4 ist etwas löslich in verd. HNO_3 , löslich in konz. H_2SO_4 unter Bildung des Komplexes $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Um eine quantitative Fällung zu erzielen, muss man die Lösung nach dem Versetzen mit H_2SO_4 so weit eindampfen, bis weiße Nebel entstehen. Nur dann ist man sicher, dass HCl und HNO_3 vollständig entfernt worden sind. Anschließend verdünnt man mit Wasser. (**Vorsicht! konz. H_2SO_4 und Wasser spritzen leicht!**)

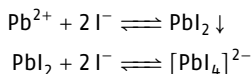
PbSO_4 wird ebenso wie $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durch ammoniakalische Tartrat- sowie konz. Ammoniumacetatlösung unter Komplexbildung gelöst. Desgleichen löst sich PbSO_4 in starker NaOH unter Bildung von Hydroxoplumbaten(II) auf.

[292] HNO_3

Man erwärmt Mennige mit verd. HNO_3 . Die Farbe schlägt von Rot nach Braun (PbO_2) um, im Zentrifugat lässt sich Pb^{2+} nachweisen.

**[293] Nachweis als PbI_2**

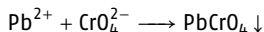
Mit KI erhält man einen gelben Niederschlag von PbI_2 (Abb. 14.2A), der im Überschuss des Fällungsmittels unter Bildung von $[\text{PbI}_4]^{2-}$ löslich ist. Der Komplex ist aber nur bei KI -Überschuss beständig.



PbI_2 ist in Wasser bei 20°C zu etwa 0,08 %, bei 100°C zu 0,5 % löslich. Aus heiß gesättigten Lösungen kristallisiert es beim Abkühlen in gelben glänzenden Blättchen aus (Abb. 14.2B).

[294] Nachweis als PbCrO_4

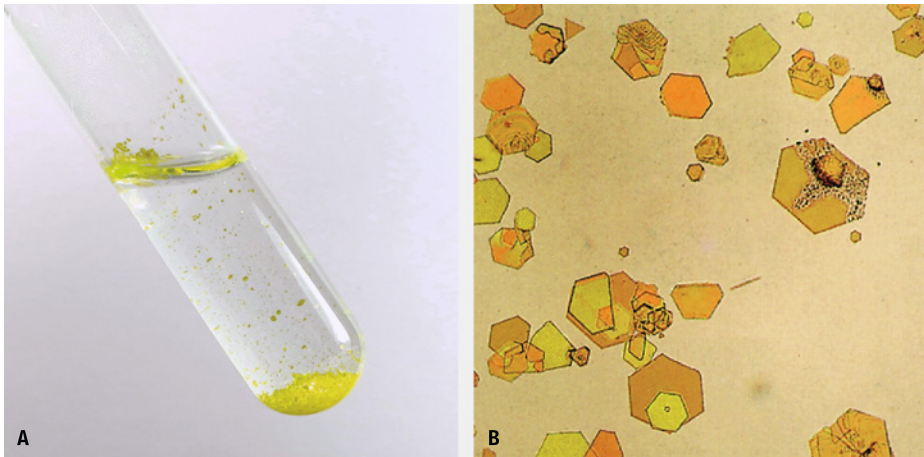
PbCrO_4 bildet einen gelben, in CH_3COOH und Ammoniak schwer löslichen, in NaOH und HNO_3 löslichen kristallinen Niederschlag (Abb. 14.3A).



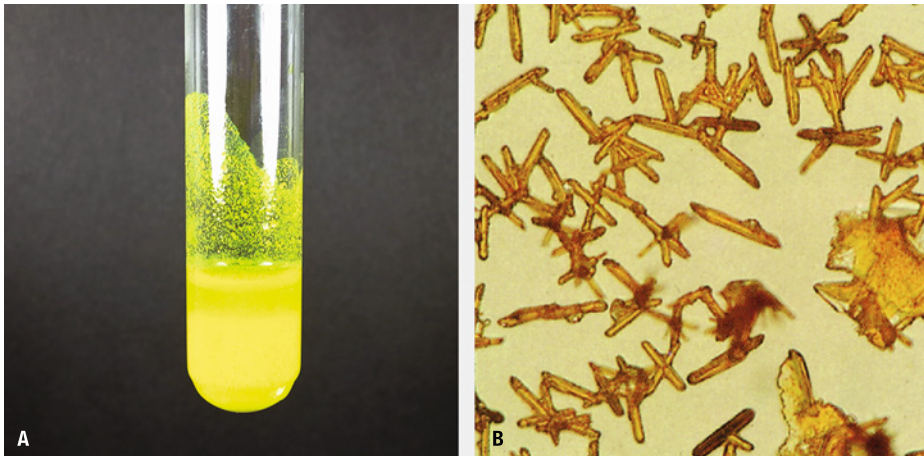
Neben Ag_2CrO_4 (Abb. 14.34) kann PbCrO_4 an seiner Kristallform – gelbe, durchsichtige Stäbchen, evtl. auch kleine monokline Kristalle (Abb. 14.3B) – unter dem Mikroskop erkannt werden. Die alkalische Probelösung wird mit 1 Tropfen 0,5 mol/L K_2CrO_4 versetzt und dann mit 5 mol/L CH_3COOH schwach angesäuert. In Gegenwart von Pb fällt gelbes PbCrO_4 aus. Zur mikroskopischen Untersuchung wird 1 Tropfen der Pb^{2+} -Lösung mit 5 mol/L HNO_3 schwach angesäuert und auf dem Objektträger erwärmt. Man bringt einen kleinen Kristall $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in die Mitte des Probeträgers und beobachtet die beim Erkalten einsetzende Kristallisation unter dem Mikroskop.

Störungen: Kationen, die mit CrO_4^{2-} -Ionen ebenfalls in saurer Lösung schwer lösliche Chromate bilden, dürfen nicht mit vorliegen.

EG: 0,24 µg Pb; **pD:** 5,3



○ **Abb. 14.2** PbI_2 : Fällung im Reagenzglas (A) und Mikrokristalle auf Objektträger (B, Vergrößerung: 1 : 100)



○ **Abb. 14.3** PbCrO_4 : Fällung im Reagenzglas (A) und Mikrokristalle auf Objektträger (B, Vergrößerung: 1 : 100)

[295] Nachweis als $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$

Zu Bildung und Eigenschaften dieses quaternären Nitrits siehe Kalium (► Nachweis [618]): 1 Tropfen der essigsäuren Lösung wird auf dem Objektträger bis fast zur Trockne eingedampft und der abgekühlte Rückstand mit 1 Tropfen Reagenzlösung versetzt. Bei Zugabe von etwas festem KNO_2 scheiden sich sofort schwarze Würfel des quaternären Nitrits ab. Falls PbSO_4 vorliegt, wird Letzteres auf dem Objektträger mit Reagenzlösung in mäßigem Überschuss durchfeuchtet und KNO_2 hinzugegeben. Das durch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ gelöste PbSO_4 reicht zur Bildung des quaternären Nitrits aus, das sich neben ungelöstem PbSO_4 unter dem Mikroskop erkennen lässt (○ Abb. 14.49).

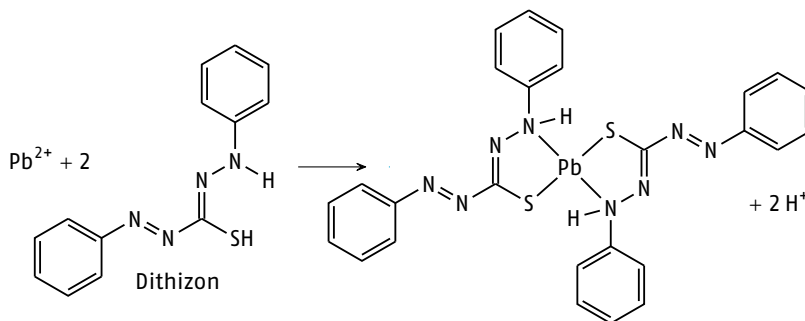
Störungen: Innerhalb der Schwefelwasserstoff-Gruppe stören lediglich Hg in 300-fachem Überschuss sowie Bi und Sn.

Reagenz: Mischlösung aus gleichen Volumina Eisessig, gesättigter $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung und 10%iger Kupferacetatlösung

EG: 0,2 $\mu\text{g Pb}$; **pD:** 4,7

[296] Nachweis als Dithizon-Chelat

Pb(II) bildet in neutraler oder alkalischer Lösung mit Dithizon (Diphenylthiocarbazon) ein rotes Komplexsalz (vgl. ► S. 147), das sich mit CH_2Cl_2 ausschütteln lässt.



In einigen Tropfen der neutralen oder schwach alkalischen Lösung wird etwas KCN und K-Na-Tartrat gelöst und diese Lösung mit 1–2 Tropfen frisch bereiteter Reagenzlösung gemischt. Ein Farbumschlag der CHCl_3 -Schicht von Grün nach Rot zeigt Pb(II) an. Unter diesen Bedingungen stören in der Salzsäure- und Schwefelwasserstoff-Gruppe nur Tl und Sn (Blindprobe!).

Störungen: Zahlreiche andere Schwermetallionen, die gleichfalls mit Dithizon farbige Komplexe bilden, können mit KCN oder K-Na-Tartrat maskiert werden.

Reagenz: Frisch bereitete Lösung von 2 mg Dithizon in 100 mL CHCl_3

EG: 0,2 $\mu\text{g Pb}$; **pD:** 6,3

14.3.3 Bismut

Bismut

Bi, Z: 83, RAM: 208,9804, $6s^2 6p^3$

Häufigkeit: $2 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%; Smp.: 271,4 °C; Sdp.: 1564 °C; D_{25} : 9,79 g/cm³; Oxidationsstufen: +III, +V; Ionenradius $r_{\text{Bi}^{3+}}$: 117 pm

Standardpotenzial: $\text{BiO}^+ + 2 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$; $E^0 = +0,32 \text{ V}$

Vorkommen: Bismut kommt sehr selten gediegen vor, sonst hauptsächlich als Bismutglanz, Bi_2S_3 , auch verwittert zu Bismutocker, Bi_2O_3 . Spuren sind in vielen anderen Sulfiderzen enthalten.

Darstellung: Oxidische Erze werden mit HCl/HNO_3 aufgeschlossen und das erhaltene BiOCl mit Kohle reduziert. Beim sulfidischen Erz wendet man das Röstreduktionsverfahren oder die Niederschlagsarbeit (► S. 340) an. Bismut wird überwiegend als Nebenprodukt der Blei- und Kupferverhüttung gewonnen.

Bedeutung: Bismut ist Hauptbestandteil leicht schmelzender Legierungen (Wood'sche Legierung, Rose'sches Metall), die für elektrische Sicherungen, Sicherheitsverschlüsse an Dampfkesseln und als ausschmelzbare Kerne für die Herstellung von Hohlkörpern benutzt werden. Gewisse Bismutlegierungen, die sich ebenfalls wie das Bismut selbst beim Erstarren ausdehnen, werden zur Herstellung von Klischees verwendet. Bismutverbindungen sind wichtige Katalysatoren in einigen organischen Synthesen. Die Anwendung in der Chemotherapie und Kosmetik (Schminke) ist wegen Nebenwirkungen stark eingeschränkt worden.

