

# Teil A

## Theoretische Grundlagen

1	Einführung in die Allgemeine Chemie . . . . .	3
2	Chemie der wässrigen Lösungen und Ionenlehre . . . . .	41
3	Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz . . . . .	53
4	Säuren und Basen . . . . .	65
5	Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte . . . . .	85
6	Elektrochemie . . . . .	99
7	Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff . . . . .	109
8	Komplexchemie . . . . .	119
9	Chemie der Chelatliganden . . . . .	141
10	Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen . . . . .	155
11	Zur Nomenklatur anorganischer Verbindungen . . . . .	169



# 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 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  $^{12}\text{C}$  (► 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  $^{12}\text{C}$  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**  $N_{\text{A}}$  bezeichnet ( $N_{\text{A}} = 6,022142 \cdot 10^{23} \pm 0,000001 \cdot 10^{23}$ ).

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 Mendelejeff* (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  $\alpha$ -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

### 1.2.1 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 unbekanntem 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 %  $^{12}\text{C}$  und 1,11 %  $^{13}\text{C}$ . 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 Einsteinschen 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,  $\lambda$  = 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.

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

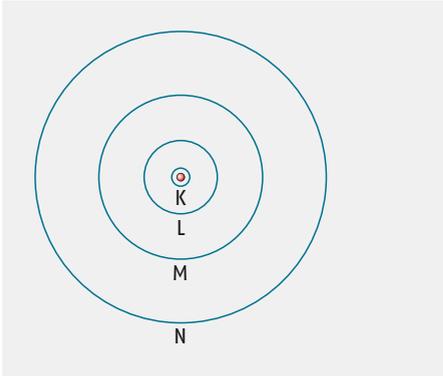
Da nur bestimmte Elektronenbahnen und damit auch nur bestimmte konstante Energiedifferenzen möglich sind, erklärt sich somit zwanglos das beobachtete **Linienpektrum des H-Atoms**. Bohr gelang es mithilfe seiner Theorie, das Linienpektrum des H-Atoms genau zu berechnen und sogar noch nicht bekannte Linienserien 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  $\text{He}^+$  und  $\text{Li}_2^+$  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 Linienpektrums 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:

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

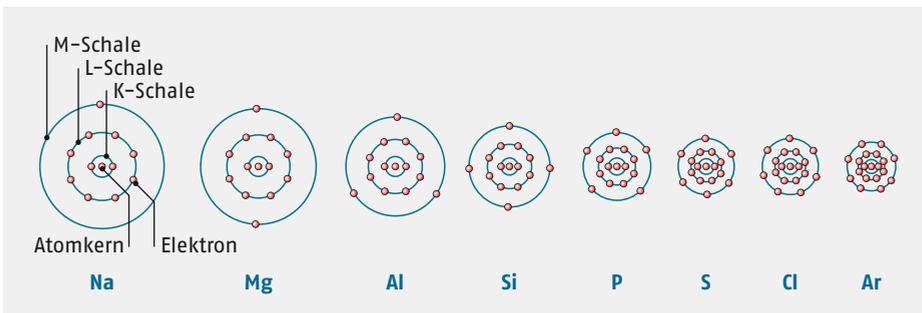
Im Grundzustand mit  $n = 1$  beträgt der Radius in guter Übereinstimmung mit der Voraussage von Rutherford (► Kap. 1.2.1)  $r = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Bei den angeregten Zuständen nehmen die Bahnradien bei steigender Energie mit  $n^2$  zu (◉ Abb. 1.1). Hieraus folgt letztendlich das **Schalenmodell 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)

Elektronenschale	Hauptquantenzahl	Nebenquantenzahl	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



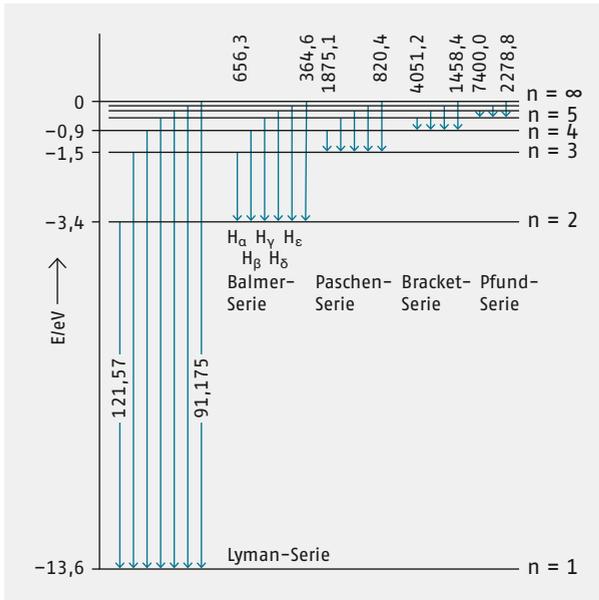
○ **Abb. 1.2** Schematische Darstellung des Atomaufbaus der Elemente Na bis Ar nach dem Schalenmodell

### 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  $\psi$  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

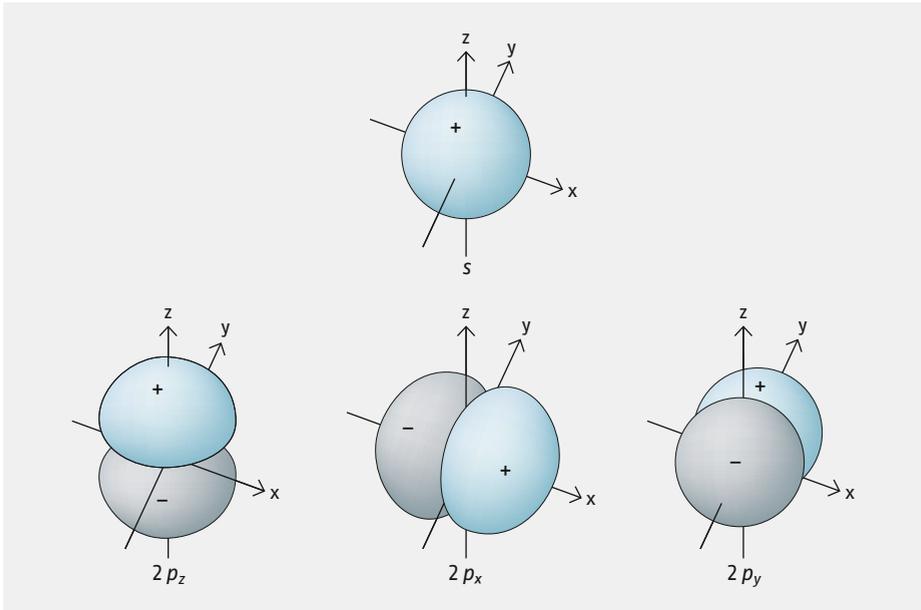
1. Hauptquantenzahl  $n$  mit den Werten  $1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl  $l$  mit den Werten  $0, 1, 2, \dots, n-1$ .
3. Magnetquantenzahl oder Orientierungsquantenzahl  $m$  mit allen ganzzahligen Werten zwischen  $-l$  und  $+l$ .
4. Spinquantenzahl  $s$  mit den Werten  $+\frac{1}{2}$  und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

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.

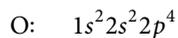
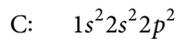
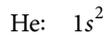
Zur Bezeichnung der Orbitale wählt man eine Kombination aus der vorangestellten Hauptquantenzahl, der Nebenquantenzahl als Buchstaben und der Orientierungsquantenzahl als Index, der die Richtung bezüglich der Koordinatenachsen wiedergibt. Demgemäß spricht man von einem  $1s$ -,  $2p_x$ - oder  $3d_{xy}$ -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 Elektronenanzahl 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 energiegelichen 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**, die auch als  $d$ -Elemente bezeichnet werden, 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  $ns$ - 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:  $\text{N}^{3-}$ : 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 <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ra <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>
<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 <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	B <sup>3+</sup>
<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:

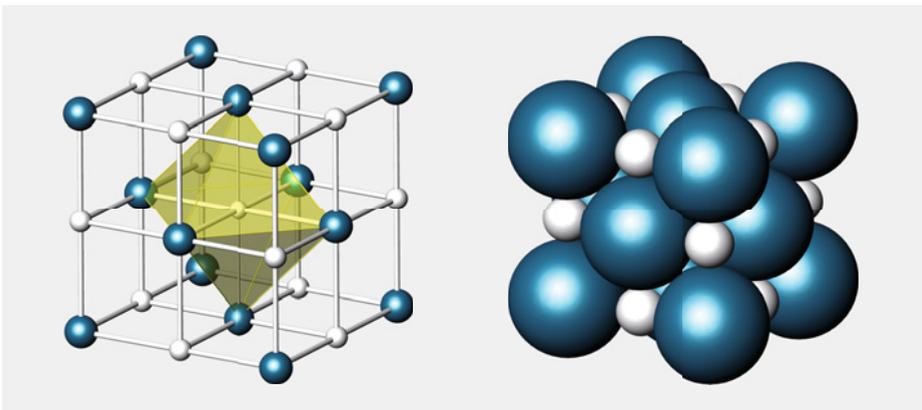
$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^+ e^+ \cdot z^- e^-}{r^2}$$

|  $e^+$ ,  $e^-$  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)

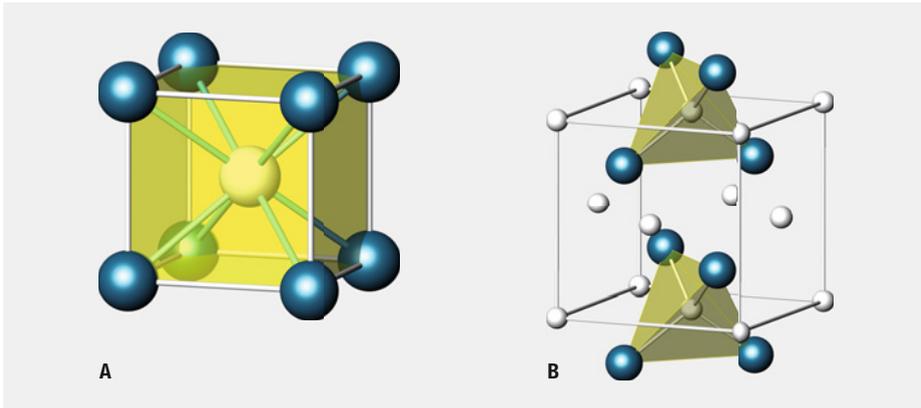
Die entgegengesetzt geladenen Ionen nähern sich einander so weit, bis die elektrostatische Anziehung durch die Abstoßungskräfte der gleichsinnig geladenen Elektronenhüllen und Kerne kompensiert wird. Die Abstoßung kann auch damit erklärt werden, dass sich die voll besetzten Orbitale von Kation und Anion 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  $\text{Na}^+$  in der NaCl-Struktur sechs  $\text{Cl}^-$ -Nachbarn in oktaedrischer Anordnung (○ Abb. 1.5). Im CsCl-Gitter ist das größere  $\text{Cs}^+$  (KZ 8) würfelförmig von acht  $\text{Cl}^-$ -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  $\text{AB}_2$ -Typen  $\text{SiO}_2$  (Cristobalit),  $\text{TiO}_2$  (Rutil) und  $\text{CaF}_2$  (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.