Chemische Eigenschaften: Bismut steht in der 5. Hauptgruppe des PSE (►S. 263). Aufgrund seines Standardpotenzials wird elementares Bismut nur von oxidierenden Säuren (HNO_3) gelöst. Die Hauptoxidationsstufe ist +III. Da $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{BiO}(\text{OH})$ eine sehr schwache Base ist, tritt bei den Salzen leicht Hydrolyse ein. Es entstehen meist schwer lösliche, basische Salze der Zusammensetzung BiOX (Bismutoxidverbindungen).

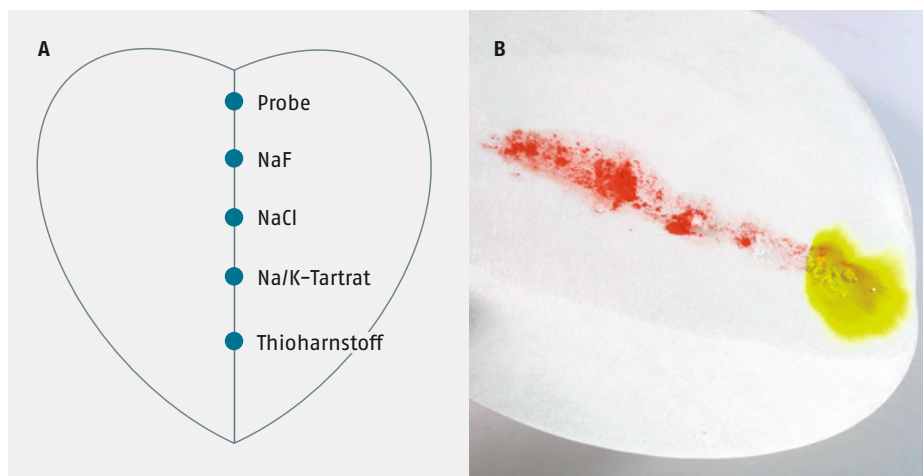
Von der Oxidationsstufe +V sind nur Bismutpentafluorid, die Bismutate(V) und das Bismutpentaoxid bekannt. Die Bismutate(V) sind starke Oxidationsmittel (►S. 395 f.). Man erhält sie durch Oxidation von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ mit Br_2 in alkalischer Lösung. Beim Ansäuern solcher Lösungen fällt als nicht eindeutig definierte Verbindung ein gelbbraunes bis purpurrotes Bismutpentaoxid aus.

297 Vorproben auf Bi

a) Flammenfärbung, Phosphorsalzperle und Glühröhrchenprobe ergeben keine charakteristische Reaktion.

b) Lötrohrprobe: Sprödes Metallkorn und gelber Beschlag von Bi_2O_3 . Mit der Lösung des Metalls in HNO_3 werden folgende Reaktionen ausgeführt, nachdem man so weit neutralisiert hat, dass noch kein Niederschlag auftritt: Verdünnen mit H_2O : weißes BiONO_3 ; mit H_2S : braunschwarzes Bi_2S_3 und mit $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$: schwarzes Bi.

c) Reaktion mit Thioharnstoff (Bismut-Rutsche): Wie in ► Abb. 14.4 gezeigt, wird auf ein gefaltetes Filterpapier der Reihe nach die zu prüfende Probe, NaF, NaCl, Na/K-Tartrat und Thioharnstoff gegeben. Dann hält man das Papier schräg und tropft mit einer Pipette verdünnte HNO_3 auf die Probe. Die Säure löst etwas Substanz auf und durchläuft in der Falte die verschiedenen Feststoffe. Mit NaF bilden Fe^{3+} und Al^{3+} stabile Fluoridokomplexe, NaCl führt zur Fällung schwerlöslicher Chloride, z. B. AgCl bzw. Hg_2Cl_2 , und das Na/K-Tartrat zur Komplexbildung von Sb^{3+} und Sn^{2+} . Bi^{3+} bildet schließlich mit Thioharnstoff einen löslichen gelben Komplex (► Nachweis [306]).

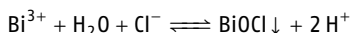


► **Abb. 14.4** Bismut-Rutsche: (A) Schema; (B) Filterpapier, der gelbe Fleck zeigt den Bi-Thioharnstoff-Komplex an (► Nachweis [306]).

Für die nachfolgenden Reaktionen verwendet man eine saure BiCl_3 - oder $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung bzw. die entsprechend vorbereitete Analysenlösung.

298 H_2O

Man gibt BiCl_3 oder $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in Wasser. Es scheidet sich BiOCl bzw. BiONO_3 aus. Bei Zugabe von Mineralsäuren löst es sich, beim Verdünnen mit Wasser tritt wiederum Ausfällung ein.



299 NaOH , Ammoniak und Na_2CO_3

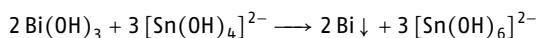
Weißer Niederschlag von basischen Salzen oder $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Beim Kochen wird Letzteres gelb, wahrscheinlich unter Bildung von $\text{BiO}(\text{OH})$. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ist im Gegensatz zu $\text{Pb}(\text{OH})_2$ kaum amphoter. Nur mit ganz hoch konzentrierten Laugen bilden sich Hydroxosalze.

300 H_2S

Aus nicht zu stark saurer Lösung braunschwarzer Niederschlag von Bi_2S_3 , löslich in konz. Säuren sowie heißer verdünnter Salpetersäure. Von Na_2S -Lösung wird Bi_2S_3 in geringem Maße mit grünlich gelber Farbe gelöst; die Löslichkeit wächst mit der Konzentration der Na_2S -Lösung sowie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumhydroxid. In 100 mL alkalischer Na_2S -Lösung (1 mol Na_2S und 1 mol NaOH /100 mL) werden maximal 80 mg Bi_2S_3 gelöst. K_2S - und alkalische K_2S -Lösung verhalten sich ähnlich gegenüber Bi_2S_3 .

301 Nachweis als elementares Bi

Hydroxostannat(II)-Lösung reduziert $\text{Bi}(\text{III})$ zum Metall, das als schwarzes Pulver ausfällt, während $\text{Sn}(\text{II})$ zu $\text{Sn}(\text{IV})$ oxidiert wird.



In die Reagenzlösung lässt man die möglichst neutralisierte, ggf. mit einigen Tropfen KCN-Lösung versetzte Bismutsalzlösung einfließen. In der Kälte(!) bildet sich ein schwarzer Niederschlag.

Störungen: Edelmetalle, $\text{Cu}(\text{I,II})$ und $\text{Hg}(\text{I,II})$ stören. Edelmetalle werden durch Reduktion mit Hydraziniumchlorid entfernt. $\text{Hg}(\text{I,II})$ verflüchtigt man durch vorsichtiges Erhitzen in eine Vorlage. Die Reduktion von $\text{Cu}(\text{I})$ wird durch Zugabe von KCN verhindert.

Reagenz: Alkalische Stannat(II)-Lösung aus gleichen Volumina 25%iger NaOH und einer Lösung von 5 g SnCl_2 und 5 mL konz. HCl in 90 mL Wasser

EG: 1 µg Bi; **pD:** 5,7

302 Nachweis durch Reduktion mit $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ in Gegenwart von Bleisalzen

Die Empfindlichkeit der vorstehenden Reaktion wird durch Bleisalze erheblich gesteigert, da vermutlich infolge einer induzierenden Wirkung durch intermediär gebildete niedrigere Bi-Oxide die Reduktion des $\text{Pb}(\text{II})$ zum Metall katalysiert wird. Auf diese Weise gelingt es, sehr geringe Bi-Mengen zu identifizieren.

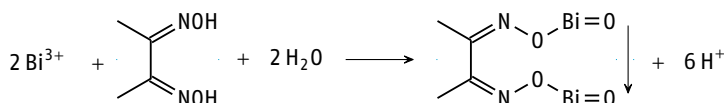
1 Tropfen der Probelösung wird im Mikrotiegel vorsichtig gegläht, der Rückstand in möglichst wenig HCl gelöst und mit 1 Tropfen gesättigter PbCl_2 -Lösung versetzt. Dann wird mit 2 mol/L NaOH alkalisch gemacht, 1 Tropfen 5%ige KCN-Lösung zugegeben und mit einigen Tropfen alkalischer Stannat(II)-Lösung reduziert. In Gegenwart größerer Bi-Mengen erfolgt sofortige Schwarzfärbung. Bei sehr geringen Bi-Mengen tritt innerhalb

von ca. 2–3 min eine Braunfärbung auf. Da Pb-Salze auch in Abwesenheit von Bi langsam zu Pb reduziert werden, ist bei kleineren Bi-Mengen eine entsprechende Blindprobe erforderlich.

EG: 0,01 µg Bi; pD: 6,7

[303] Nachweis als Bismutdimethylglyoxim-Komplex

Eine BiCl₃-Lösung versetzt man in der Hitze mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung und hierauf mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Es bildet sich ein intensiv gelber, sehr voluminöser Niederschlag der Bi-Verbindung. Die überstehende Flüssigkeit erscheint wasserklar.



In schwach alkalischer Lösung ist die Fällung gelblich weiß; in der Kälte entsteht anfangs nur ein Niederschlag von basischem Salz, der aber nach einiger Zeit in die gelbe Verbindung übergeht. Geringe Mengen Bi bewirken nach dem Versetzen mit Ammoniak nur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit; nach einigem Stehen scheiden sich gelbe Flocken aus, die man zur genaueren Beobachtung durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit trennt. Liegt Bi als Sulfat oder Nitrat vor, so setzt man vor dem Erhitzen etwas NaCl hinzu.

Störungen: As, Sb, Sn, Ni, Co, Fe(II), Mn, größere Mengen Cu und Cd und Tartrat stören.
pD: 4,8

[304] Nachweis als [BiI₄][−]

Aus schwach schwefel- oder salpetersaurer Lösung fällt mit KI zunächst ein schwarzer Niederschlag von BiI₃, der sich im Überschuss von KI unter Bildung des orangegelben Tetraiodidobismutat(III)-Komplexes (Abb. 14.5) löst.

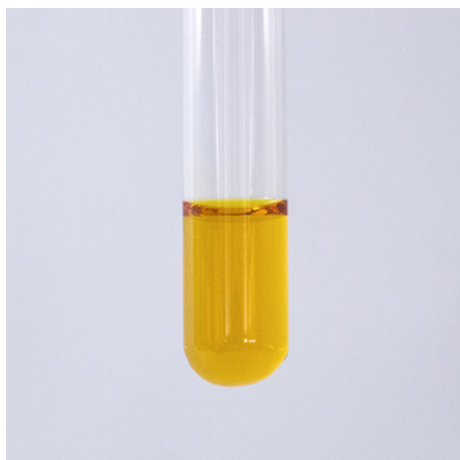
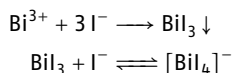
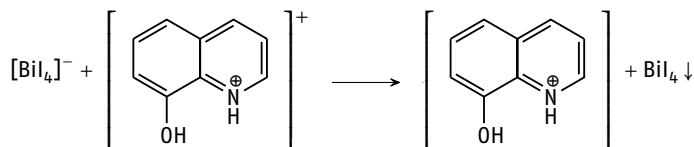


Abb. 14.5 Tetraiodidobismutatkomplex [BiI₄][−]

[305] Nachweis als Oxiniumtetraiodobismutat(III)

Die organischen Basen Chinolin und Oxin (► S. 147) bilden unter Addition eines Protons am Stickstoff Kationen, die mit Tetraiodobismutat(III) schwer lösliche orange bis hellrote Verbindungen ergeben.