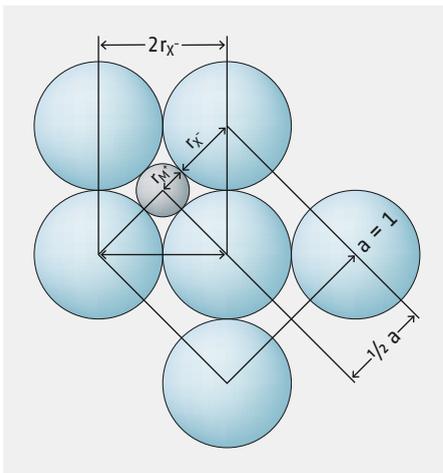
○ **Abb. 1.5** Struktur von NaCl (Ausschnitt)



○ **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)	(Würfellücke)
$0,225 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,414$	$0,414 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,732$	$0,732 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 1,0$



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

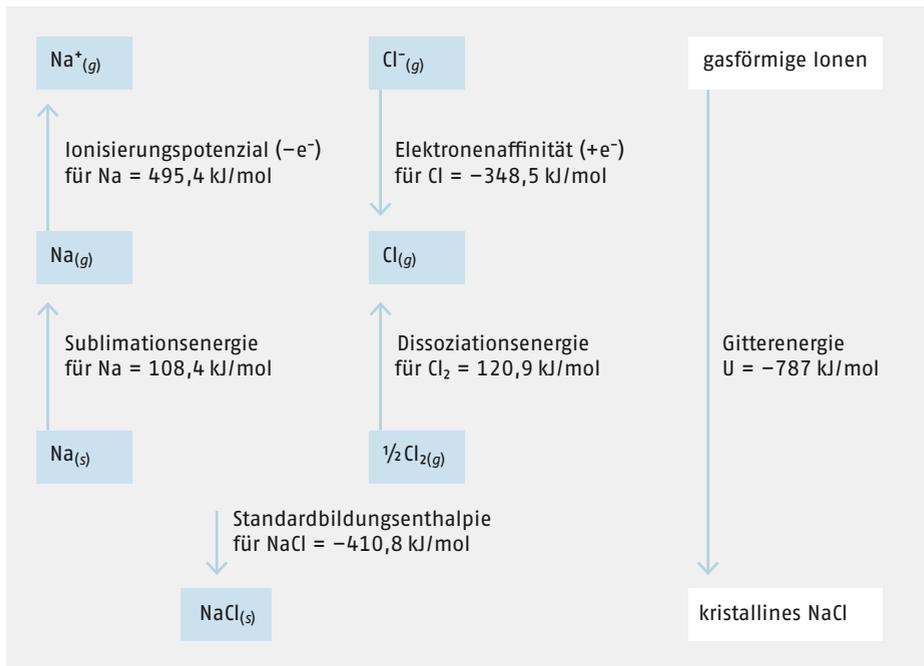
$$r_{M^+} + r_{X^-} = \sqrt{2}r_{X^-}$$

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

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

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.

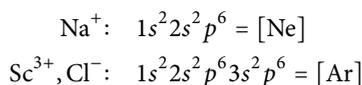


○ **Abb. 1.8** Born-Haber-Schema zur Ermittlung der Gitterenergie von NaCl

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  $\text{Cl}_2$ -Molekülen Chloratome bildet. Nur die mit der Elektronenaufnahme zum  $\text{Cl}^-$ -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.

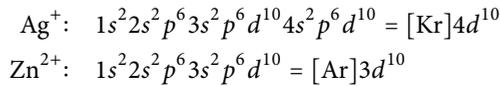
### Ionentypen und ihre Beständigkeit

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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  oder auch  $\text{Cl}^-$  vorliegt; in Klammern ist jeweils das Edelgas mit gleicher Elektronenkonfiguration angegeben:

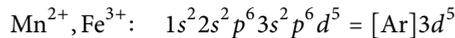


Eine ähnlich gute Stabilität weisen Ionen wie  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  mit einer **Pseudo-Edelgas-Elektronenkonfiguration** auf. Sie verfügen neben der abgeschlossenen Elektronenschale

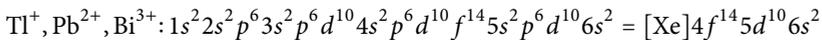
der Edelgase noch über ein volles  $d$ -Niveau und erfüllen somit die Bedingung, dass keine unvollständig besetzten Elektronenschalen vorhanden sind.



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  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ :



Ein Sonderfall liegt bei den schweren Hauptgruppenelementen vor. Hier findet man die stabilen Ionen  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  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:  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$  und  $\text{Bi}^{5+}$ . Letztere sind dementsprechend starke Oxidationsmittel.

Neben den aufgeführten Ionentypen existieren bei den Nebengruppenelementen viele ebenfalls recht stabile Ionen wie z. B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $100\text{ °C}$  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  $12\text{ °C}$  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.

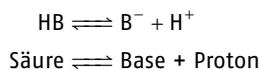
## 4 Säuren und Basen

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:

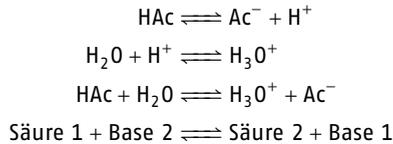


Da es sich bei einem Proton lediglich um einen H-Atomkern ohne Elektronenhülle handelt, können Protonen in Lösungen oder anderen kondensierten Phasen nicht isoliert auftreten. Dies bedeutet, dass eine Säure nur dann ein Proton abgeben kann, wenn eine Base vorhanden ist, die das Proton übernimmt und kovalent 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 HOAc ( $\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 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:

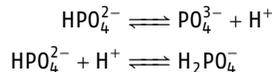


Da zwei Säure-Base-Paare miteinander wechselwirken, führt die Protonenaustauschreaktion zu einem Gleichgewicht.

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.

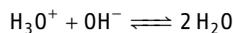
Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besitzt zwei Protonen, Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  drei Protonen, die sie nacheinander abgeben können. In diesen Fällen liegen **mehrwertige** oder **mehrprotonige Säuren** vor.

Einige Stoffe, wie z. B.  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  mit der Base  $\text{OH}^-$  wird **Neutralisation** genannt.



Die Neutralisation ist eine stark exotherme Reaktion, die mit der Freisetzung von 57,6 kJ pro Mol  $\text{H}_2\text{O}$  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

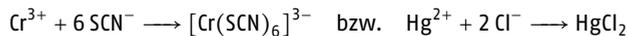
freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Die Definitionen unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Säure. Nach *Lewis* ist das Proton die Säure, denn es wird von der Base unter Bildung einer koordinativen Bindung aufgenommen und ist damit der Elektronenpaar-Akzeptor. Ganz allgemein ist eine Lewis-Säure ein Ion oder ein Molekül mit einer Elektronenpaar-Lücke. Dies ist beispielsweise bei den Borhalogeniden  $\text{BX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) (► S. 33) oder bei  $\text{PCl}_5$  der Fall. So reagiert  $\text{BF}_3$  mit  $\text{NH}_3$  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.  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ . Weiche Säuren sind gut polarisierbar, z. B.  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Analoges gilt für Basen: hart sind z. B.  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  und weich sind  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . 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 *Bronsted* reagieren mit Wasser unter Ausbildung eines Gleichgewichts für das das MWG formuliert werden kann.

Für eine schwache Säure gilt:

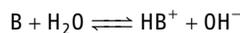


$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_S$$

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

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

Für eine schwache Base gilt:



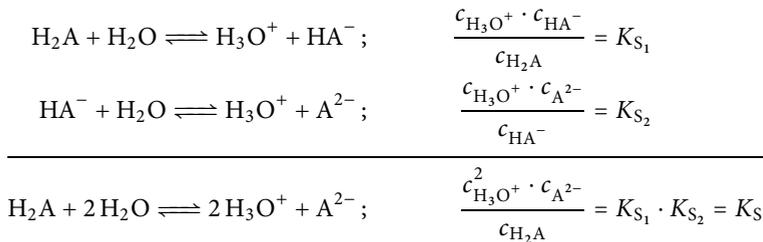
$$\frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_\text{B} \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} = K'_\text{B} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_\text{B}$$

$K_\text{S}$  wird als **Säure-Dissoziationskonstante** oder einfach als Säurekonstante und  $K_\text{B}$  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

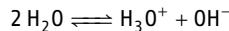
Die Dissoziation einer mehrwertigen Säure erfolgt schrittweise und jeder einzelnen Stufe der Protonenabgabe entspricht ein eigenes Gleichgewicht und eine eigene Gleichgewichtskonstante bzw. Säurekonstante. Die Gleichgewichtskonstante der Summenreaktion ist das Produkt der Einzelkonstanten.



## 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -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  $\text{H}^+$ - (vereinfachte Schreibweise, ►Kap. 2.2, S. 42) und  $\text{OH}^-$ -Ionen in reinem Wasser können im MWG anstelle der Aktivitäten die Stoffmengenkonzentrationen angesetzt werden:

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

### 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  $K_W$ :

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ bei } 22^\circ\text{C}$$

Für eine neutrale wässrige Lösung oder reines Wasser gilt:

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

Für eine saure Lösung gilt:

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

Für basische Lösungen gilt:

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

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

#### Beispiel: Berechnung der $\text{OH}^-$ - und $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration

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

### 4.4.3 Definition des pH-Werts

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

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

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

Temp. /°C	$K_W / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	$\text{p}K_W$	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  $\text{H}^+$  und gleichviel  $\text{OH}^-$ -Ionen vorhanden und der verkleinerte pH-Wert bedeutet nicht, dass eine saure Reaktion vorliegt.

#### Beispiel: Berechnung von pH-Wert und $\text{H}^+$ -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

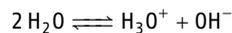
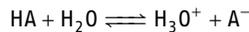
## 4.5 pK-Werte von Säuren und Basen

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.

	pK <sub>S</sub> bzw. pK <sub>B</sub> -Werte	
Sehr starke Säuren bzw. Basen	< 0	
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
Sehr schwache Säuren bzw. Basen	> 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  $K_{\text{S}}$ - und  $K_{\text{B}}$ -Werte nicht unabhängig voneinander. Wie die nachfolgende Betrachtung zeigt, sind sie über das Ionenprodukt des Wassers  $K_{\text{W}}$  miteinander verknüpft:



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

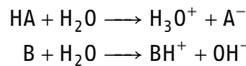
$$K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$$

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

### 4.5.1 Starke Säuren und starke Basen

Bei starken einwertigen Säuren kann man annehmen, dass sie vollständig in  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und die korrespondierende Base dissoziiert sind, sodass die Gesamtkonzentration der Säure  $c_0$  der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration entspricht. Entsprechend gilt für starke Basen, dass sie

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



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

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

(Analoges gilt für starke Basen.)

Für eine genaue Rechnung müssen die Aktivitäten angesetzt werden:

$$\begin{aligned}a_{\text{H}^+} &= f \cdot c_{\text{H}^+} \\ \text{pH}_a &= -\log(f \cdot c_{\text{H}^+}) \\ \text{pH}_a &= \text{pH} - \log f\end{aligned}$$

---

#### Beispiel: $\text{pH}_a$ -Wert einer Lösung von 0,1 mol/L HCl

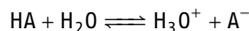
Der mittlere Aktivitätskoeffizient  $f$  von 0,1 mol/L HCl beträgt 0,796.

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


---

### 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  $c_{\text{HA}}$  näherungsweise die Gesamtkonzentration  $c_0$  angenommen werden. Außerdem ergibt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht, dass genauso viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen wie  $\text{A}^-$ -Ionen gebildet werden, sodass  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$ . Hieraus folgt:

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

$c_{\text{H}^+}$  und pH-Wert einer 0,1 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

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

Vereinfachend kann gesetzt werden:

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+} &= c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}; \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_0 = 0,1 \text{ mol/L} \\c_{\text{H}^+}^2 &= 10^{-4,75} \cdot 10^{-1} = 10^{-5,75} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \\c_{\text{H}^+} &= 10^{-2,88} \text{ mol/L} \\p\text{H} &= 2,88\end{aligned}$$

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  $K_{\text{B}}$  durch  $K_{\text{S}}$  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  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Lösung ( $K_{\text{S}} = 10^{-4,75}$ )**

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+} &= \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-4,75}}{10^{-1}}} \text{ mol/L} = \sqrt{10^{-17,75}} \text{ mol/L} = 10^{-8,88} \text{ mol/L} \\p\text{H} &\approx -\log c_{\text{H}^+} = 8,88\end{aligned}$$

### 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 Umschlagspunkt des Indikators liegt bei demjenigen pH-Wert, für den die Konzentration der farbigen korrespondierenden Base  $\text{A}^-$  ebenso groß ist wie die Konzentration der farbigen oder gelegentlich auch farblosen Indikatorsäure HA. Für den Umschlagspunkt gilt also:

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

Somit hat die Wasserstoffionenkonzentration am Umschlagspunkt numerisch denselben Wert wie die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{S}}$ . 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 Umschlagsintervalls	pH des Umschlagspunktes	Farbe im		Farbe beim Umschlagspunkt	Konzentration der Indikatorlösung
			sauren Gebiet	alkalischen Gebiet		
Methylorange	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	Violettrot	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.

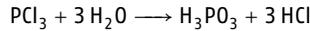
#### Versuch: Farbumschlag von Indikatoren

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

## 4.6 Hydrolyse

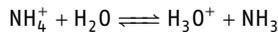
- **MERKE** Eine Hydrolyse ist eine chemische Reaktion, bei der unter Einwirkung von Wasser die kovalente Bindung einer Verbindung gespalten wird.