2–3 Tropfen der HNO_3 -sauren Probelösung werden auf der Tüpfelplatte mit 2–3 Tropfen Reagenzlösung und einem kleinen KI-Kristall versetzt. Die Bildung eines orange- bis hellroten Niederschlags zeigt Bi an (► Abb. 14.5). Bei weniger als $1\text{ }\mu\text{g}$ Bi entsteht eine orange bis gelbe Trübung.

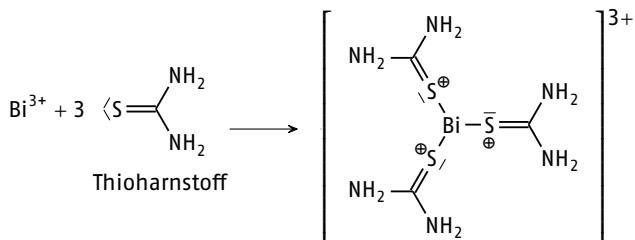
Störungen: Unter den gleichen Bedingungen geben Sb(III), Pb(II), Hg(II) und Ag(I) schwarze Niederschläge, die nur bei einem Überschuss dieser Ionen stören. Iodausscheidungen durch Fe^{3+} und Cu^{2+} (Oxidation von I^- zu I_2) können durch Zugabe von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ verhindert werden.

Reagenz: Gesättigte Lösung von Chinolin oder Oxin in Alkohol

EG: $1\text{ }\mu\text{g}$ Bi; **pD:** 4,7

[306] Nachweis als Thioharnstoff-Komplex

Bi(III) bildet mit Thioharnstoff einen löslichen gelben Komplex.



1 Tropfen Probelösung wird auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen 2 mol/L HNO_3 und einer Spatelspitze Thioharnstoff versetzt. Bei Anwesenheit von Bi(III) tritt eine intensive gelbe Farbe auf (► Abb. 14.6).

Störungen: SeO_3^{2-} , Pt(IV), Os(IV), Fe(III), CrO_4^{2-} , MnO_4^- , und UO_2^{2+} müssen vorher reduziert werden. Sb(III) und Sn(II) sind mit Weinsäure zu maskieren oder abzutrennen. Hg(I) und Ag(I) werden als Chloride gefällt. Au(III) gibt eine Braunfärbung.

EG: $6\text{ }\mu\text{g}$ Bi; **pD:** 4,5

Unter analogen Bedingungen kristallisiert Pb(II) als $[\text{Pb}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$ in farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln aus. Diese Reaktion kann zur Trennung von Pb(II)/Bi(III) herangezogen werden.

Störungen: Cu(II) und Tl(I) kristallisieren ähnlich.

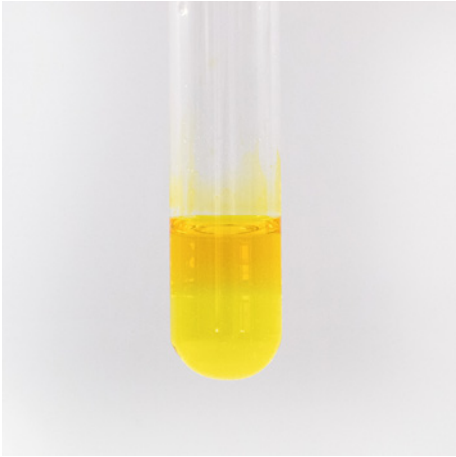


Abb. 14.6 Bismut-Thioharnstoff-Komplex

14.3.4 Kupfer

Kupfer

Cu, Z: 29, RAM: 63,546, $3d^{10}4s^1$

Häufigkeit: $1,0 \cdot 10^{-2}$ Gew.-%; Smp.: 1084,62 °C; Sdp.: 2562 °C; D_{25} : 8,96 g/cm³; Oxidationsstufen: +I, +II; Ionenradius r_{Cu^+} : 96 pm, $r_{\text{Cu}^{2+}}$: 72 pm

Standardpotenziale: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$; $E^0 = +0,3419 \text{ V}$ / $\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$; $E^0 = +0,521 \text{ V}$

Vorkommen: Kupfer findet man mitunter gediegen, hauptsächlich aber als Kupferkies CuFeS_2 , Kupferglanz Cu_2S , sowie verbreitet, aber weniger bedeutend, als Buntkupferkies Cu_5FeS_4 . Wichtige oxidische Mineralien sind Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ und Azurit (Kupferlasur) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Darstellung: Viele sulfidische Erze enthalten nur 3–6 % Cu. Man konzentriert durch Flotation und schmilzt unter Teilröstung mit O_2 zu Schlacke und Kupferstein (unreine Kupfersulfidschmelze mit 40–70 % Cu). Letzterer ergibt in Röstreaktionsarbeit (►S. 340) Rohkupfer, das durch Raffinationsschmelze und elektrolytisch gereinigt wird. Mitunter wird Kupfer nasschemisch gewonnen, z. B. aus oxidischen Erzen.

Bedeutung: Reines Kupfer besitzt sowohl eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit (Herstellung von Elektromaterial) als auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit (Kessel, Heiz- und Kühlschlangen, Installationsrohre). Wichtige Kupferlegierungen sind u. a. Messing (Cu, Zn), Bronzen (Cu, Sn), Aluminiumbronzen (Cu, Al) und Neusilber (Cu, Ni, Zn). Konstantan (60 % Cu, 40 % Ni) und Manganin (Cu, Mn, Ni, Fe) benutzt man für Messwiderstände. Im Laboratorium verwendet man Devarda'sche Legierung (►S. 274) als Reduktionsmittel und Monelmetall für Apparaturen (►S. 383). Gewisse Kupferverbindungen besitzen Bedeutung als Pflanzenschutzmittel, zur Cuprocelluloseherstellung und für die Gasanalyse als Absorptionsmittel. Für höhere Lebewesen ist Kupfer ein wichtiges Spurenelement.

Chemische Eigenschaften: Kupfer steht in der ersten Nebengruppe des PSE. Elementares Kupfer wird aufgrund seines stark positiven Standardpotenzials nur durch oxidierende Säuren gelöst. Auf unedlen Metallen schlägt es sich nieder. Das hydratisierte, farblose Cu^+ -Ion disproportioniert zu Cu und Cu^{2+} . Dagegen bilden sich aus Cu und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ farblose $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{aq}]^+$ -Ionen. Schwer lösliche Cu(I)-Verbindungen sind in Analogie zu Ag(I) die Chalkogenide, Halogenide und Pseudohalogenide. Beständig und an der Luft haltbar sind Cu_2O (rot), Cu_2S (schwarz), CuI (weiß) und CuSCN (weiß). Lösliche Cu(I)-Verbindungen, auch CuCl, sind

leicht oxidierbar. $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ besitzt Krypton-Elektronenkonfiguration und ist daher besonders stabil.

Im Gegensatz zu den allgemeinen Regeln im PSE (► S. 113) ist die Hauptoxidationsstufe +II. Das $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion ist bläulich. Kupfer(II)-Salze haben im Allgemeinen eine blaue oder grüne Farbe. Cu(II) bildet zahlreiche Komplexe.

Toxizität: Kupferionen sind für viele Mikroorganismen (Algen, Kleinpilze, Bakterien) ein starkes Gift. Fäulniserreger sterben in Wasser, das sich in Kupfergefäßen oder über einer blank geriebenen Kupfermünze befindet. Dagegen sind Kupferverbindungen für den Menschen nur mäßig giftig.

307 Vorproben

- a) **Flammenfärbung:** In Gegenwart von Halogenidionen zeigt sich eine grüne Flamme.
- b) **Phosphorsalzperle:** Oxidationsflamme heiß: gelb, kalt: blau (◉ Abb. 14.7). Reduktionsflamme heiß: farblos, kalt: rotbraun. Bei starker Reduktion: Kupferfitter
- c) **Lötrohrprobe:** Schwammiges rotes Metall, kein Beschlag. Man löst in verd. HNO_3 und führt Mikroreaktionen mit H_2S , Ammoniak und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durch.

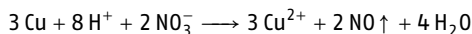


◉ Abb. 14.7 Blaue Boraxperle durch Kupfer

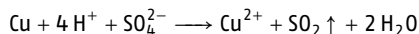
308 Einwirkung von Säuren auf das Metall

Man versetzt reines Kupfer mit:

- a) verd. HCl : Keine Reaktion
- b) verd. HNO_3 : Auflösung, weil HNO_3 oxidierend wirkt:

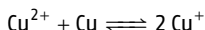


- c) verd. H_2SO_4 : Keine Reaktion
- d) konz. H_2SO_4 : Auflösung, da konz. H_2SO_4 als Oxidationsmittel wirkt:



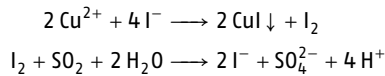
309 Bildung von Cu^+

Eine schwach saure, konz. CuSO_4 -Lösung erhitzt man mit Kupferpulver. Ein Teil löst sich auf, während gleichzeitig die blaue Farbe des Cu^{2+} verschwindet und Cu^+ gebildet wird. Beim Erkalten wird die Lösung wieder blau, da das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur weitgehend nach links verschoben ist.



310 KI

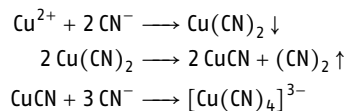
Während CuCl sehr leicht oxidiert wird, ist CuI beständig. Dagegen ist CuI₂ unbeständig und zerfällt in CuI und Iod, weil CuI wesentlich schwerer löslich ist als CuCl und daher das Redoxgleichgewicht $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ infolge der sehr geringen Konzentration an Cu^+ so weit nach links verschoben wird, dass I^- zu Iod oxidiert werden kann. Das Bromid steht bezüglich dieser Eigenschaft zwischen Chlorid und Iodid.



Man versetzt eine Kupfersulfatlösung mit KI-Lösung. Es fällt weißes CuI aus, das durch das mitausfallende Iod braun gefärbt ist. Beim Kochen entweichen violette Ioddämpfe. Die Farbe des CuI erkennt man nach Reduktion des I₂ durch schweflige Säure.

311 KCN

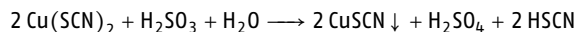
Cu^{2+} reagiert mit CN^- in analoger Weise wie mit I^- . Es fällt zunächst gelbes $\text{Cu}(\text{CN})_2$ aus, das beim Erwärmen in weißes CuCN und Dicyan $(\text{CN})_2$ zerfällt. Im Überschuss löst sich CuCN zu dem farblosen, sehr beständigen Komplexion $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ auf.