Beispiele hierfür sind die Reaktionen von  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{PCl}_3$  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.

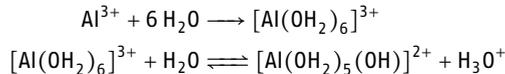
So reagiert beispielsweise eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser sauer, da das Ammoniumion eine Säure ist:



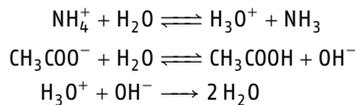
Salze wie  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  ergeben in Wasser eine alkalische Reaktion, da ihre Anionen Basen sind:



Die Ionen von Salzen wie  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{AlCl}_3$  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 die gebildeten  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Wasser reagieren:



### Versuch: Hydrolyse von Salzen

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

$\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : Alkalische Reaktion, grüne Farbe

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

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ : Saure Reaktion, violettrote Farbe

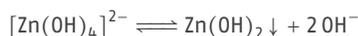
### 4.6.1 Verdünnung und Temperaturänderung

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

#### Versuch: Einfluss von Verdünnung und Temperatur auf die Hydrolyse

**Hydrolyse von  $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ :** 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. 447): Zu einer  $\text{Zn}^{2+}$ -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.



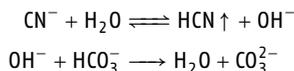
Zu weiteren Versuchen zur Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur siehe bei Al(III) (►S. 410) und Fe(III) (►S. 401).

### 4.6.2 Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte

Werden die bei der Hydrolyse entstehenden  $\text{H}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -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.

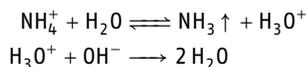
#### Bildung flüchtiger Verbindungen

Cyanide reagieren mit Wasser als Base und bilden teilweise HCN und  $\text{OH}^-$ . Durch Zugabe von Säuren wie  $\text{HCO}_3^-$  und Vertreiben von HCN wird die Hydrolyse vollständig:



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

Beim Versetzen einer Ammoniumsalzlösung mit Lauge bildet sich  $\text{NH}_3$ , das durch Erwärmen vertrieben werden kann.

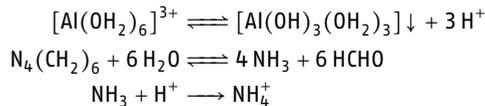


Diese Reaktion kann als Nachweis von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{NH}_4^+$ -Salzen benutzt werden (►Nachweis [\[625\]](#)).

### Bildung schwer löslicher Verbindungen

Wie oben erläutert wurde, sind die Aquakomplexe der höher geladenen Kationen, wie  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , Säuren. In Gegenwart von Ionen oder Molekülen, die als Basen wirken, z. B.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{NH}_3$ , oder die Wasserstoffionen in einer Nebenreaktion verbrauchen, wie z. B. Urotropin  $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$  (► S. 92) und  $\text{NO}_2^-$ , 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.

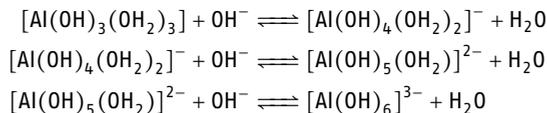
Urotropin liegt in  $\text{NH}_3$  und Formaldehyd teilweise hydrolysiert vor. Unter Einwirkung schwacher Säuren wie  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  wird das Ammoniak aus dem Gleichgewicht entfernt und so das Gleichgewicht (s. u.) nach rechts verschoben. Der Aquakomplex geht dabei in das schwer lösliche Hydroxidgel über.



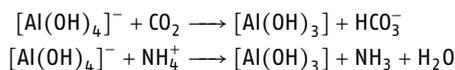
Vorteil dieser Methode ist, dass die Lösung im schwach sauren Gebiet verbleibt und dadurch eine Abtrennung der Hydroxide  $\text{M}(\text{OH})_x$  mit  $x \geq 3$  von denjenigen mit  $x = 2$  gelingt. Außerdem ist die Fällung von amphoterem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vollständig, da kein Hydroxokomplex gebildet werden kann. Auch wird die im Alkalischen leicht erfolgende Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  durch Luftsauerstoff zu  $\text{MnO}_2$  verhindert, sodass kein  $\text{MnO}_2$  mitfällt.

Die Abtrennung der drei- und vierwertigen Kationen im schwach sauren Gebiet (pH = 4–5) gelingt auch mit einem Essigsäure/Acetat-Puffergemisch. Dies ist besonders für die Trennung von Eisen und Mangan eine gute Methode. Hierbei wird vom  $\text{Fe}^{3+}$  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 $\text{OH}^-$ -Konzentration einer $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Lösung

Eine Hydroxoaluminatlösung wird mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{Ag}^+$ -Ion das Zentralatom, die beiden  $\text{NH}_3$ -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  $\text{Cl}^-$  keine Fällung von  $\text{AgCl}$ .

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.  $\text{BF}_4^-$  entsteht formal aus einem  $\text{B}^{3+}$ -Kation als Zentralion und vier  $\text{F}^-$ -Ionen, die als Liganden am Zentralion koordinativ gebunden werden. Die Ladung des Komplexes entspricht der Summe der Ladungen seiner Bestandteile.  $\text{Zn}^{2+}$  tritt mit  $\text{OH}^-$  zu schwer löslichem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zusammen (► S. 397). Dagegen erfolgt bei Zugabe von  $\text{NH}_3$  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:  $\text{Fe}^{2+}$  bildet mit  $\text{S}^{2-}$  in ammoniakalischer Lösung schwarzes  $\text{FeS}$  (► S. 404), mit  $\text{OH}^-$  farbloses  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (► S. 402). Das Hexacyanidoferrat(II)-Ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  gibt dagegen mit  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  keine Niederschläge. Dafür setzt sich das  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion mit  $\text{Fe}^{3+}$  zu Berliner Blau (► S. 303) und mit  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{NH}_3$  bildet sich der tiefblaue  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplex, Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) (► S. 385) ist intensiv rot;  $\text{CuSO}_4$  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.  $\text{HCl}$  bildet sich dagegen ein tiefgelber Chloridokomplex, mit  $\text{SCN}^-$  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  $\text{K}^+$ -, ein  $\text{Fe}^{2+}$ - und sechs  $\text{CN}^-$ -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  $\text{Ag}^+$ -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

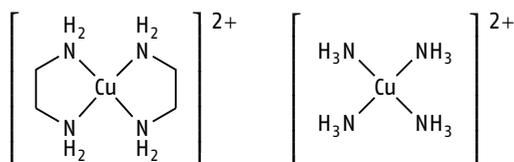
#### Zentralatome

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  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  vorkommen.

#### Liganden

Häufig sind die Liganden einfache Anionen wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{CN}^-$ . Aber auch Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CO}$  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.  $\chi\eta\lambda\eta$  = Krebschere). 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  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentralion aus, sodass die Koordinationszahl 4 resultiert. Es sind dabei zwei Fünfringe entstanden:



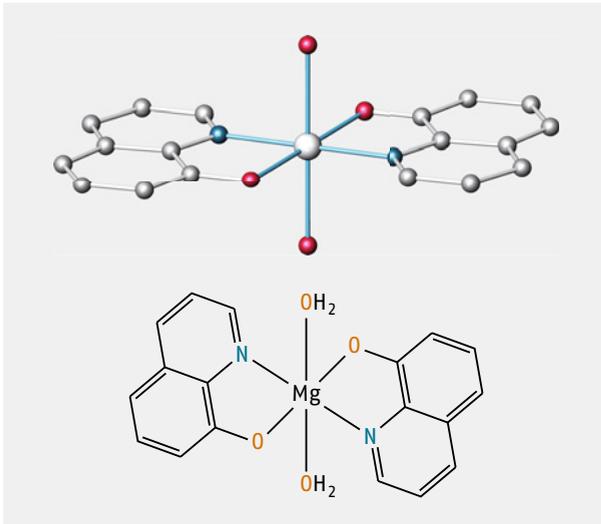
Der Chelatkomplex hat wie das Zentralion die Ladung 2+. Man erkennt die Ähnlichkeit mit dem Kupfertetrammin-Komplex,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

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.

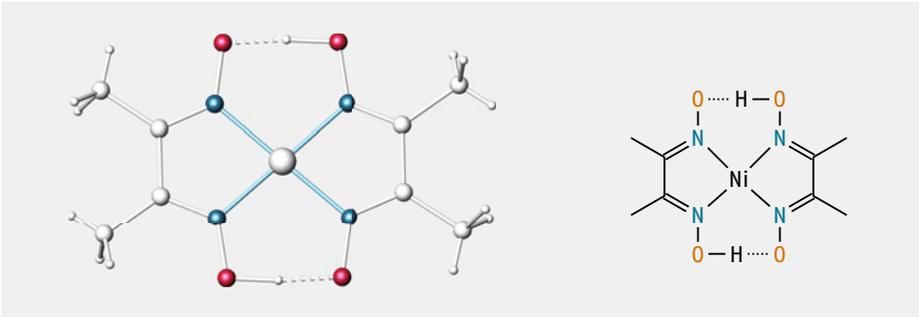
auch in der Stabilisierung wenig beständiger Oxidationsstufen, z. B. Ag(II) im Bis(2,2'-bipyridin)silber(II)-peroxodisulfat  $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]\text{S}_2\text{O}_8$  (► S. 142).

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.

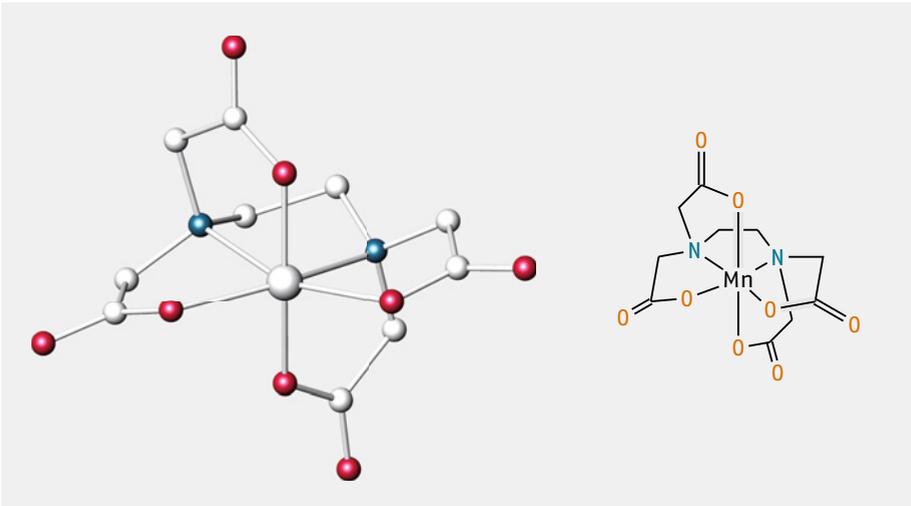
Die sogenannten **Komplexone**, zu deren wichtigsten Vertretern Ethylendiamintetraessigsäure ( $\text{H}_4\text{EDTA}$ ) und Nitrilotriessigsäure zählen, sind Komplexbildner, die mit fast allen Kationen einschließlich der Erdalkalitionen zum Teil sehr stabile, wasserlösliche Chelatkomplexe bilden. Im Handel wird die Ethylendiamintetraessigsäure als Dinatriumsalz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  angeboten. In Komplexen tritt sie deprotoniert als sechszähliger Chelatligand  $\text{EDTA}^{4-}$  auf. ◉ Abb. 8.3 zeigt die Struktur eines 1 : 1-EDTA-Komplexes mit einem zweifach positiv geladenen Kation  $\text{M}^{2+}$ .



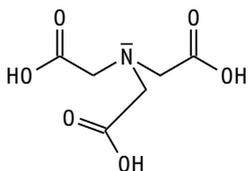
◉ **Abb. 8.1** Struktur und Valenzstrichformel von Magnesium-oxinat-dihydrat



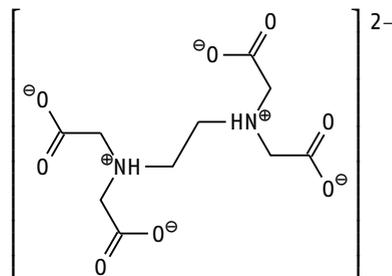
○ **Abb. 8.2** Ni-Diacetyldioxim: Struktur und Valenzstrichformel



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



Nitrilotriessigsäure  
(Säureform)

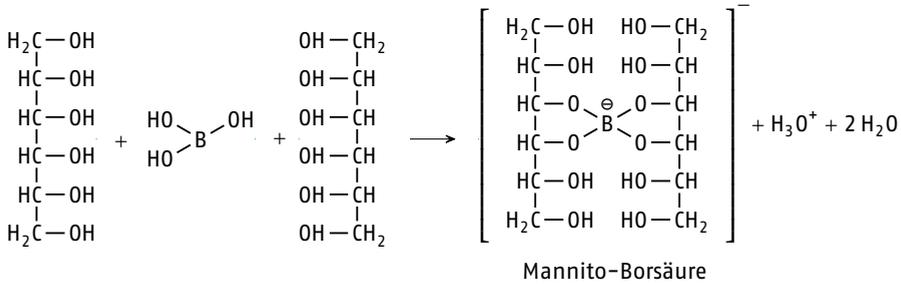


Dihydrogenethylendiamintetraacetat ( $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ )  
(Betainform)

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.

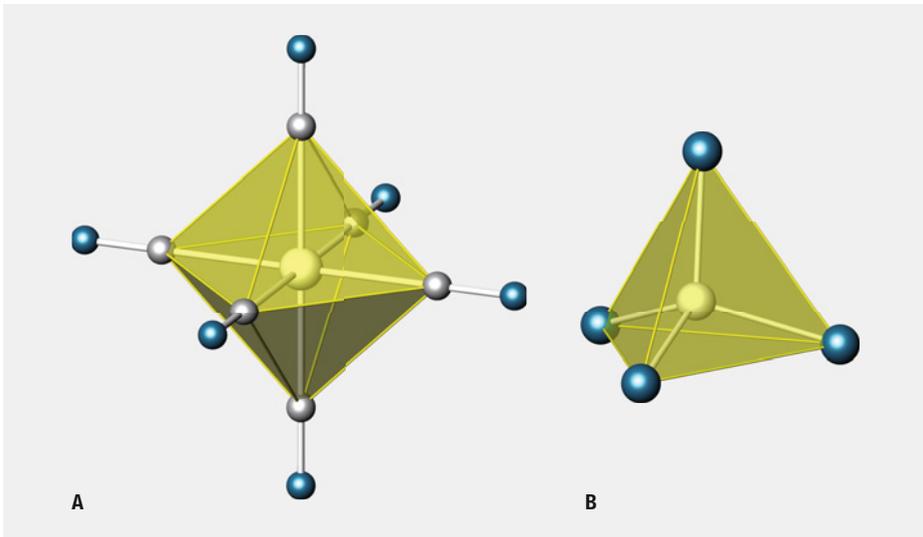
Aus der sehr schwachen Borsäure ( $pK_S = 9,25$ , ► S. 314) entsteht eine mittelstarke einbasische Mannito-Borsäure ( $pK_S = 6,44$ ), die titriert werden kann.



### 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  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{4+}$ , die alle beispielsweise Hexahalogenido- und meist auch Hexamminkomplexe zu bilden vermögen. Auch die Koordinationszahl 4 tritt oft auf, z. B. bei Oxokomplexen wie  $\text{CrO}_4^{2-}$  oder  $\text{ClO}_4^-$  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  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Au}^+$  (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  $\circ$  Abb. 8.4 sind ein oktaedrischer und ein tetraedrischer Komplex dargestellt. Ange deutet sind die Umrandungen des Polyeders und die Bindungen zum Zentralatom.

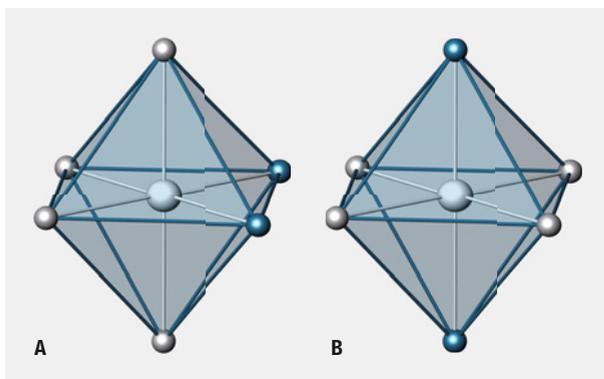
## 8.2.2 Isomerie bei Komplexverbindungen

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.

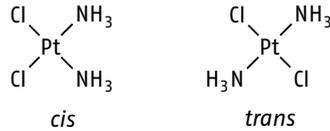
### Stereoisomerie

Wie aus  $\circ$  Abb. 8.5 ersichtlich ist, können Komplexe mit der Koordinationszahl 6 und der Zusammensetzung  $\text{MX}_4\text{Y}_2$  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  $\text{NO}_2^-$ -Liganden, die über ihr N-Atom koordiniert sind, in der *cis*-Form einander benachbart sind oder im *trans*-Isomer gegenüber stehen.

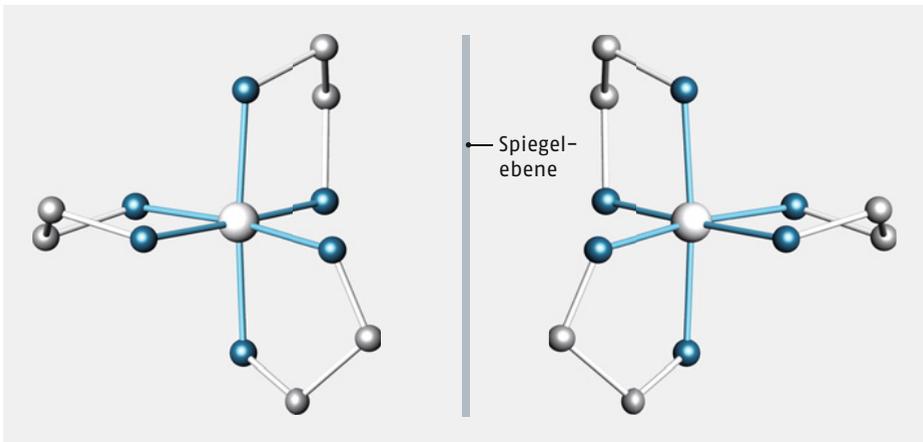


$\circ$  **Abb. 8.5** *cis*- (A) und *trans*-Form (B) bei oktaedrischen Komplexen

*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.

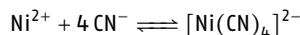


◊ **Abb. 8.6** Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexes;  $\text{CoN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

## 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**  $K_{\text{Bldg}}$ :

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

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

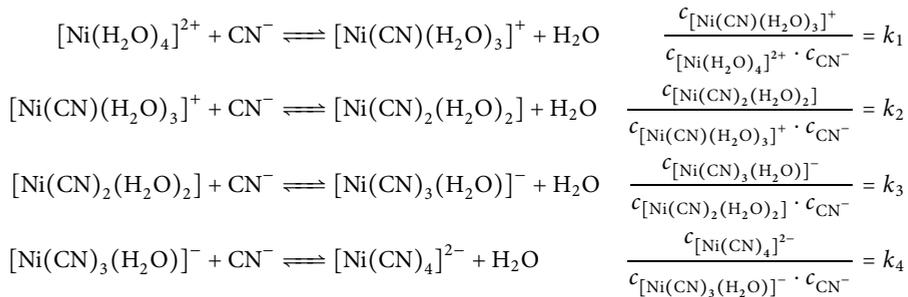
$$\frac{c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot c_{\text{CN}^-}^4}{c_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}} = K_{\text{Diss}}$$

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

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:

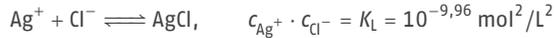


Die Brutto-Bildungskonstante  $K_{\text{Bldg}}$  ergibt sich als Produkt der Einzelkonstanten:

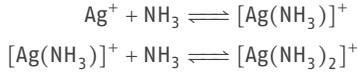
$$K_{\text{Bldg}} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$$

### 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  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  in  $\text{HCl}$  (► S. 96), sodass hier einige Vereinfachungen vorgenommen werden können.

**Berechnung der Löslichkeit von AgCl in NH<sub>3</sub>**

Bei Zusatz von NH<sub>3</sub> bildet sich:



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

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

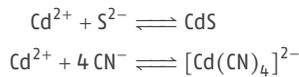
Wie die genaue Rechnung zeigt, werden  $c_{\text{Ag}^+}$  und  $c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}$  beim Vorliegen eines Überschusses an Komplexbildner so klein, dass sie als additive Größen vernachlässigt werden können.  $c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$  steht mit der Brutto-Bildungskonstanten  $K_{\text{Bildg}}$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

$$\begin{aligned} \frac{c_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}}{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2} &= K_{\text{Bildg}} = 10^{7,14} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \\ c_{\text{Cl}^-} &= K_{\text{Bildg}} \cdot c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}^2 \\ c_{\text{Cl}^-} &= K_{\text{Bildg}} \cdot \frac{K_L}{c_{\text{Cl}^-}} \cdot c_{\text{NH}_3}^2 \\ c_{\text{Cl}^-}^2 &= c_{\text{AgCl}}^2 = K_{\text{Bildg}} \cdot K_L \cdot c_{\text{NH}_3}^2 \\ c_{\text{AgCl}} &= c_{\text{NH}_3} \cdot \sqrt{K_{\text{Bildg}} \cdot K_L} \end{aligned}$$

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**

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

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

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

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

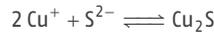
$$c_{\text{S}^{2-}}^2 = c_{\text{CdS}}^2 = K_{\text{Bildg}} \cdot K_L \cdot c_{\text{CN}^-}^4$$

$$c_{\text{CdS}} = c_{\text{CN}^-}^2 \cdot \sqrt{K_{\text{Bildg}} \cdot K_L}$$

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 $\text{Cu}_2\text{S}$ in KCN



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

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

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

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

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

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

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

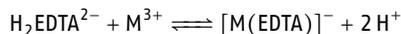
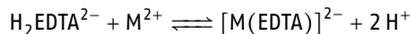
Die Löslichkeit von  $\text{Cu}_2\text{S}$  beträgt bei  $c_{\text{CN}^-} = 1 \text{ mol/L}$  demnach:

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

Die beiden letzten Beispiele sind Grundlage der Cu/Cd-Trennung über die Cyanidokomplexe (► S. 351 und ► S. 357). In 1 mol/L KCN fällt  $\text{Cd}^{2+}$  mit  $\text{S}^{2-}$  quantitativ als  $\text{CdS}$  ( $c_{\text{CdS}} = 10^{-5,1} \text{ mol/L}$ ), während  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cl}^-$  neben  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  ist ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen der Stabilitätskonstante eines Komplexes und dem Löslichkeitsprodukt eines schwer löslichen Salzes.

Oft entstehen bei der Bildung von Chelatkomplexen, z. B. mit Ethylendiamintetraacetat  $\text{EDTA}^{4-}$  (► S. 121),  $\text{H}^+$ -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  $\text{H}^+$ -Ionen abfängt, Komplexe bilden.

# Teil B

## Qualitative Analyse

<b>12</b>	<b>Arbeitstechniken und Methoden in der Analytischen Chemie und in der Qualitativen Analyse</b>	<b>177</b>
12.1	Allgemeine Arbeitsregeln im Labor	177
12.2	Mikroskopieren und Tüpfelreaktion	179
12.3	Papierchromatographie	190
<b>13</b>	<b>Nichtmetalle und ihre Verbindungen</b>	<b>197</b>
13.1	Wasserstoff	197
13.2	Elemente der 7. Hauptgruppe	200
13.3	Elemente der 6. Hauptgruppe	231
13.4	Elemente der 5. Hauptgruppe	263
13.5	Elemente der 4. Hauptgruppe	286
13.6	Elemente der 3. Hauptgruppe	313
<b>14</b>	<b>Metalle und ihre Verbindungen</b>	<b>319</b>
14.1	Salzsäure-Gruppe	320
14.2	Reduktionsgruppe	325
14.3	Schwefelwasserstoff-Gruppe	332
14.4	Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe	383
14.5	Ammoniumcarbonat-Gruppe (2. Hauptgruppe des PSE)	462
14.6	Lösliche Gruppe (1. Hauptgruppe des PSE)	474
<b>15</b>	<b>Vorproben, Lösen und Aufschließen</b>	<b>499</b>
15.1	Vorproben	499
15.2	Lösen und Aufschließen	509
15.3	Weitere Aufschlussverfahren	511
<b>16</b>	<b>Kationennachweise – Systematik und Trennungsgänge</b>	<b>515</b>
16.1	Säureschwerlösliche und Salzsäure-Gruppe	515
16.2	Reduktionsgruppe	518
16.3	Schwefelwasserstoff-Gruppe	521
16.4	Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe	538
16.5	Ammoniumcarbonat-Gruppe	560
16.6	Lösliche Gruppe	564
<b>17</b>	<b>Anionennachweise – Systematik und Trennungsgänge</b>	<b>567</b>
17.1	Nachweis der am häufigsten vorkommenden Anionen	567
17.2	Nachweis aller Anionen	568
17.3	Trennungsgang der Anionen	570



## 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.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) 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 Stopfen 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 zu gießen. Nie umgekehrt!** 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<sup>®</sup>, Zinkpulver, Iodkohle). Grund-

sätzlich 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 Tropfrohres 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und leicht flüchtige organische Lösemittel ( $\text{CS}_2$ , Ether, Methanol, Ethanol) werden am besten in Glasflaschen mit eingeschliffener Tropfpipette und Ball aus Polyethylen aufbewahrt. Lichtempfindliche Lösungen ( $\text{AgNO}_3$ -Lösung usw.) müssen in braunen Schliffflaschen aufbewahrt werden. 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.