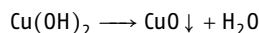
Man versetzt CuSO₄-Lösung tropfenweise mit KCN-Lösung und erwärmt. **Vorsicht: (CN)₂ ist sehr giftig!** In die Lösung von $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ leitet man H₂S ein. Es fällt kein Cu₂S aus, da der Komplex so beständig ist, dass das Löslichkeitsprodukt von Cu₂S nicht überschritten wird. Der entsprechende Cadmiumkomplex ist unbeständiger, es fällt CdS (Trennung von Cd!). Weiteres siehe ► S. 128 f. und ► Nachweis **318**.

312 NH₄SCN

Auch mit SCN^- erfolgt aus konzentrierter Lösung zunächst die allmähliche Bildung von schwarzem Cu(SCN)₂, das langsam, jedoch bei Zusatz von SO₂ schnell, in weißes CuSCN übergeht. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung von Cu herangezogen werden.

**313 NaOH**

In Cu^{2+} -Lösung fällt ein bläulicher Niederschlag von Cu(OH)₂ aus, der beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in schwarzes CuO übergeht.



Frisch gefälltes Cu(OH)₂ und auch CuO lösen sich im Überschuss von NaOH und Na₂CO₃ teilweise zu Natriumcuprat(II), Na₂[Cu(OH)₄]. Aus diesem Grunde kann man Kupfer im Sodaauszug finden.

[314] Fehling'sche Lösung

Die $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Fällung mit NaOH bleibt aus in Gegenwart organischer Verbindungen, die mehrere OH-Gruppen enthalten, wie Citronensäure, Weinsäure, Zucker usw. Es entstehen tiefblaue Lösungen. Mit Tartrat erhält man „Fehling'sche Lösung“, die als Reagenz auf leicht oxidierbare organische Stoffe, besonders auf die Aldehydgruppe enthaltende, verwendet wird. Sie dient zur Zuckerbestimmung im Harn. Die gebildeten Komplexe weisen ein Tartrat : Cu^{2+} -Verhältnis von 2 : 1 auf.

Man setzt einige Tropfen Fehling'scher Lösung zu Traubenzuckerlösung und erwärmt. Es fällt zunächst fein verteiltes, wasserhaltiges gelbes Cu_2O aus, das in ziegelrotes Cu_2O übergeht. Wie Traubenzucker verhalten sich auch Hydroxylamin, Hydrazin u. a. Reduktionsmittel.

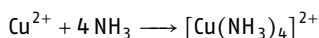
Reagenz: „Fehling'sche Lösung“ aus frisch gemischten, gleichen Volumina Lösung A und B

Lösung A: 7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 100 mL Wasser

Lösung B: 34 g Kaliumnatriumtartrat, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 10 g NaOH in 100 mL Wasser

[315] Ammoniak

Zuerst bläulicher Niederschlag von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der sich im Überschuss von Ammoniak zu tiefblauem $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ löst (Abb. 14.8, empfindliche Reaktion!).



Salze des Tetraamminkupfer(II)-Ions lassen sich leicht kristallin erhalten, wenn man die Löslichkeit durch Alkoholzusatz verringert.

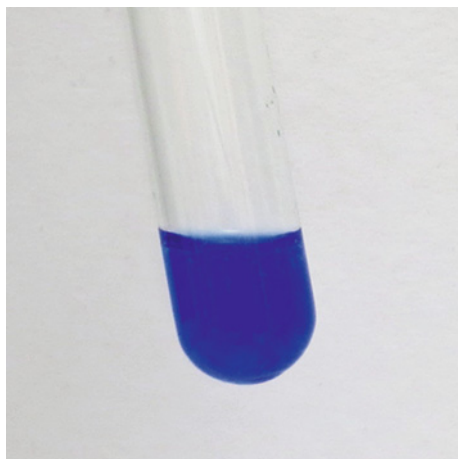


Abb. 14.8 Tiefblaue Lösung des Kupfertetrammin-Komplexes

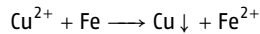
[316] H_2S

In saurer Lösung schwarzer Niederschlag von CuS und Cu_2S , der sich in konzentrierten Säuren sowie in heißer verdünnter HNO_3 löst. Ist die Lösung neutral oder sehr schwach sauer, so fällt CuS kolloidal und in schlecht filtrierbarer Form aus. Man fällt daher am besten aus etwa 2 mol/L HCl enthaltenden Lösungen.

In gelbem Ammoniumpolysulfid ist Kupfersulfid unter Bildung eines Thiosalzes ein wenig löslich (s. a. ►S. 522 f.).

317 Unedle Metalle

Kupfer ist edler als z. B. Eisen, Zink und andere und wird daher von diesen reduziert (Spannungsreihe ► S. 104).



Diese Reaktion wird in der Technik zur Kupfer-Reindarstellung benutzt (Zementation). Man taucht ein blankes Eisenstück (Nagel oder Messerklinge) in eine CuSO_4 -Lösung. Auf dem Eisen schlägt sich Kupfer nieder (◉ Abb. 14.9). Die Bildung von Fe^{2+} erkennt man besser, wenn man anstelle eines Eisenstückes einige Eisenspäne oder Eisenpulver in die verd. CuSO_4 -Lösung einträgt. Es tritt eine sehr lebhaft Reaktion ein. Nachdem diese beendet ist, filtriert man ab; die Lösung sieht jetzt hellgrün aus. Man weist die Fe^{2+} -Ionen mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nach.



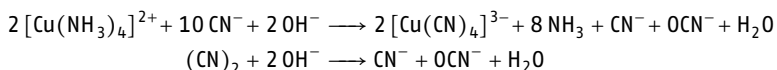
◉ Abb. 14.9 Kupferabscheidung auf einem Eisennagel

14

Cu

318 Nachweis mit Ammoniak und anschließender Abtrennung von Cadmium

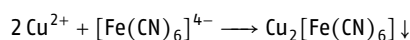
In ammoniakalischer Lösung entwickelt sich kein $(\text{CN})_2$, da dieses analog den Halogenen durch OH^- in Cyanid und Cyanat disproportioniert:



Durch Kombination der Reaktionen aus ► Nachweis 315 und ► Nachweis 311 ist Kupfer zunächst an der Bildung der tiefblauen Lösung mit Ammoniak und der Entfärbung dieser Lösung durch Zusatz von festem KCN erkennbar. In der entfärbten Lösung kann Cadmium mit H_2S nachgewiesen werden. Gelbes CdS muss anschließend noch als solches identifiziert werden (► Nachweis 329), da bei großem Überschuss von KCN auch gelber, aus $(\text{CN})_2$ und 2 H_2S entstandener Rubeanwasserstoff ($\text{H}_2\text{N}(\text{S})\text{CC}(\text{S})\text{NH}_2$) ausfallen kann.

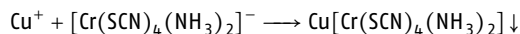
319 Nachweis als $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ fällt ein brauner Niederschlag von $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aus, der schwer löslich in verd. Säuren, jedoch löslich in Ammoniak unter Bildung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ist (sehr empfindliche Reaktion!).



[320] Nachweis als $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$

Cu^+ bildet mit Reinecke-Salz (► Nachweis [283]) in HCl-saurer Lösung schwer löslich gelbes $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$. Daher kann man Cu auch in Gegenwart von Hg und Tl nachweisen.



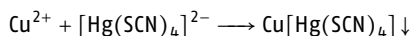
Die HCl-saure Probelösung, in der Cu^{2+} vorliegt, wird mit einem Überschuss einer Reinecke-Salzlösung versetzt. Nach Abtrennung des Hg- und Tl-Reineckats wird zu dem Zentrifugat H_2SO_3 -Lösung gegeben. Es fällt gelbes Kupfer(I)-Reineckat aus.

Reagenz: Frisch bereitete 2%ige Reinecke-Salzlösung

EG: 0,3 µg Cu/mL; **pD:** 6,6

[321] Nachweis als $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ bzw. $(\text{Cu,Zn})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Cu^{2+} bildet in neutraler bis schwach essigsaurer Lösung ein Thiocyanatomercurat von gelbgrüner Farbe (◉ Abb. 14.10). Liegen Cu und Zn nebeneinander vor, so bilden sich violette bis schwarze Mischkristalle.

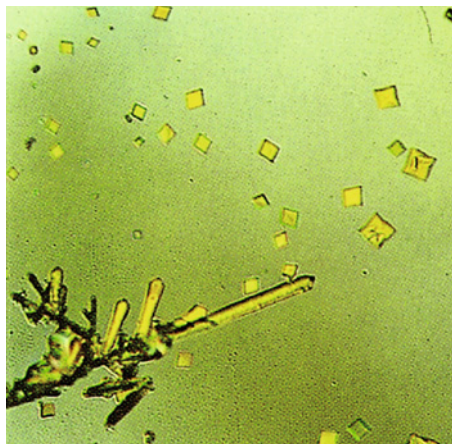


1 Tropfen der neutralen oder essigsauen Probelösung wird auf der Tüpfelplatte oder auf Filterpapier mit 1 Tropfen 10%iger ZnSO_4 -Lösung und 1 Tropfen Reagenzlösung versetzt. Eine Violettfärbung zeigt Cu an.

Störungen: In der Schwefelwasserstoff-Gruppe stört lediglich ein größerer Überschuss von Bi.

Reagenz: 6 g HgCl_2 und 6,5 g NH_4SCN in 10 mL Wasser

EG: 0,1 µg Cu; **pD:** 5,3



◉ **Abb. 14.10** $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$

Vergrößerung: 1 : 100

[322] Nachweis als $K_2CuPb(NO_2)_6$

Die Eigenschaften dieses quaternären Salzes werden unter Kalium (► Nachweis [618] und o Abb. 14.49) beschrieben.

1 Tropfen der neutralen oder schwach essigsauren Lösung wird mit so viel Pb-Acetatlösung versetzt, dass Pb gegenüber Cu im geringen Überschuss vorliegt. Die Mischung wird auf dem Objektträger vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft und der erhaltene Rückstand mit einem kleinen Tropfen einer stets frisch zubereiteten Reagenzlösung versetzt. Ein Überschuss an Reagenzlösung ist unbedingt zu vermeiden, da sich das quaternäre Nitrit darin auflöst. Häufig empfiehlt es sich, nach Zugabe der Reagenzlösung noch einen kleinen Kristall festes KNO_2 zuzugeben.

In Gegenwart von Tl^+ bildet sich das schwerer löslich $Tl_2CuPb(NO_2)_6$ in kubischen Kristallen von schwarzer bis brauner Farbe und ca. 3 μm Kantenlänge.

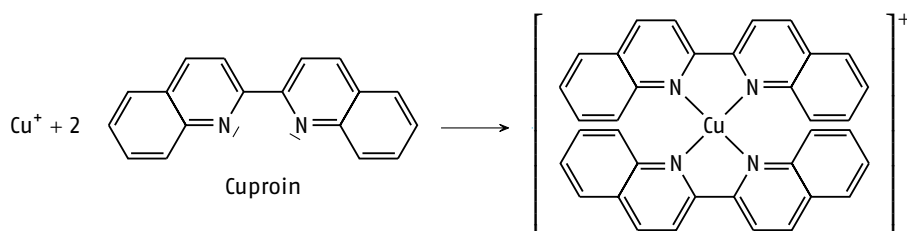
Störungen: SO_4^{2-} stört nicht, da sich ggf. gebildetes $PbSO_4$ durch NH_4CH_3COO in ausreichender Menge wieder löst.

Reagenz: Gesättigte NH_4CH_3COO -Lösung, gesättigte KNO_2 -Lösung und 50%ige CH_3COOH , 1 : 1 : 1

EG: 0,03 μg Cu; **pD:** 5,8

[323] Cu(I)-Nachweis als Cuproin-Chelat

Cuproin (2,2'-Bichinolin, ► S. 143) bildet mit Cu^+ in schwach saurer Lösung einen purpurroten, in Wasser schwer löslichen Chelatkomplex, der jedoch in organischen Lösemitteln löslich ist. Da Cuproin praktisch nur mit Cu^+ reagiert, liegt hier der seltene Fall eines wirklich spezifischen Reagenzes vor. Normalerweise vorliegende Cu^{2+} -Ionen müssen reduziert werden.



2–3 Tropfen der schwach sauren Probelösung ($pH > 3$) werden mit etwas festem Hydroxylammoniumchlorid gut durchmischt und auf der Tüpfelplatte mit 2–3 Tropfen Reagenzlösung versetzt. Eine purpurrote Farbe zeigt Cu(I) an. Soll der Nachweis direkt aus der Ursubstanz geführt werden, so wird die Analysensubstanz mit Königswasser abgeraucht, in verd. HCl aufgenommen und gegebenenfalls vom Niederschlag abzentrifugiert. Das klare Zentrifugat prüft man dann wie vorstehend beschrieben (Blindprobe!).

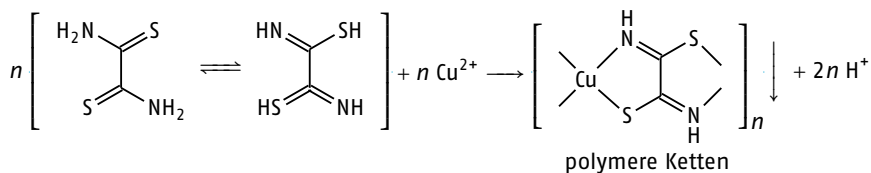
Störungen: Fe(III) in großem Überschuss stört und wird mit Weinsäure maskiert. Stark farbige Ionen können den Nachweis sehr geringer Cu(I)-Mengen beeinträchtigen.

Reagenz: Gesättigte alkoholische Lösung von Cuproin

EG: 0,05 μg Cu; **pD:** 5,0

324 Cu(II)–Nachweis als Cu(II)–rubeanat

Cu(II) bildet in schwach saurer oder ammoniakalischer, auch weinsäurehaltiger Lösung, jedoch nicht in Alkalicyanidlösung, mit Rubeanwasserstoff (►S. 148) einen dunkelgrünen bis schwarzen Niederschlag.



1 Tropfen der möglichst neutralen Probelösung wird auf Papier getupft, mit NH_3 geräuchert und mit 1 Tropfen Reagenzlösung nachgetupft. Ein schwarzer oder olivgrüner Fleck zeigt Cu(II) an (Blindprobe!).

Störungen: Unter den gleichen Bedingungen bilden nur Co(II) und Ni(II) braune bzw. rotviolette Niederschläge. Größere Mengen von NH_4^+ -Salzen vermindern die Empfindlichkeit des Nachweises.

Reagenz: 1%ige Lösung von Rubeanwasserstoff in Alkohol

EG: 0,06 µg Cu; **pD:** 6,1

14.3.5 Cadmium**Cadmium**

Cd, Z: 48, RAM: 112,41, $4d^{10}5s^2$

Häufigkeit: $3 \cdot 10^{-5}$ Gew.-%; Smp.: 321,07 °C; Sdp.: 767 °C; D_{25} : 8,69 g/cm³; Oxidationsstufen:

+II; Ionenradius $r_{\text{Cd}^{2+}}$: 97 pm

Standardpotenzial: $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$. $E^0 = -0,4030 \text{ V}$

Vorkommen: Cadmium ist ein steter Begleiter des Zinks. Reine Cadmiumminerale wie Cadmiumblende (Greenockit) CdS und Cadmiumspat (Otavit) CdCO_3 sind sehr selten.

Darstellung: Cadmium fällt als Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung (►S. 397) an. CdO wird vor ZnO reduziert und das Metall destilliert früher ab. Außerdem wird bei der elektrolytischen Zinkgewinnung das Cadmium vorher durch Zementation mit Zinkstaub abgetrennt.

Bedeutung: Cadmium dient als Metallüberzug zum Korrosionsschutz von Eisen, insbesondere aber als Elektrodenmaterial in Ni–Cd–Akkumulatoren. Einige Lagermetalle, Schnelllote und leicht schmelzende Legierungen (Wood'sches Metall, ►S. 344) sowie Selengleichrichter und das Weston–Normalelement enthalten Cadmium. Als Absorber für thermische Neutronen wird es in den Regelstäben von Kernreaktoren benutzt. Cadmiumsulfid und –selenid sind gelbe bis orangerote Farbpigmente für Keramik, Glas und Kunststoffe.

Chemische Eigenschaften: Cadmium steht in der 2. Nebengruppe des PSE. Elementares Cadmium ist in verdünnter HNO_3 leicht, in verd. HCl und H_2SO_4 schwerer löslich. Cadmium tritt in der Oxidationsstufe +II auf. Das Ion ist farblos. Die Reaktionen sind denen des Zinks sehr ähnlich. Es bestehen zum großen Teil nur graduelle Unterschiede. So fällt CdS schon aus verdünnter mineralsaurer Lösung, während ZnS erst in essigsaurer Lösung gebildet wird (►S. 398 f.). Auch ist Cd(OH)_2 im Gegensatz zu Zn(OH)_2 nicht amphoter.

Toxizität: Cadmiumverbindungen sind wesentlich giftiger als Zinkverbindungen: Daher müssen Zn bzw. Zn–Legierungen, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, weitgehend Cd–frei sein.

16 Kationennachweise – Systematik und Trennungsgänge

Säureschwerlösliche und Salzsäure-Gruppe ... 515 |
 Reduktionsgruppe ... 518 | Schwefelwasserstoff-Gruppe ... 521 |
 Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe ... 538 |
 Ammoniumcarbonat-Gruppe ... 560 | Lösliche Gruppe ... 564

Dieser Trennungsgang kann sowohl im Makro- als auch im Halbmikro-Maßstab durchgeführt werden. Er ist einmal nur für die Elemente des sogenannten „Schultrennungsganges“ (siehe Taschenfalter), zum anderen für eine zusätzliche Anzahl von „seltenen“ Elementen aufgeführt. In den Übersichtsabbildungen und -tabellen sind die Bestandteile, die in Lösung verbleiben, blau und die gefällten Produkte rot unterlegt. Der Taschenfalter gibt die ○ Abb. 16.1, ○ Abb. 16.3, ○ Abb. 16.6, ○ Abb. 16.8 und ○ Abb. 16.9 (durchgehende Nummerierung der Nachweisschritte) wieder.

Je nach Art der Analysensubstanz kann man an verschiedenen Stellen Vereinfachungen oder Änderungen des Trennungsganges vornehmen. Bevor man den eigentlichen Trennungsgang ausführt, müssen störende Verbindungen wie Oxalsäure, Borsäure, organische Verbindungen, Cyanide und Fluoride nachgewiesen und an der richtigen Stelle entfernt werden. Auch die Abtrennung von Wolframat, evtl. Molybdat, Vanadat sowie Niobat und Tantalat vor dem Trennungsgang ist zweckmäßig. Das geschieht in der bei den einzelnen Verbindungen beschriebenen Weise. In den Abbildungen und Tabellen sowie auf dem Taschenfalter wird auch auf die geeignetesten Nachweisreaktionen hingewiesen.

16

16.1 Säureschwerlösliche und Salzsäure-Gruppe: Trennung und Nachweis von Ag, Pb, Hg(I), W(VI), Nb(V) und Ta(V)

Beim Lösen der Analysensubstanz in Königswasser verbleiben AgCl , PbCl_2 , $\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ und alle übrigen schwer löslichen Verbindungen im Rückstand. Da PbCl_2 in Wasser etwas löslich ist, gelangt Pb^{2+} zum Teil beim Auswaschen dieses Rückstandes in die Schwefelwasserstoff-Gruppe, wo es als PbS gefällt wird.

In Gegenwart von PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ und von organischen Säureanionen kann die Fällung von WO_3 infolge der Bildung löslicher komplexer Säuren unvollständig sein bzw. ganz ausbleiben. Lösliches W(VI) gelangt dann bei der Kationentrennung entweder beim Kationenaustausch (H_3PO_4 -Abtrennung mit dem Ionenaustauscherharz ▶ S. 540) als Wolframophosphation in die Anionenlösung, oder es bilden sich bei der Ammoniumsulfid-Gruppe WS_4^{2-} -Ionen. Nach Eindampfen der Anionenlösung scheidet sich beim Erhitzen des Rückstandes mit konz. H_2SO_4 ein Teil des Wolframs als schwer lösliches WO_3 ab oder es wird beim Ansäuern des Zentrifugates gelbbraunes WS_3 gefällt.

16.1.1 Säureschwerlösliche Gruppe (s. Taschenfalter)

Vorproben

Ag, Pb Lötrohrprobe

W, Nb Phosphorsalz- bzw. Boraxperle

Hg Erhitzen im Glühröhrchen

W Reduktion mit metallischem Natrium

Ist eine Vorprobe auf Tl **positiv**, so behandelt man die Analysensubstanz zu Beginn des Kationentrennungsganges in einer Porzellanschale mit Königswasser. Tl(I) und Hg(I) werden dabei zu Tl(III) und Hg(II) oxidiert und gelangen in die Schwefelwasserstoff-Gruppe. **Bei Abwesenheit von Tl** löst man die Analysensubstanz soweit wie möglich in HNO_3 und zentrifugiert den Rückstand ab. Vom ungelösten Rückstand löst man so viel wie möglich in Königswasser. Den löslichen Teil vereinigt man mit dem Zentrifugat der Salzsäure-Gruppe. Zurück bleiben $\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$, gegebenenfalls Silberhalogenide und PbSO_4 .

W Dieser Rückstand wird mit 2 mol/L NaOH in der Wärme digeriert. Wolframsäure geht als Wolframat in Lösung und wird als Ammonium- bzw. Kaliumwolframophosphat (► S. 461), durch Reduktionsmittel (► S. 461) und mit $\text{KHSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ /Hydrochinon (► S. 462), nachgewiesen. Wolframmetall, gegluhtes WO_3 und andere schwer lösliche W-Verbindungen müssen durch Schmelzen mit NaOH, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ oder Na_2O_2 aufgeschlossen werden.