○ **Abb. 12.1** Polyethylentropfflasche

### 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 Präparatgläsern 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 eingeleger 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.

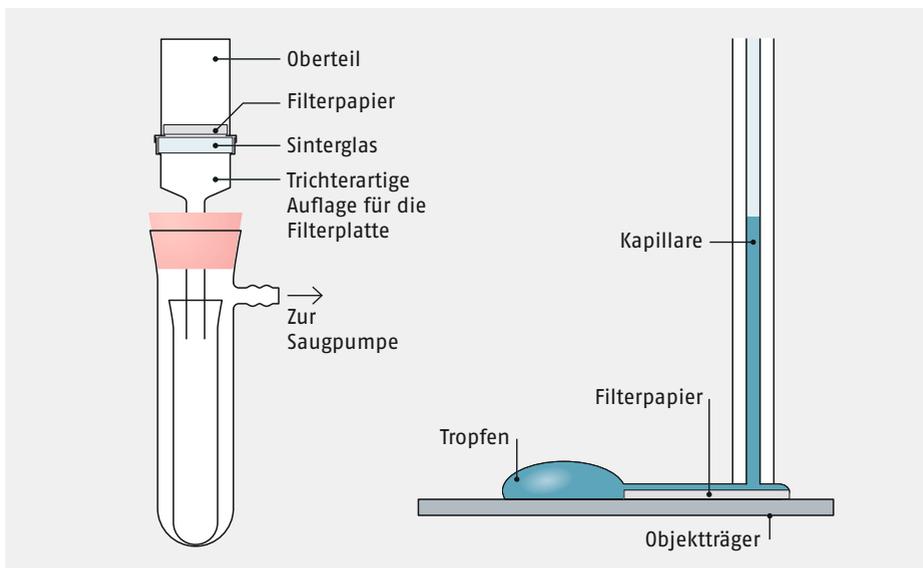
### Zentrifugengläser

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<sup>®</sup>-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.

Die Nutsche besteht aus dem zylindrischen Oberteil aus Jenaer Glas, der als Filterplatte dienende Scheibe aus Sinterglas ( $\varnothing$  etwa 10 mm) und der trichterartige 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



○ Abb. 12.2 Filtergerät mit Hahn'scher Filternutsche; Kapillarfiltration

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  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$ . 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  $G_4$  zu verwenden, die auch feinste Niederschläge, wie z. B.  $\text{BaSO}_4$ , zurückhält. Bei kolloidaler Suspension legt man ein Membranfilter auf die Filterplatte, desgleichen bei Gegenwart größerer Mengen von schleimigen Niederschlägen, wie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ -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:

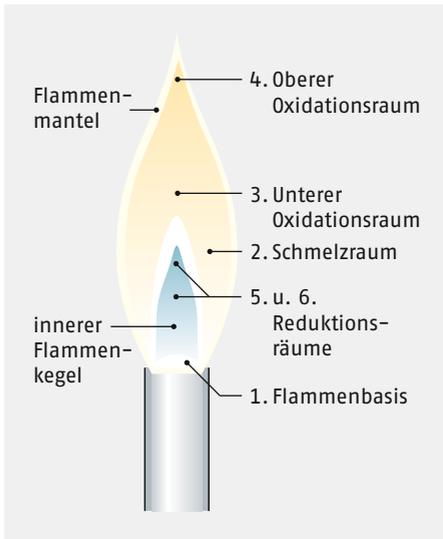
Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen Reagenzlösung versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Nun wird an den Rand ein kleines Stück Filterpapier gelegt, auf das dem Tropfen abgekehrte Ende des Papiers ein Kapillarrohr mit seinem plangeschliffenen Ende fest 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 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 Kohlen-



○ **Abb. 12.3** Schema der Flamme eines Bunsenbrenners

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

Für hohe Temperaturen wird ein **Gebälsebrenner** 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.

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

▣ **Tab. 12.1** Auswahl gebräuchlicher Kältemischungen

### 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.

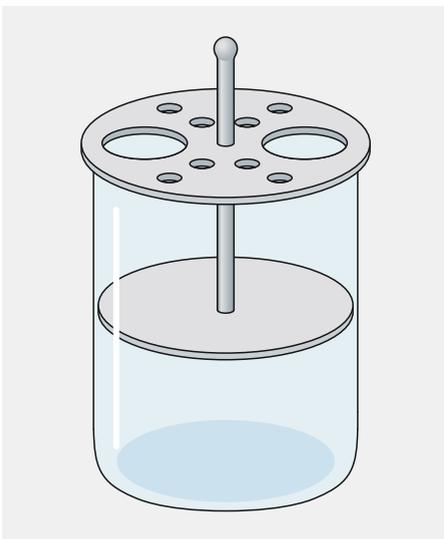
Speziell für Bereiche bis -60 °C finden **Kryostate** Anwendung, die mit entsprechend tief schmelzenden Kältemitteln (z. B. Methanol) gefüllt werden.

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

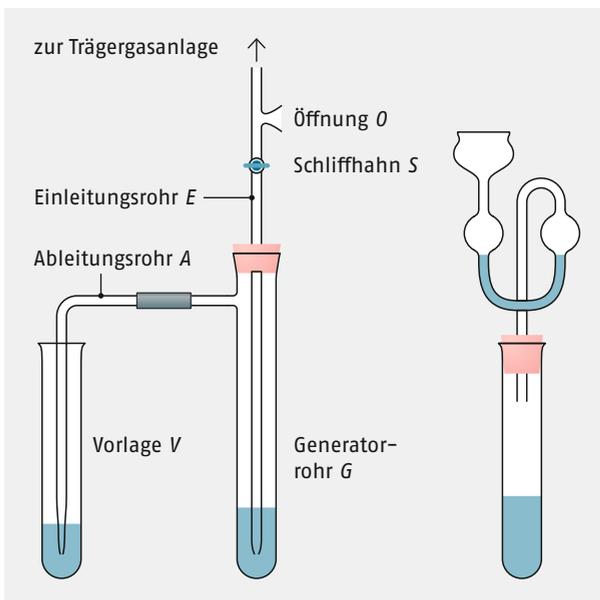
### Gasprüfapparate

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 Generator-



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

rohr *G* gefüllt, nachdem vorher das Einleitungsrohr *E* abgenommen worden ist. Dann wird eine zur Gasentwicklung aus der Substanz geeignete Reagenzlösung (z. B. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CO}_2$ ) 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  $\text{CO}_2$ !). 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. 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  $\text{CO}_2$  müssen allerdings 2 Gaswaschflaschen mit 33%iger Kalilauge zur Absorption des  $\text{CO}_2$  in der Pressluft vorgeschaltet werden. Auch Stickstoff aus einer



○ **Abb. 12.5** Gasprüfapparat; Reagenzglas mit Gärröhrchen

Druckgasflasche mit Reduzierventil kann verwendet werden, da Stickstoff keinen der üblichen Nachweise stört.

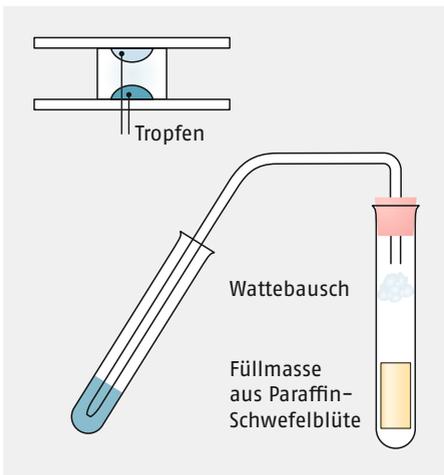
Wesentlich einfacher in der Handhabung und für die meisten Fälle ausreichend ist das ebenfalls in  Abb. 12.5 wiedergegebene Reagenzglas mit Gärröhrchen. Hier wird die Substanz in einem HM-Reagenzglas mit einem geeigneten Reagenz zersetzt und die sich bildenden Gase in dem aufgesetzten Gärröhrchen aufgefangen, 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 ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), 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.

### $\text{H}_2\text{S}$ -Entwickler

Wegen der Giftigkeit und des üblen Geruches des Schwefelwasserstoffs hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Methoden und Apparaturen zur Entwicklung von gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  zu verbessern oder aber  $\text{H}_2\text{S}$  als direktes Fällungsmittel überhaupt auszuschalten. Auf die Verwendung von Thioacetamid in der HM-Analyse und die dabei notwendigen Einschränkungen wird auf  S. 532 f. ausführlich eingegangen.



 **Abb. 12.6** Mikrogaskammer;  $\text{H}_2\text{S}$ -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  $\text{SnCl}_2$  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  $\text{SnCl}_2$ -Lösung. Bei Anwesenheit von Pd entsteht ein gelber bis orangefarbener Fleck.

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

**EG:** 0,04  $\mu\text{g}$  Pd (in 0,002 mL); **pD:** 4,7

### 14.3 Schwefelwasserstoff-Gruppe

Zu der Schwefelwasserstoff-Gruppe gehören die in  $\square$  Tab. 14.2 aufgeführten Metalle und Halbmetalle, die in saurer Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  in saurer Lösung auf  $\blacktriangleright$  S. 456 besprochen, Se und Te wurden schon auf  $\blacktriangleright$  S. 258 bzw.  $\blacktriangleright$  S. 261 behandelt.

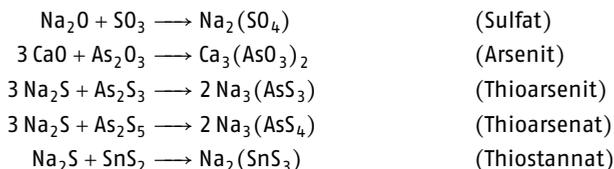
Die Sulfide  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  sowie Se und Te lösen sich in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , während die übrigen Sulfide und TlI im Rückstand verbleiben. 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.

$\square$  **Tab. 14.2** Überblick  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe

reagieren zwei Sulfide zu einem Salz, das entsprechend zum 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  $\text{H}_2\text{S}$  aus saurer Lösung gefällt werden.  $\text{HgS}$ , das in saurer Lösung gefällt wird, löst sich nicht in Ammoniumsulfid, wohl aber in Alkalisulfid (► S. 336).

Die freien Thiosäuren, also etwas  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SnS}_3$ , sind unbeständig und zerfallen in  $\text{H}_2\text{S}$  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 Thiooxosalzen, z. B. Natriummonothio-trioxoarsenat  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  oder Natriumdithio-dioxoarsenat  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$ .

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  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$  und  $\text{CdS}$ , 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  $r_{\text{Hg}^+}$ : 127 pm,  $r_{\text{Hg}^{2+}}$ : 110 pm

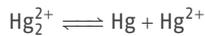
Standardpotenziale:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$ ;  $E^0 = 0,7973 \text{ V}$  /  $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ ;  $E^0 = 0,851 \text{ V}$

**Vorkommen:** Das wichtigste Quecksilbermineral ist der Zinnober  $\text{HgS}$ .

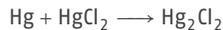
**Darstellung:** Die zinnoberhaltigen Erze werden im Luftstrom erhitzt, der entweichende Quecksilberdampf wird in Kammern kondensiert. Reines Quecksilber wird dann durch Vakuumdestillation sowie Oxidation von Verunreinigungen mit verd.  $\text{HNO}_3$  erhalten.

**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.  $\text{HgO}$  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 niederer 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 Elektronenaffinität. 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.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . In wässriger Lösung liegt das Ion  $\text{Hg}_2^{2+}$  vor. Dieses disproportioniert leicht:

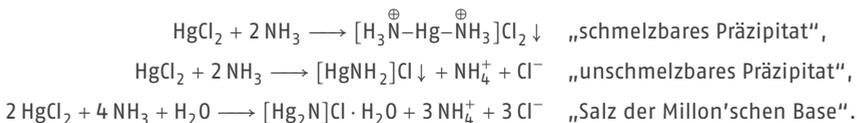


Die Lage eines solchen Redoxgleichgewichtes wird von der Konzentration der dabei beteiligten Ionen beeinflusst. Lässt man die  $\text{Hg}^{2+}$ -Konzentration gegenüber der von  $\text{Hg}_2^{2+}$  klein werden, so tritt Disproportionierung ein (► Nachweis [268](#) bis ► Nachweis [273](#)). Ist dagegen die  $\text{Hg}^{2+}$ -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 ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ) 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  $\text{NH}_3$  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 Raumbgitter.

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  $0,2-1 \text{ g HgCl}_2$ ). Verhältnismäßig ungiftig sind schwer lösliche Verbindungen wie  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{HgS}$ .

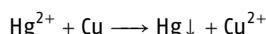
**266** Vorproben

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 Analysesubstanz.



5–10 mg Substanz werden mit 3 Tropfen 5 mol/L HCl und 1 Tropfen 5 mol/L NaClO<sub>3</sub> im Wasserbad erhitzt. Wenn nichts mehr in Lösung geht, wird mit H<sub>2</sub>O auf 0,5 mL verdünnt und das überschüssige Cl<sub>2</sub> in der Wärme mit einem Luftstrom aus der Lösung vertrieben. In 1 Tropfen dieser Lösung oder in 1 Tropfen der im Trennungsgang auf Hg<sup>2+</sup> 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 H<sub>2</sub>O 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 Hg<sup>2+</sup>

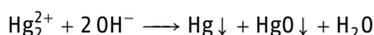
Aus Lösungen, die nur Quecksilber als edleres Metallion enthalten, kann Hg an einem Kupferblech als grauer Beschlag abgeschieden werden (Amalgambildung), der beim Polieren mit einem Filterpapier silberglänzend wird.

**Reaktionen und Nachweise für Hg(I)**

Für die nachfolgenden Reaktionen verwendet man eine Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung.

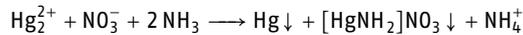
**268** NaOH

Schwarzer Niederschlag eines Gemisches von Hg + HgO, der schwer löslich im Überschuss des Fällungsmittels, aber löslich in HNO<sub>3</sub> ist.

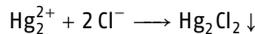


**269 Ammoniak**

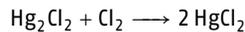
Schwarzer Niederschlag eines Gemisches von Quecksilber, das in fein verteiltem Zustand schwarz aussieht, und weißem Quecksilber(II)-amidonitrat:

**270 HCl, lösliche Chloride**

Weißer Niederschlag von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



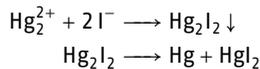
Schwer löslich in verdünnten Säuren, löslich in Königswasser, da Oxidation eintritt:



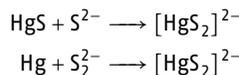
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  führt den Namen „Kalomel“ (schönes Schwarz), weil es sich beim Übergießen mit Ammoniak tiefschwarz färbt. Dabei bildet sich ein Gemisch von fein verteiltem Quecksilber (schwarz) und Quecksilber(II)-amidochlorid,  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  (unsmelzbares Präzipitat). Wichtige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

**271 KI**

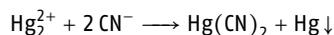
Zunächst bildet sich ein grünlich gelber Niederschlag von  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , der beim Erwärmen leicht zerfällt und dabei schwarz wird. Im Überschuss von KI löst sich  $\text{HgI}_2$  auf (► Nachweis [277](#)).  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  disproportioniert mit einem Überschuss von KI in  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  und Hg:

**272  $\text{H}_2\text{S}$** 

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.  $\text{HNO}_3$  löst. In Königswasser wird der gesamte Niederschlag oxidiert und aufgelöst, in halbkonz.  $\text{HNO}_3$  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  $\text{K}_2\text{CrO}_4$** 

In der Hitze entsteht rotes  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ .

## Reaktionen und Nachweise für Hg(II)

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

### 275 NaOH

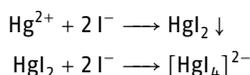
Gelber Niederschlag von  $\text{HgO}$ , der schwer löslich im Überschuss, jedoch löslich in Säuren ist.

### 276 Ammoniak

Weißer Niederschlag der entsprechenden Quecksilber(II)-amidoverbindung,  $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ . In Gegenwart von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{HgI}_2$ , 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  $\text{HgI}_2$ , der sich im Überschuss von KI löst. Aus solchen Lösungen fällt mit NaOH kein  $\text{HgO}$  aus:



### 278 $\text{H}_2\text{S}$

$\text{HgS}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ -Einleitung fällt ein schwarzer Niederschlag von  $\text{HgS}$  aus, der schwer löslich in  $\text{HCl}$  und halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HCl}$  als auch in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  schwer löslich. Ebenso kann sich ein Mischsalz bilden, wenn man  $\text{HgS}$  mit  $\text{HNO}_3$  behandelt.

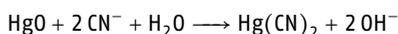
$\text{HgS}$  ist nicht in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung, aber in konzentrierter Alkalisulfidlösung unter Bildung eines Thiosalzes löslich (► Nachweis 272). Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in dessen Lösung fällt infolge der Herabsetzung der  $\text{S}^{2-}$ -Konzentration – es bilden sich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

### 279 Wenig dissoziierte $\text{Hg}^{2+}$ -Salze

Die geringe Dissoziation mancher Hg(II)-Salze erkennt man an folgenden Versuchen:

**a) Festes  $\text{HgCl}_2$  (Sublimat) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :** Es entweicht kein  $\text{HCl}$ . Bei stärkerem Erhitzen destilliert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugleich  $\text{HgCl}_2$  ab, das sich an den kälteren Teilen des Reagenzglas wieder absetzt (zugleich Zeichen für die leichte Flüchtigkeit!).

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

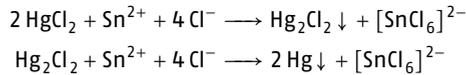


**[280]  $K_2CrO_4$** 

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.

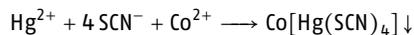


Bei tropfenweiser Zugabe tritt zunächst eine Fällung von weißem  $Hg_2Cl_2$  auf.  $Hg^{2+}$  wird zu  $Hg_2^{2+}$  reduziert. Bei Überschuss von  $SnCl_2$  Graufärbung durch  $Hg$  (weitere Reduktion).

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).

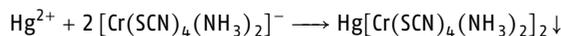
**Störungen:** Größere Mengen  $Pb^{2+}$  und  $Ag^+$  müssen vorher durch Fällung als Chloride entfernt werden.

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

**EG:** 0,04  $\mu g$  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-Salz-Lösung versetzt. Ein rosaroter Niederschlag zeigt Hg an.

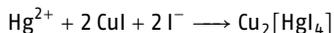
**Störungen:** Au, Ag, Tl und Cu(I) stören. Viel  $Pb^{2+}$  kann in der Kälte gleichfalls einen Niederschlag bilden, der sich jedoch beim Erwärmen auflöst.

**Reagenz:** 2%ige Reinecke-Salz-Lösung

**EG:** 0,5  $\mu g$  Hg; **pD:** 5,8

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

$\text{Hg}^{2+}$  reagiert in saurer Lösung mit  $\text{CuI}$  in Gegenwart von  $\text{KI}$  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  $\text{CuSO}_4$ -Lösung versetzt und anschließend mit 1 Tropfen Probelösung getüpfelt, die 1 mol/L  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  enthalten soll. In Abhängigkeit von der  $\text{Hg}^{2+}$ -Konzentration tritt eine rote bis orangefarbene Farbe auf.

Eine Blindprobe ist stets durchzuführen, da sich  $\text{CuI}$  in feuchtem Zustand nach kurzer Zeit rötlich braun färbt.

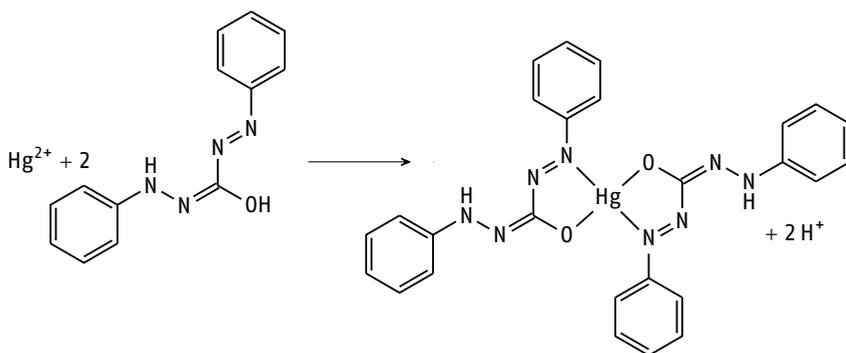
**Störungen:** Innerhalb der Reduktions- und Schwefelwasserstoff-Gruppe stören nur  $\text{Pd(II)}$ , das schwarzes  $\text{PdI}_2$  bildet, sowie Oxidationsmittel ( $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  usw.).  $\text{Pd}$  wird durch Fällung mit Diacetyldioxim aus saurer Lösung,  $\text{Au}$  durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  entfernt.  $\text{Pt}$  wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  maskiert (Bildung von  $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_3]^{2-}$ ).  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  werden mit  $\text{NaF}$  (Bildung von  $[\text{MoO}_3\text{F}_2]^{2-}$  bzw.  $[\text{WO}_3\text{F}_2]^{2-}$ ) maskiert.  $\text{Hg}_2^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$  werden mit  $\text{HCl}$  gefällt und abfiltriert.

**Reagenz:** Kaliumiodid-Natriumsulfitlösung: 5 g  $\text{KI}$  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]  $\text{Hg(II)}$ -Nachweis als Diphenylcarbazon-Chelat**

$\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{HNO}_3$  aufgeköcht, der  $\text{HgS}$ -Rückstand gut gewaschen und in möglichst wenig Königswasser gelöst. Die Lösung wird mit  $\text{HNO}_3$  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  $\text{Hg(II)}$  entsteht ein rotvioletter Fleck, dessen Farbe sich beim Räuchern mit  $\text{NH}_3$  vertieft. Die Färbung verblasst im Allgemeinen nach kurzer Zeit.

Liegt  $\text{Hg}_2^{2+}$  vor, so wird der Niederschlag der Salzsäure-Gruppe nach Auswaschen von  $\text{PbCl}_2$  mit heißem Wasser und von  $\text{AgCl}$  mit Ammoniak in Königswasser gelöst. Dann verfährt man wie oben, sofern bei sehr kleinen  $\text{Hg}$ -Mengen die Kalomelreaktion nicht eindeutig verläuft.

**Störungen:** Cd(II),  $\text{CrO}_4^{2-}$  und andere Oxidationsmittel sowie größere Mengen Cu(II) stören.

**Reagenz:** Gesättigte Lösung von Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon in Alkohol

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

### 14.3.2 Blei

#### Blei

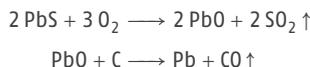
**Pb, Z: 82, RAM: 207,2,  $6s^2 6p^2$**

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

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

**Vorkommen:** Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz PbS. Zu erwähnen sind noch Weißbleierz  $\text{PbCO}_3$ , Anglesit  $\text{PbSO}_4$  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 ( $\gamma$ -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  $\text{PbO}_2$  für Akkumulatoren, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Mennige  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und Chromgelb  $\text{PbCrO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Selbst konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Komplexbildung zu  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  gelöst. Das beste Lösemittel ist  $\text{HNO}_3$ .