Ag Aus dem verbleibenden Rückstand wird AgCl mit halbkonzentriertem Ammoniak herausgelöst. Man säuert das Zentrifugat mit HCl an. Bei Anwesenheit von Silber ergibt sich ein weißer Niederschlag von AgCl, der zum Nachweis als Diamminsilberchlorid (► Nachweis [238]) geeignet ist. Schwer lösliche Silberhalogenide können entweder mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (► S. 511) oder durch Behandlung mit Zn in verdünnter H_2SO_4 zu elementarem Ag reduziert werden. Im ersten Falle wird die Schmelze mit Wasser extrahiert, zentrifugiert, gewaschen und der Rückstand mit verdünnter HNO_3 gelöst. Das beim zweiten Verfahren entstehende Ag wird ebenfalls in verdünnter HNO_3 gelöst.

Pb Schließlich wird zurückgebliebenes PbSO_4 (► Nachweis [291]) in Lösung gebracht.

Ta/Nb Im Rückstand verbleibendes $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ und $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ werden durch Aufschluss mit K_2CO_3 oder KOH in lösliche Verbindungen überführt und anschließend nachgewiesen (► S. 455).

16.1.2 Salzsäure-Gruppe (s. Taschenfalter)

Zum Zentrifugat der HNO_3 -sauren Lösung der Analysensubstanz gibt man in der Kälte so lange tropfenweise HCl hinzu, bis nichts mehr ausfällt (► Abb. 16.1 und ► Tab. 16.1). Der Niederschlag kann aus AgCl, Hg_2Cl_2 und PbCl_2 bestehen. Pb(II) fällt aber nicht quantitativ aus und findet sich dementsprechend ebenso wie Hg(II) auch in der Schwefelwasserstoff-Gruppe. Die Bildung von $[\text{AgCl}_2]^-$ kann bei unsachgemäßem Arbeiten (starker HCl-Überschuss beim Fällern von AgCl) dazu führen, dass Ag(I) teilweise in die Schwefelwasserstoff-Gruppe gelangt und die Hg-Nachweise beeinflusst.

Pb Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zunächst mit kaltem Wasser gründlich gewaschen, dann mit Wasser zum Sieden erhitzt und sofort zentrifugiert. Das in der Hitze gelöste PbCl_2 kristallisiert aus dem Zentrifugat beim Erkalten in charakteristischen weißen Nadeln aus. Pb(II) wird als PbSO_4 nach ► Nachweis [291] gefällt und identifiziert.

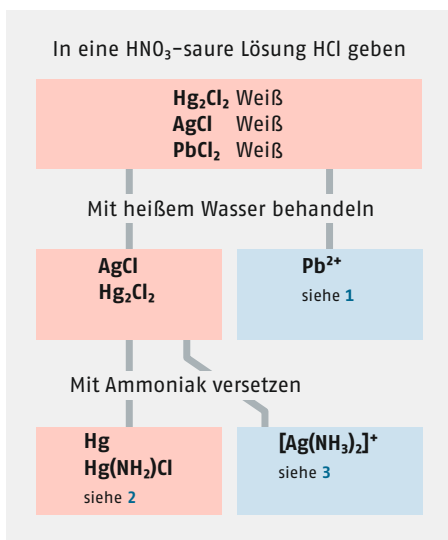


Abb. 16.1 Salzsäure-Gruppe: Trennungsschema (s. a. Tab. 16.1 und Taschenfalter)

Tab. 16.1 Salzsäure-Gruppe: Trennungsgang (s. Taschenfalter)

In Gegenwart von Ti wird die Analysenlösung mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oder Königswasser behandelt, damit Ti(II) zu Ti(III) oxidiert wird und somit in der Salzsäure-Gruppe nicht ausfällt. In diesem Falle wird auch Hg(I) oxidiert, sodass in der Salzsäure-Gruppe dann nur Ag(I) und Pb(II) abgeschieden werden.	
1 Pb^{2+}	Liegt in Lösung vor, diese wird eingedampft
Nachweis:	1. Beim Abkühlen kristallisiert PbCl_2 in Nadelform (► Nachweis [289]) 2. Durch Zugabe von H_2SO_4 fällt PbSO_4 aus (► Nachweis [291]) 3. Mikrochemisch als $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ (► Nachweis [295])
2 $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$	Fällt aus
Nachweis:	Die Bildung eines schwarzen Niederschlags geht auf elementares Hg zurück. $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ bildet einen weißen Niederschlag (► Nachweis [276]).
3 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ist in Lösung
Nachweis:	Beim Ansäuern mit HNO_3 fällt weißes AgCl aus (► Nachweis [238]).
In Lösung:	Elemente der Reduktions-, H_2S -, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und der lösl. Gruppe

Hg Einen Teil des Rückstandes aus Hg_2Cl_2 und AgCl , der zur völligen Entfernung von PbCl_2 mit heißem Wasser ausgewaschen wird, behandelt man in einem Porzellanschälchen mit halbkonz. Ammoniak. Eine tiefschwarze Färbung von Hg und $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ zeigt Hg(I) an.

Ag Man zentrifugiert ab und säuert das Zentrifugat mit HCl wieder an. Bei Anwesenheit von Ag bildet sich ein weißer Niederschlag von AgCl (► Nachweis [238]), der sich in Ammoniak löst.

Ist wenig Ag(I) neben viel Hg(I) vorhanden, so kann die Trennung mit Ammoniak versagen. Verläuft die Probe auf AgCl negativ, so erhitzt man einen anderen Teil des Rückstandes mit einigen Tropfen konz. HNO_3 . Dadurch wird Hg_2Cl_2 oxidiert und gelöst, während AgCl zurückbleibt. Nach Verdünnen mit Wasser wird zentrifugiert und der Rückstand mit Ammoniak behandelt. Dadurch löst sich von eventuell vorhandenem AgCl so viel, dass beim darauffolgenden Ansäuern mit HNO_3 eine weiße Fällung eintritt.

Übungsfragen zur Salzsäure-Gruppe (Lösungen ► S. 609)

1. Löst sich AgCl in konz. HCl auf?
2. Was versteht man unter Königswasser?
3. Löst sich AgBr besser in Ammoniak oder in einer Thiosulfatlösung? Was entsteht dabei?

16.2 Reduktionsgruppe: Trennung und Nachweis der Elemente Pd, (Pt), Au, Se und Te

Das Zentrifugat der Salzsäure-Gruppe wird sehr stark eingeeengt, wodurch auch eventuell überschüssige HNO_3 entfernt wird (◉ Abb. 16.2 und ◼ Tab. 16.2). Es darf jedoch nicht bis zur Trockne abgedampft werden, da sich sonst Se verflüchtigt. Man nimmt in H_2O bzw. verd. HCl auf, sodass die (möglichst konzentrierte) Lösung ca. 1 mol/L an HCl enthält. In stark saurer Lösung wird Pd nicht mehr reduziert, andererseits dürfen Bi(III) und Sb(III) nicht in Form ihrer Oxidchloride ausfallen.

Zu der erhaltenen Lösung wird im Überschuss festes Hydraziniumchlorid gegeben und erwärmt, wobei Au, Se, Te, und Pd elementar abgeschieden werden. Pt wird nur in Gegenwart der anderen Elemente mitreduziert. Sonst gelangt es in die Schwefelwasserstoff-Gruppe und findet sich sowohl in der Cu- als auch in der As/Sn-Gruppe wieder, da PtS_2 in gelbem Ammoniumpolysulfid teilweise löslich ist.

Die Vollständigkeit der Reduktion kann mit SnCl_2 -Lösung in einem kleinen Teil der Lösung kontrolliert werden.

Wie bei Thallium beschrieben, erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pt und Tl schwer lösliches $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$. Der Niederschlag der Reduktionsgruppe wird oxidierend mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ gelöst und eventuell vorhandenes Thallium mit 2 mol/L NaOH als $\text{Tl}(\text{OH})_3$ abgetrennt. Der $\text{Tl}(\text{OH})_3$ -Niederschlag wird in 2 mol/L HCl gelöst und die Lösung zum Zentrifugat der Reduktionsgruppe gegeben.

Au Das Zentrifugat des $\text{Tl}(\text{OH})_3$ -Niederschlags, welches die Elemente der Reduktionsgruppe enthält, wird stark eingeeengt, mit Wasser aufgenommen und mit einem Überschuss fester Oxalsäure versetzt. Beim Erwärmen scheidet sich ein rotbrauner Au-Niederschlag ab.

Pd Das Zentrifugat wird unter Kühlung mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung versetzt, wobei sich gelbes $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ bildet. Dieser Niederschlag ist in NaOH mit gelber Farbe löslich.

Pt Anschließend wird durch Zugabe von festem KCl $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ausgefällt. Dieses kann nach ► Nachweis [249] und ► Nachweis [250] für Pt(II) weiter identifiziert werden.

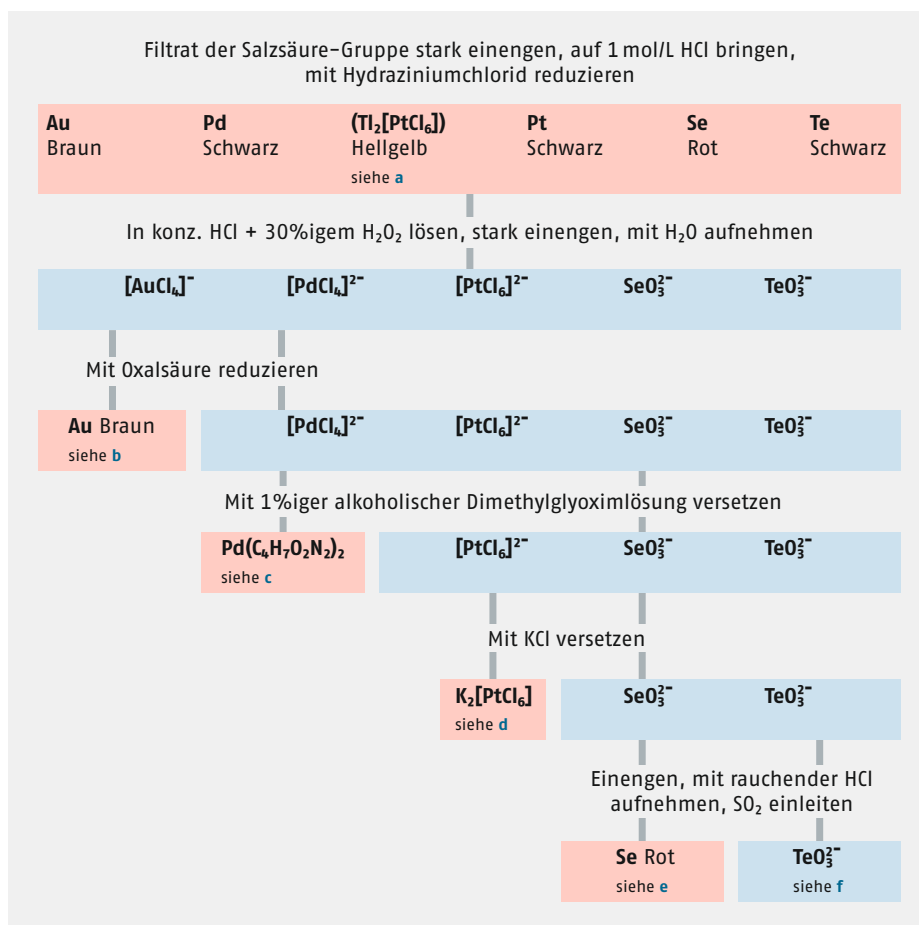


Abb. 16.2 Reduktionsgruppe: Trennungsschema (s. a. Tab. 16.2)

Se Die verbleibende Lösung, die Se und Te enthält, wird stark eingengt, mit rauchender HCl aufgenommen und in der Hitze SO₂ eingeleitet. Es fällt rotes Se aus.