In den meisten Verbindungen tritt Blei in der Oxidationsstufe +II auf. In seiner höchsten Oxidationsstufe +IV ist es nur in  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  und einigen Komplexsalzen beständig.  $\text{PbO}_2$  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  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , ein sogenanntes Orthoplumbat. Mennige  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  enthält Ketten kantenverbundener  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeder. Pb(II)-Ionen verbinden die Ketten miteinander.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  kann daher als Blei(II)-polyplumbat(IV) aufgefasst werden.  $\text{HNO}_3$  löst nur Pb(II) heraus.

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

**286** Vorproben auf Pb

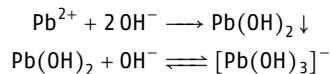
a) **Flammenfärbung:** Fahlblaue Flamme, die wenig charakteristisch für Pb-Verbindungen ist.

b) **Lötrohrprobe:** Beste Vorprobe. Alle Bleiverbindungen werden leicht reduziert. Es bildet sich ein duktiler Metallkorn, außerdem ein gelber Oxidbeschlag. Mit dem Lösen des Metalls in verd.  $\text{HNO}_3$  werden nach Neutralisation mit Soda folgende Reaktionen durchgeführt:  $\text{H}_2\text{S}$ : schwarzes  $\text{PbS}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : weißes  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : gelbes  $\text{PbCrO}_4$ .

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

**287** NaOH

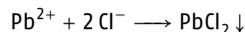
Weißer Niederschlag von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , der löslich in Säuren und starken Basen ist. Als amphoterer Hydroxid bildet es mit Letzteren Hydroxoplumbate(II). Mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt aus diesen Lösungen  $\text{PbO}_2$ . Auch in ammoniakalischer konz. Ammoniumacetat- und besonders Tartratlösung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

**288** Ammoniak

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

**289** HCl und Chloride

Aus nicht zu verdünnter Lösung fällt weißes, kristallines  $\text{PbCl}_2$  aus. Es ist bei  $20^\circ\text{C}$  zu etwa 1 % in reinem Wasser löslich, bei  $100^\circ\text{C}$  beträgt die Löslichkeit etwa 3 %. Man löst in einem Reagenzglas etwas  $\text{PbCl}_2$  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<sub>2</sub>S**

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

**[291] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Neben H<sub>2</sub>S dient H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> häufig als Fällungsmittel für Pb<sup>2+</sup>.

Der weiße Niederschlag von PbSO<sub>4</sub> ist etwas löslich in verd. HNO<sub>3</sub>, löslich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Bildung des Komplexes [Pb(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Um eine quantitative Fällung zu erzielen, muss man die Lösung nach dem Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so weit eindampfen, bis weiße Nebel entstehen. Nur dann ist man sicher, dass HCl und HNO<sub>3</sub> vollständig entfernt worden sind. Anschließend verdünnt man mit Wasser. (**Vorsicht! konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser spritzen leicht!**)

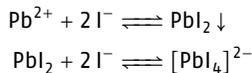
PbSO<sub>4</sub> wird ebenso wie Pb(OH)<sub>2</sub> durch ammoniakalische Tartrat- sowie konz. Ammoniumacetatlösung unter Komplexbildung gelöst. Desgleichen löst sich PbSO<sub>4</sub> in starker NaOH unter Bildung von Hydroxoplumbaten(II) auf.

**[292] HNO<sub>3</sub>**

Man erwärmt Mennige mit verd. HNO<sub>3</sub>. Die Farbe schlägt von Rot nach Braun (PbO<sub>2</sub>) um, im Zentrifugat lässt sich Pb<sup>2+</sup> nachweisen.

**[293] Nachweis als PbI<sub>2</sub>**

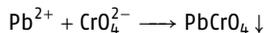
Mit KI erhält man einen gelben Niederschlag von PbI<sub>2</sub> (◉ Abb. 14.2A), der im Überschuss des Fällungsmittels unter Bildung von [PbI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> löslich ist. Der Komplex ist aber nur bei KI-Überschuss beständig.



PbI<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>**

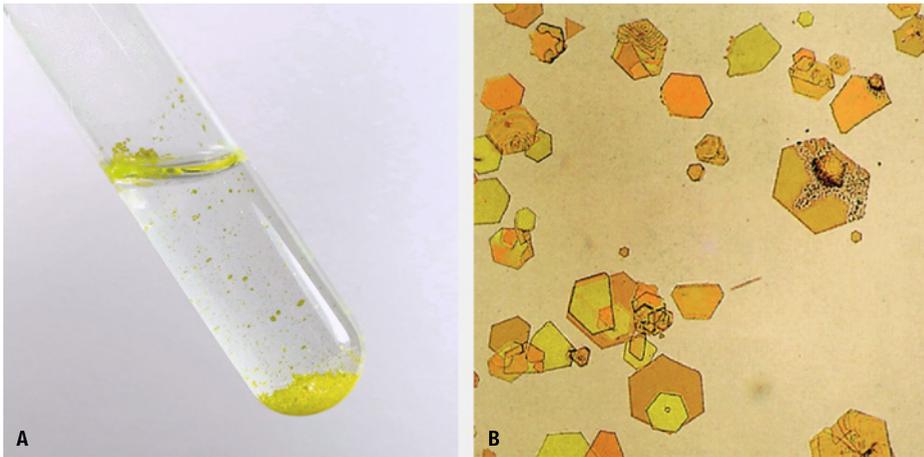
PbCrO<sub>4</sub> bildet einen gelben, in CH<sub>3</sub>COOH und Ammoniak schwer löslichen, in NaOH und HNO<sub>3</sub> löslichen kristallinen Niederschlag (◉ Abb. 14.3A).



Neben Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (◉ Abb. 14.34) kann PbCrO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> versetzt und dann mit 5 mol/L CH<sub>3</sub>COOH schwach angesäuert. In Gegenwart von Pb fällt gelbes PbCrO<sub>4</sub> aus. Zur mikroskopischen Untersuchung wird 1 Tropfen der Pb<sup>2+</sup>-Lösung mit 5 mol/L HNO<sub>3</sub> schwach angesäuert und auf dem Objektträger erwärmt. Man bringt einen kleinen Kristall K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in die Mitte des Probeträgers und beobachtet die beim Erkalten einsetzende Kristallisation unter dem Mikroskop.

**Störungen:** Kationen, die mit CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-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 $K_2CuPb(NO_2)_6$

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  $NH_4CH_3COO$  gelöste  $PbSO_4$  reicht zur Bildung des quaternären Nitrits aus, das sich neben ungelöstem  $PbSO_4$  unter dem Mikroskop erkennen lässt (○ Abb. 14.49).

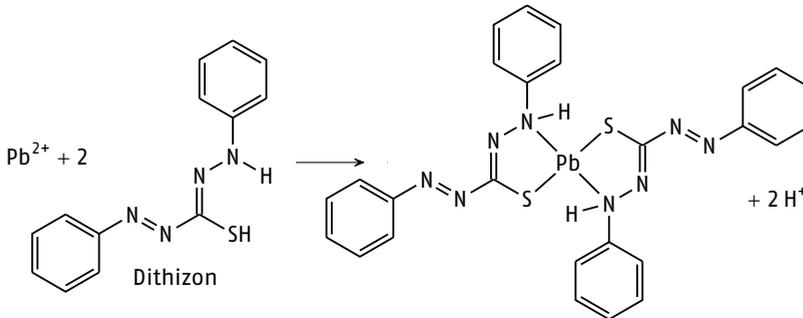
**Störungen:** Innerhalb der Schwefelwasserstoff-Gruppe stören lediglich Hg in 300-fachem Überschuss sowie Bi und Sn.

**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  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{CHCl}_3$ -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  $\text{CHCl}_3$

**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/cm<sup>3</sup>; 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,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , auch verwittert zu Bismutocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Spuren sind in vielen anderen Sulfidieren enthalten.

**Darstellung:** Oxidische Erze werden mit  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  aufgeschlossen und das erhaltene  $\text{BiOCl}$  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.

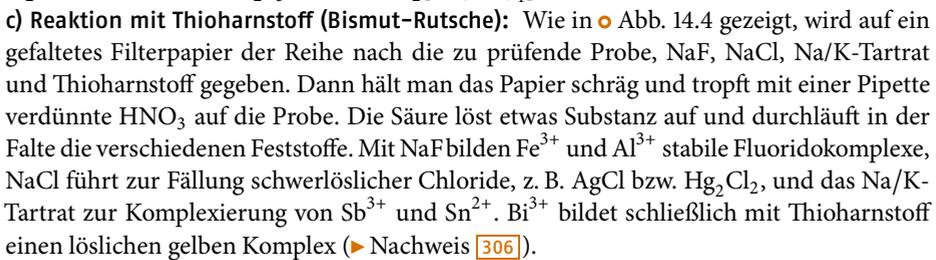
**Chemische Eigenschaften:** Bismut steht in der 5. Hauptgruppe des PSE (►S. 263). Aufgrund seines Standardpotenzials wird elementares Bismut nur von oxidierenden Säuren ( $\text{HNO}_3$ ) gelöst. Die Hauptoxidationsstufe ist +III. Da  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{BiO}(\text{OH})$  eine sehr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

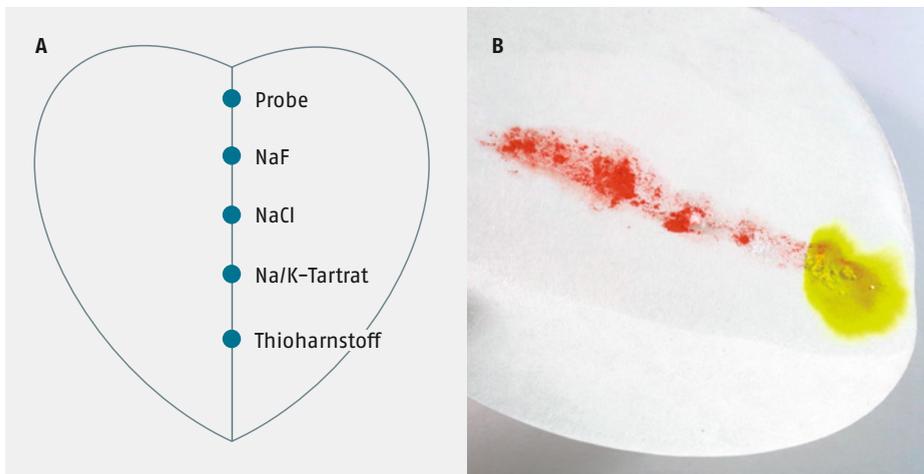
Von der Oxidationsstufe +V sind nur Bismutpentafluorid, die Bismutate(V) und das Bismutpentaoxid bekannt. Die Bismutate(V) sind starke Oxidationsmittel (►S. 395 f.). Man erhält sie durch Oxidation von  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  mit  $\text{Br}_2$  in alkalischer Lösung. Beim Ansäuern solcher Lösungen 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Mit der Lösung des Metalls in  $\text{HNO}_3$  werden folgende Reaktionen ausgeführt, nachdem man so weit neutralisiert hat, dass noch kein Niederschlag auftritt: Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$ : weißes  $\text{BiONO}_3$ ; mit  $\text{H}_2\text{S}$ : braunschwarzes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  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  $\text{HNO}_3$  auf die Probe. Die Säure löst etwas Substanz auf und durchläuft in der Falte die verschiedenen Feststoffe. Mit NaF bilden  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  stabile Fluoridokomplexe, NaCl führt zur Fällung schwerlöslicher Chloride, z. B.  $\text{AgCl}$  bzw.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , und das Na/K-Tartrat zur Komplexbildung von  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Sn}^{2+}$ .  $\text{Bi}^{3+}$  bildet schließlich mit Thioharnstoff einen löslichen gelben Komplex (► Nachweis .

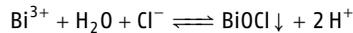


◦ **Abb. 14.4** Bismut-Rutsche: (A) Schema; (B) Filterpapier, der gelbe Fleck zeigt den Bi-Thioharnstoff-Komplex an (► Nachweis .