Te Die abermals eingedampfte Lösung nimmt man mit Wasser auf. Beim Einleiten von SO₂ fällt schwarzes Te aus. Man identifiziert Se und Te durch Lösen in heißer konz. H₂SO₄ (► Nachweis [127](#)) und ► Nachweis [134](#)).

Behandlung von Gold-, Silber- und Platin-Spuren in einem Erz oder in einem unedlen Metall nach dem Kupellationsverfahren

Zum Nachweis müssen die Edelmetalle zunächst angereichert werden. Je nach Art des zu untersuchenden Materials dienen dazu Abrösten, Ansieden und Abtreiben.

- **Röstprozess:** Falls die Erzprobe sulfidischer Natur ist, wird sie zunächst abgeröstet. Dazu erhitzt man 5 g Erz bei Luftzutritt unter Umrühren am besten in demselben Tiegel, in dem später das sogenannte Ansieden ausgeführt wird, bis kein SO₂ mehr entweicht (Abzug!).

■ **Tab. 16.2** Reduktionsgruppe: Trennungsgang

a	Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pt(IV) und Ti(I) fällt $Ti_2[PtCl_6]$ aus. Ti(I) wird wie folgt von den Elementen der Reduktionsgruppe abgetrennt: Niederschlag der Reduktionsgruppe in HCl/H_2O_2 lösen, mit 2 mol/L NaOH $Ti(OH)_3$ ausfällen, zentrifugieren, waschen und $Ti(OH)_3$ nach Lösen in verd. HCl zum Filtrat der Reduktionsgruppe geben. Zentrifugat der $Ti(OH)_3$ -Fällung stark einengen, mit H_2O aufnehmen zur Au-Abscheidung mit Oxalsäure reduzieren usw.
b Au	Fällt als brauner Niederschlag aus
Nachweis:	(► Nachweis 245)
c $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	Fällt als gelber Niederschlag aus
Nachweis:	Der Niederschlag wird in NaOH gelöst: gelb (► Nachweis 264).
d $K_2[PtCl_6]$	Hellgelber Niederschlag. Niederschlag in HCl lösen, mit SO_2 reduzieren
Nachweis:	Mit CH_3COONa puffern. Festes Dimethylglyoxim zugeben: $Pt(C_4H_7O_2N_2)_2$ braun, blau (► Nachweis 250)
e Se	Fällt als roter Niederschlag aus
Nachweis:	Der Niederschlag löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe (► Nachweis 127).
f TeO_3^{2-}	Ist in Lösung
Nachweis:	Die Lösung wird eingedampft. Der Rückstand wird mit H_2O aufgenommen und SO_2 eingeleitet. Dabei fällt schwarzes Te aus, das sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe löst (► Nachweis 134).
In Lösung:	Elemente der H_2S^- , $(NH_4)_2S^-$, $(NH_4)_2CO_3^-$ und der lösl. Gruppe

- **Ansiedeprozess:** Das so entstandene Oxid oder 5 g einer schon in oxidischer Form vorliegenden Erzprobe werden in einem Tontiegel, der sich nach unten stark verjüngt, mit 12 g edelmetallfreiem PbO , zur Bereitung des Bleiregulus, 5 g Na_2CO_3 und 1 g $Na_2B_4O_7$ als Flussmittel sowie 1,3 g Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) als Reduktionsmittel innig gemischt.

Die Größe des Tontiegels ist so zu wählen, dass er etwa zu zwei Drittel gefüllt ist. In einem Gas- oder elektrischen Ofen erhitzt man dann bis zum klaren Schmelzfluss. Nach Beendigung der Umsetzung wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und mehrmals fest auf eine Unterlage gestellt, damit sich möglichst das gesamte geschmolzene Pb am Boden vereinigt. Der erkaltete Tiegel wird zerschlagen und der Bleiregulus (Bleikönig) von der Schlacke befreit.

Hat man eine Metalllegierung auf Spuren von Edelmetall zu untersuchen, so verschmilzt man sie, falls es sich nicht um Pb selbst handelt, mit etwa der vierfachen Menge Pb (etwa 2 g Legierung mit 5 g Pb) auf Holzkohle.

- **Abtreibeprozess:** Der so vorbereitete Bleiregulus kommt entweder in eine Kupelle, einen flachen Tiegel aus porösen, basischen, feuerfesten Steinen oder in eine kleine Vertiefung aus Kalkstein, wo er mit dem Lötrohr oder der spitzen Gebläseflamme oxidierend verschmolzen wird. Das sich bildende PbO zieht in die poröse Unterlage, während das metallische Pb immer weniger wird und sich dadurch an Edelmetall anreichert. Man treibt so weit ab, bis der Bleiregulus noch etwa 1 mm Durchmesser hat. Bei den hier verwendeten Mengen erweist es sich nicht als günstig, so weit abzutreiben, bis alles Pb oxidiert ist, wie es bei der quantitativen Analyse üblich ist. Der Bleiregulus wird gelöst und die Elemente nach den bekannten Methoden identifiziert.

Übungsfragen zur Reduktionsgruppe (Lösungen ►S. 609)

4. Wie würden Sie Gold auflösen?
5. Sn^{2+} reduziert AuCl_4^- in saurer Lösung bis zum Gold (Cassius'scher Goldpurpur). Formulieren Sie den Oxidations- und den Reduktionsschritt.
6. Mit der Cyanidlaugerei löst man elementares Gold in cyanidhaltigen Lösungen auf. Es bildet sich ein Gold(I)dicyanidokomplex. Welches Oxidationsmittel wird verwendet? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
7. Ni , Pd und Pt bilden mit Dimethylglyoxim schwerlösliche Komplexe. Geben Sie die Valenzstrichformel des Nickelkomplexes an. Welcher der Komplexe ist der stabilste? Warum?

16.3 Schwefelwasserstoff-Gruppe

16

Im Folgenden wird der H_2S -Trennungsgang zweimal beschrieben (Überblick s. ■ Tab. 16.3, ● Abb. 16.3 und ● Abb. 16.4). Je nach Anforderung ist zu entscheiden, welcher H_2S -Trennungsgang ausgeführt werden soll. Am Ende dieses Abschnitts befinden sich zusammengefasst die Übersichtstabellen, die diese Beschreibungen schematisch skizzieren.

Die Kationen dieser Gruppe fällt man aus salzsaurer Lösung durch H_2S als charakteristisch gefärbte, schwer lösliche Sulfide. $[\text{SeO}_3]^{2-}$ und $[\text{TeO}_3]^{2-}$ werden von H_2S in saurer

■ **Tab. 16.3** Überblick H_2S -Trennungsgänge

Trennungsgang I: (►S. 522)	Standardtrennungsgang der Schwefelwasserstoff-Gruppe (● Abb. 16.3). Nachweis der Elemente Hg , Pb , Bi , Cu , Cd , As , Sb und Sn ; Fällung mit H_2S -Gas (s. a. Taschenfalter)
Trennungsgang II: (►S. 528)	Erweiterter Trennungsgang der Schwefelwasserstoff-Gruppe (● Abb. 16.4) unter zusätzlicher Berücksichtigung von Ge , Se , Te , Mo und Tl Praktische Durchführung im HM-Maßstab; Fällung mit H_2S -Gas oder Thioacetamid

Lösung zu Se bzw. Te reduziert. Tl(III) wird unter den gleichen Bedingungen zu Tl(I) reduziert und primär als Gemisch von TlCl und Tl_2S gefällt. Dieses geht beim anschließenden Digerieren mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ vollständig in Tl_2S über, das in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ schwer löslich ist. Zweckmäßiger ist jedoch die im Folgenden beschriebene Reduktion und Fällung von Tl als $\text{TlI} \cdot \text{I}_2$ (► S. 534).

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Sulfide in Alkalisulfidlösung und in Alkalihydroxid kann die Schwefelwasserstoff-Gruppe in zwei Untergruppen, die **As/Sn-Gruppe** und die **Cu-Gruppe**, aufgeteilt werden. Die Sulfide werden bei längerem Stehen an der Luft, besonders in feuchtem Zustand, leicht zu löslichen Sulfaten oxidiert. Dadurch können die gefällten Kationen in die Ammoniumsulfid-Gruppe gelangen. Die Sulfide sind daher möglichst schnell von der überstehenden Lösung zu trennen und stets mit H_2S -haltigem Wasser auszuwaschen.

Da einige der Elemente der Schwefelwasserstoff-Gruppe in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten können, werden durch nachfolgende Reaktionen die Oxidationsstufen ermittelt.

As Den Sodauszug mit HNO_3 ansäuern, AgNO_3 zusetzen, von etwa ausgefallenem AgCl abzentrifugieren und mit Ammoniak überschichten: Ein gelber Ring deutet auf AsO_3^{3-} , ein brauner Ring auf AsO_4^{3-} hin. Den Sodauszug dann weiter mit H_2SO_4 ansäuern und KI zugeben. Eine Iodausscheidung zeigt AsO_4^{3-} oder SbO_4^{3-} an.

Sb Der Sodauszug wird mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt und ammoniakalische AgNO_3 -Lösung zugegeben. Die Ausscheidung von schwarzgrauem Ag deutet auf Sb(III) hin. Weiter wird der mit H_2SO_4 angesäuerte Sodauszug mit KI geprüft. Eine Iodausscheidung macht die Anwesenheit von Sb(V) wahrscheinlich.

Sn Die salzsaure Lösung der Ausgangssubstanz geht in Gegenwart von Sn(II) mit HgCl_2 die bekannte Reaktion unter Ausscheidung von Hg_2Cl_2 bzw. Hg ein. Das Ausbleiben der Reaktion weist auf Sn(IV) hin.

Bei der Beurteilung dieser Reaktionen muss man sehr vorsichtig sein, da sie zum Teil mehrdeutig sind.

16.3.1 Trennungsgang I: Standardtrennungsgang für die Schwefelwasserstoff-Gruppe (s. Taschenfalter)

In der Analysenlösung können enthalten sein: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb und Sn (◉ Abb. 16.3 und ◼ Tab. 16.4).

Vorproben

Hinweise auf die genannten Elemente kann man durch die **Lötrohrprobe** erhalten. Während die **Flammenfärbung** nur allgemein auf Schwermetalle schließen lässt, kann man mit der **Phosphorsalz- bzw. Boraxperle** Cu und Sn erkennen. Durch die **Glühröhrchenprobe** kann man auf Hg und As, evtl. auch auf Cd schließen. Die **Marsh'sche Probe** ist die Vorprobe auf As und Sb. Die **Leuchtprobe** auf Sn ist recht spezifisch und gegebenenfalls auch als Nachweis zu verwenden.

Lösen und Aufschließen

Auch hier wird man zunächst versuchen, die Substanz mit HCl in Lösung zu bringen. Vielleicht wird dies jedoch nicht gelingen, wenn schwer lösliche Sulfide vorliegen. Bei Verwendung von Königswasser ist die HNO_3 weitgehend abzdampfen, um eine größere Schwefelabscheidung beim Erhitzen von H_2S zu vermeiden. Ein völliges Eintrocknen muss unbedingt vermieden werden, da sich hierbei Hg- und As-Verbindungen verflüchtigen.

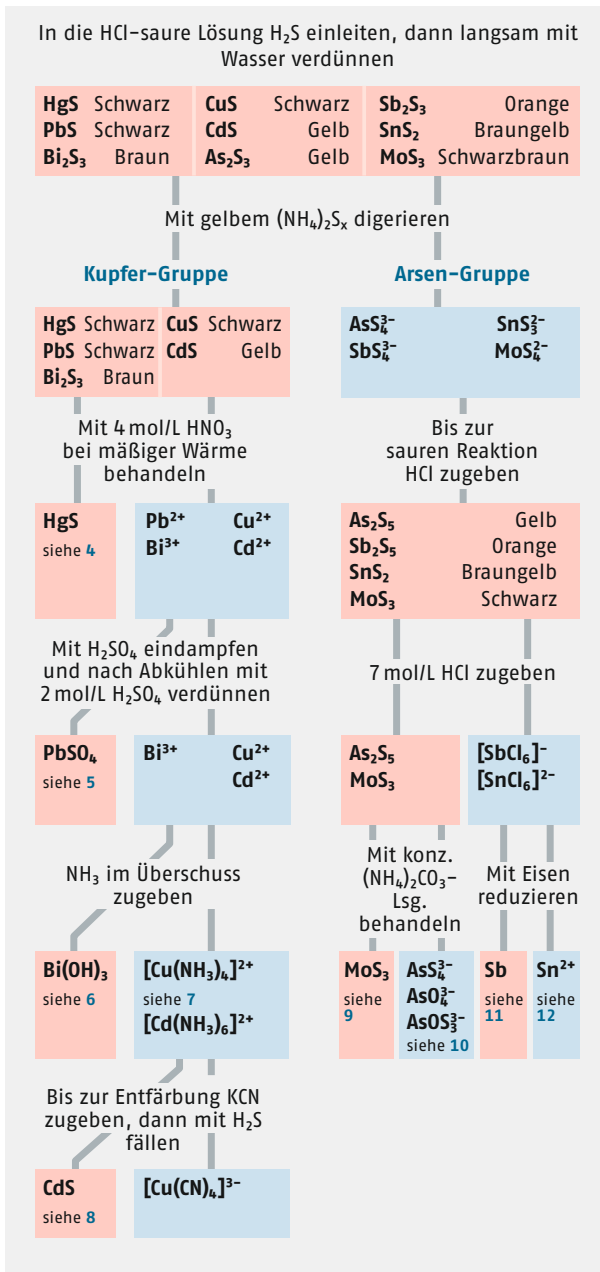


Abb. 16.3 Trennung und Nachweis der Schwefelwasserstoff-Gruppe (bei Abwesenheit der selteneren Elemente): Trennungsgang I (s. a. Tab. 16.4 und Taschenrechner)

Als in Säuren schwer lösliche Verbindungen kommen hier **Zinnstein** SnO_2 , weiß, bzw. SnO , schwarz, infrage. Diese werden durch den **Freiberger Aufschluss** aufgeschlossen (► S. 513). Die entstandene Schmelze laugt man mit Wasser aus, filtriert und versetzt mit HCl, wobei gelbes SnS_2 ausfällt. Der Sulfidniederschlag kann je nach Art der Analyse allein oder zusammen mit den gefällten Sulfiden des Trennungsganges weiterverarbeitet werden.

■ **Tab. 16.4** Trennung und Nachweis der Schwefelwasserstoff-Gruppe (bei Abwesenheit der selteneren Elemente): Trennungsgang I (s. Taschenfalter)

4	HgS	Löst sich in HNO_3/HCl
Nachweis:	1. Durch Amalgambildung mit unedleren Metallen (► Nachweis 267) 2. Durch Reduktionsmittel (SnCl_2) Bildung von Hg_2Cl_2 (weiß) und Hg (schwarz) (► Nachweis 281)	
5	PbSO_4	Löst sich in Ammoniumtartrat-Lösung
Nachweis:	1. Durch Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fällt gelbes PbCrO_4 (► Nachweis 294) 2. Durch Zusatz von Cu-acetat und KNO_2 fällt $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$ (► Nachweis 295) aus	
6	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Löst sich in HCl
Nachweis:	1. Mit Dimethylglyoxim + NH_3 gelber Niederschlag (► Nachweis 303) 2. Neutralisieren und mit alkal. Stannat(II)-Lösung versetzen (Bi schwarz) (► Nachweis 301)	
7	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ist an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen (► Nachweis 305)
8	CdS	Ist an der gelben Farbe des Niederschlags zu erkennen (► Nachweis 329)
9	MoS_3	Der Niederschlag ist mit Schwefel vermischt und löst sich in Königswasser; nach Abrauchen wird in 2 mol/L HCl gelöst.
Nachweis:	Bei Zusatz von NH_4Cl und Na_2HPO_4 scheiden sich feine gelbe Kristalle von Ammoniummolybdophosphat ab (► Nachweis 577).	
10	$\text{AsS}_4^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$	Die Lösung wird mit H_2O_2 versetzt; beim Erwärmen bildet sich AsO_4^{3-} .
Nachweis:	H_2O_2 und Mg^{2+} zugeben; $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert weiß (► Nachweis 357)	
11	Sb	Löst sich in 7 mol/L HCl + wenig HNO_3
Nachweis:	Stark verdünnen und H_2S einleiten: Sb_2S_3 (orange) fällt aus (► Nachweis 364)	
12	Sn^{2+}	Verbleibt in der Lösung
Nachweis:	1. Mit HgCl_2 bilden sich weißes Hg_2Cl_2 und schwarzes Hg (► Nachweis 281d). 2. Leuchtprobe (► Nachweis 374d)	
In Lösung:	Elemente der Urotropin- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe und der lösl. Gruppe	

Bei einer Schmelze mit der vierfachen Menge KCN (Abzug!) entsteht metallisches Zinn, das durch längeres Kochen mit HCl in Lösung gebracht werden kann. Als weitere in Säuren schwer lösliche Verbindung kann weißes PbSO_4 vorliegen, das sich in ammoniakalischer Tartratlösung oder konz. Laugen auflöst.

Störende Anionen, wie z. B. Oxalat und Tartrat, müssen vor Beginn des Trennungsganges, wie auf ► S. 307 beschrieben, entfernt werden.

H₂S-Fällung

Zur Fällung der Sulfide wird unter dem Abzug in die heiße, auf ein geringes Volumen eingeeingte, noch 2–3 mol/L HCl enthaltende Lösung H₂S eingeleitet und zur Abscheidung des CdS mit kleinen Portionen Wasser auf das Fünffache verdünnt. Für die Sulfidfällung eignet sich auch frisch bereitetes H₂S-Wasser. Aus der Reihenfolge des Auftretens verschieden farbiger Sulfide können wichtige Hinweise auf die Zusammensetzung der Probe erhalten werden. Der Reihe nach gefällt werden: As₂S₃, gelb, SnS₂, hellgelb, Sb₂S₃, orange, HgS, PbS, CuS, SnS, und Bi₂S₃, braun bzw. schwarz, CdS, gelb.

Der Niederschlag wird sofort abzentrifugiert und mit H₂S-Wasser, dem einige Körnchen Ammoniumacetat zugesetzt werden, gewaschen, bis keine Cl⁻-Ionen mehr nachzuweisen sind. Das Waschwasser wird verworfen. Das Zentrifugat selbst dient zum Nachweis der anderen Elemente.

Trennung in Kupfer-Gruppe und Arsen/Zinn-Gruppe mit (NH₄)₂S_x

Die Sulfide überführt man in eine Porzellanschale und behandelt sie bei mäßiger Wärme (etwa 60 °C, nicht in der Siedehitze) unter Umrühren etwa 10 min lang mit gelbem (NH₄)₂S_x. Beim Digerieren lösen sich As, Sb, Sn und spurenweise Cu, während Hg, Pb, Bi, Cu und Cd zurückbleiben.

Trennung in Kupfer-Gruppe und Arsen/Zinn-Gruppe mit LiOH/KNO₃

Die H₂S-Niederschläge werden einige Minuten in 2 mL einer (1 % LiOH, 5 % KNO₃-Lösung auf dem Wasserbad digeriert. Die Sulfide gehen dabei unter Bildung von Hydroxy-, Thio- bzw. Oxothiokomplexen in Lösung. Sn(II)-Sulfid wird nur langsam in Sn(OH)₄ überführt. Das Nitrat beschleunigt die Reaktion zum Hydroxostannat(IV) [Sn(OH)₆]²⁻ durch die Oxidation des Sn(II) zum Sn(IV). Beim Ansäuern solcher S²⁻-enthaltenden Lösungen fallen dann wieder die Sulfide (SnS₂, As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅) im Gemisch mit Sn(OH)₂ und Sn(OH)₄ aus. Der Vorteil dieser Methode ist die Vermeidung der Bildung von H₂S und Schwefel. Außerdem bleiben CuS und HgS quantitativ in der Kupfergruppe, sofern nicht über 60 °C erwärmt wird.

Trennung und Nachweise der Kupfer-Gruppe

Hg Der abgetrennte Rückstand wird mit (NH₄)₂S-haltigem Wasser gewaschen und 2–3 min mit einer Mischung aus einem Teil konz. HNO₃ und 2 Teilen Wasser behandelt. Der Rückstand, der nach der Behandlung mit HNO₃ verbleibt, kann schwarzes HgS oder auch weißes Hg₂(NO₃)₂, vermischt mit weißlichem Schwefel, enthalten. Er wird in Königswasser gelöst, dann wird bis fast zur Trockne verdampft und mit wenig Wasser aufgenommen. In der Lösung wird Hg durch Amalgambildung mit Kupferblech (► Nachweis [267]), durch Zugabe von SnCl₂ (► Nachweis [281]) sowie als Co[Hg(SCN)₄] (► Nachweis [282]) nachgewiesen. Zur Identifizierung eignen sich auch die Bildung von Hg(II)-Reineckat (► Nachweis [283]) und von Cu₂[HgI₄] (► Nachweis [284]).

Pb Das Zentrifugat des HgS-Rückstandes wird unter Zusatz von 1–2 mL konz. H₂SO₄ in einer Porzellanschale so weit eingedampft, bis weiße Nebel entstehen und die gesamte HNO₃ restlos entfernt ist. Man lässt erkalten und fügt ungefähr das gleiche Volumen verd. H₂SO₄ hinzu. Ist Pb zugegen, bildet sich ein weißer Niederschlag von PbSO₄. Bei starker