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

**298**  $\text{H}_2\text{O}$

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



**299**  $\text{NaOH}$ , Ammoniak und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

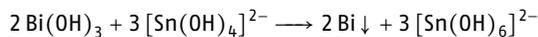
Weißer Niederschlag von basischen Salzen oder  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Beim Kochen wird Letzteres gelb, wahrscheinlich unter Bildung von  $\text{BiO}(\text{OH})$ .  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ist im Gegensatz zu  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  kaum amphoter. Nur mit ganz hoch konzentrierten Laugen bilden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

**300**  $\text{H}_2\text{S}$

Aus nicht zu stark saurer Lösung braunschwarzer Niederschlag von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , löslich in konz. Säuren sowie heißer verdünnter Salpetersäure. Von  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wird  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  in geringem Maße mit grünlich gelber Farbe gelöst; die Löslichkeit wächst mit der Konzentration der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung sowie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumhydroxid. In 100 mL alkalischer  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung (1 mol  $\text{Na}_2\text{S}$  und 1 mol  $\text{NaOH}/100$  mL) werden maximal 80 mg  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gelöst.  $\text{K}_2\text{S}$ - und alkalische  $\text{K}_2\text{S}$ -Lösung verhalten sich ähnlich gegenüber  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

**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  $\text{NaOH}$  und einer Lösung von 5 g  $\text{SnCl}_2$  und 5 mL konz.  $\text{HCl}$  in 90 mL Wasser

**EG:** 1  $\mu\text{g}$  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.

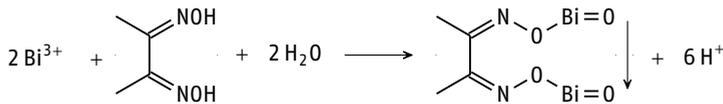
1 Tropfen der Probelösung wird im Mikrotiegel vorsichtig gegläht, der Rückstand in möglichst wenig  $\text{HCl}$  gelöst und mit 1 Tropfen gesättigter  $\text{PbCl}_2$ -Lösung versetzt. Dann wird mit 2 mol/L  $\text{NaOH}$  alkalisch gemacht, 1 Tropfen 5%ige KCN-Lösung zugegeben und mit einigen Tropfen 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 BiCl<sub>3</sub>-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 [BiI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Aus schwach schwefel- oder salpetersaurer Lösung fällt mit KI zunächst ein schwarzer Niederschlag von BiI<sub>3</sub>, der sich im Überschuss von KI unter Bildung des orangegelben Tetraiodidobismutat(III)-Komplexes (Abb. 14.5) löst.

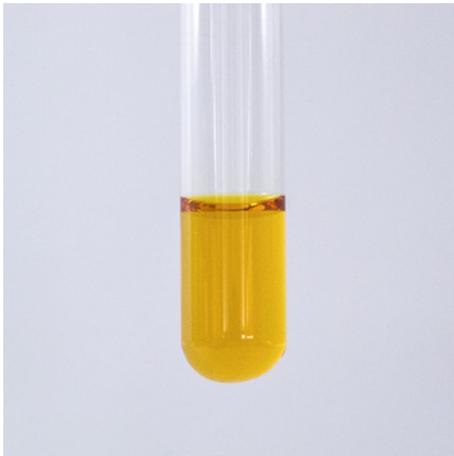
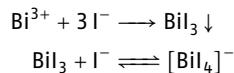
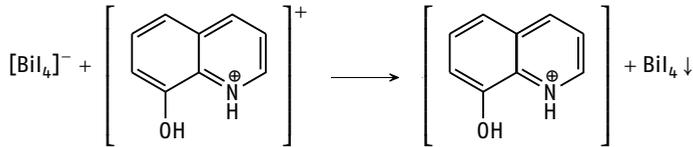


Abb. 14.5 Tetraiodidobismutatkomplex [BiI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

**305** Nachweis als Oxiniumtetraiodidobismutat(III)

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



2–3 Tropfen der HNO<sub>3</sub>-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 µg Bi entsteht eine orange bis gelbe Trübung.

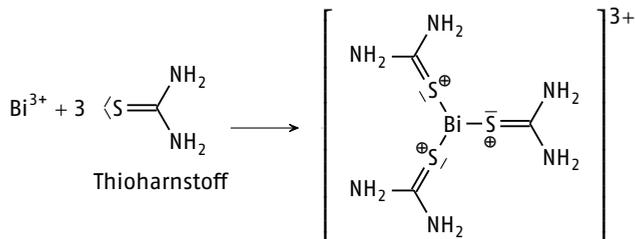
**Störungen:** Unter den gleichen Bedingungen geben Sb(III), Pb(II), Hg(II) und Ag(I) schwarze Niederschläge, die nur bei einem Überschuss dieser Ionen stören. Iodausscheidungen durch Fe<sup>3+</sup> und Cu<sup>2+</sup> (Oxidation von I<sup>-</sup> zu I<sub>2</sub>) können durch Zugabe von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verhindert werden.

**Reagenz:** Gesättigte Lösung von Chinolin oder Oxin in Alkohol

**EG:** 1 µg 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<sub>3</sub> und einer Spatelspitze Thioharnstoff versetzt. Bei Anwesenheit von Bi(III) tritt eine intensive gelbe Farbe auf (◦ Abb. 14.6).

**Störungen:** SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Pt(IV), Os(IV), Fe(III), CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, und UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 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 µg Bi; **pD:** 4,5

Unter analogen Bedingungen kristallisiert Pb(II) als [Pb(SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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/cm<sup>3</sup>; Oxidationsstufen: +I, +II; Ionenradius  $r_{\text{Cu}^+}$ : 96 pm,  $r_{\text{Cu}^{2+}}$ : 72 pm

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

**Vorkommen:** Kupfer findet man mitunter gediegen, hauptsächlich aber als Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$ , Kupferglanz  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sowie verbreitet, aber weniger bedeutend, als Buntkupferkies  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . 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  $\text{O}_2$  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  $\text{Cu}^+$ -Ion disproportioniert zu Cu und  $\text{Cu}^{2+}$ . 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rot),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (schwarz), CuI (weiß) und  $\text{CuSCN}$  (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: Kupferflitter  
 c) **Lötrohrprobe:** Schwammiges rotes Metall, kein Beschlag. Man löst in verd.  $\text{HNO}_3$  und führt Mikroreaktionen mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Ammoniak und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  durch.

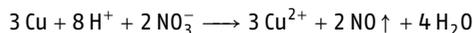


◉ **Abb. 14.7** Blaue Boraxperle durch Kupfer

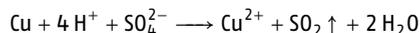
### 308 Einwirkung von Säuren auf das Metall

Man versetzt reines Kupfer mit:

- a) verd.  $\text{HCl}$ : Keine Reaktion  
 b) verd.  $\text{HNO}_3$ : Auflösung, weil  $\text{HNO}_3$  oxidierend wirkt:

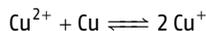


- c) verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Keine Reaktion  
 d) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Auflösung, da konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Oxidationsmittel wirkt:



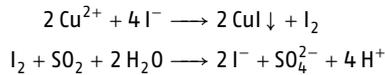
### 309 Bildung von $\text{Cu}^+$

Eine schwach saure, konz.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung erhitzt man mit Kupferpulver. Ein Teil löst sich auf, während gleichzeitig die blaue Farbe des  $\text{Cu}^{2+}$  verschwindet und  $\text{Cu}^+$  gebildet wird. Beim Erkalten wird die Lösung wieder blau, da das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur weitgehend nach links verschoben ist.



**310** KI

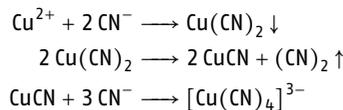
Während CuCl sehr leicht oxidiert wird, ist CuI beständig. Dagegen ist CuI<sub>2</sub> unbeständig und zerfällt in CuI und Iod, weil CuI wesentlich schwerer löslich ist als CuCl und daher das Redoxgleichgewicht  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$  infolge der sehr geringen Konzentration an Cu<sup>+</sup> so weit nach links verschoben wird, dass I<sup>-</sup> 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 I<sub>2</sub> durch schweflige Säure.

**311** KCN

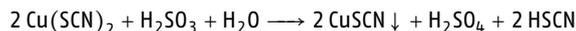
Cu<sup>2+</sup> reagiert mit CN<sup>-</sup> in analoger Weise wie mit I<sup>-</sup>. Es fällt zunächst gelbes Cu(CN)<sub>2</sub> aus, das beim Erwärmen in weißes CuCN und Dicyan (CN)<sub>2</sub> zerfällt. Im Überschuss löst sich CuCN zu dem farblosen, sehr beständigen Komplexion [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> auf.



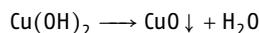
Man versetzt CuSO<sub>4</sub>-Lösung tropfenweise mit KCN-Lösung und erwärmt. **Vorsicht: (CN)<sub>2</sub> ist sehr giftig!** In die Lösung von [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> leitet man H<sub>2</sub>S ein. Es fällt kein Cu<sub>2</sub>S aus, da der Komplex so beständig ist, dass das Löslichkeitsprodukt von Cu<sub>2</sub>S nicht überschritten wird. Der entsprechende Cadmiumkomplex ist unbeständiger, es fällt CdS (Trennung von Cd!). Weiteres siehe ▶ S. 128 f. und ▶ Nachweis **318**.

**312** NH<sub>4</sub>SCN

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

**313** NaOH

In Cu<sup>2+</sup>-Lösung fällt ein bläulicher Niederschlag von Cu(OH)<sub>2</sub> aus, der beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in schwarzes CuO übergeht.



Frisch gefälltes Cu(OH)<sub>2</sub> und auch CuO lösen sich im Überschuss von NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> teilweise zu Natriumcuprat(II), Na<sub>2</sub>[Cu(OH)<sub>4</sub>]. Aus diesem Grunde kann man Kupfer im Sodauszug 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 :  $\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnis von 2 : 1 auf.

Man setzt einige Tropfen Fehling'scher Lösung zu Traubenzuckerlösung und erwärmt. Es fällt zunächst fein verteiltes, wasserhaltiges gelbes  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus, das in ziegelrotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  übergeht. Wie Traubenzucker verhalten sich auch Hydroxylamin, Hydrazin u. a. Reduktionsmittel.

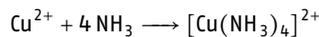
**Reagenz:** „Fehling'sche Lösung“ aus frisch gemischten, gleichen Volumina Lösung A und B

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

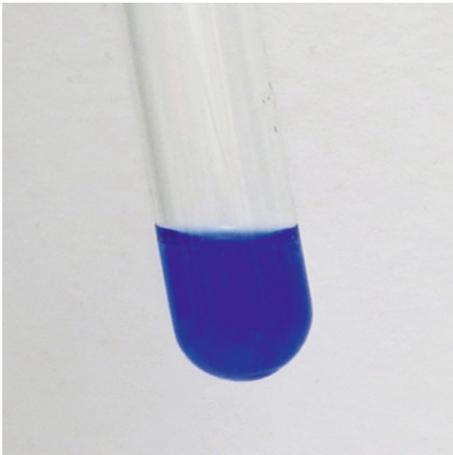
Lösung B: 34 g Kaliumnatriumtartrat,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 10 g NaOH in 100 mL Wasser

**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

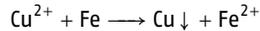
**316**  $\text{H}_2\text{S}$ 

In saurer Lösung schwarzer Niederschlag von  $\text{CuS}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$ , der sich in konzentrierten Säuren sowie in heißer verdünnter  $\text{HNO}_3$  löst. Ist die Lösung neutral oder sehr schwach sauer, so fällt  $\text{CuS}$  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).



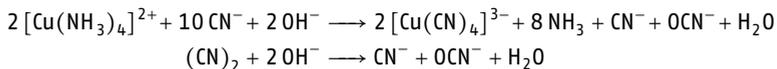
Diese Reaktion wird in der Technik zur Kupfer-Reindarstellung benutzt (Zementation). Man taucht ein blankes Eisenstück (Nagel oder Messerklinge) in eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Auf dem Eisen schlägt sich Kupfer nieder (◉ Abb. 14.9). Die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  erkennt man besser, wenn man anstelle eines Eisenstückes einige Eisenspäne oder Eisenpulver in die verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einträgt. Es tritt eine sehr lebhaftere Reaktion ein. Nachdem diese beendet ist, filtriert man ab; die Lösung sieht jetzt hellgrün aus. Man weist die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nach.



◉ **Abb. 14.9** Kupferabscheidung auf einem Eisennagel

**318 Nachweis mit Ammoniak und anschließender Abtrennung von Cadmium**

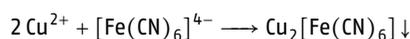
In ammoniakalischer Lösung entwickelt sich kein  $(\text{CN})_2$ , da dieses analog den Halogenen durch  $\text{OH}^-$  in Cyanid und Cyanat disproportioniert:



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  $\text{H}_2\text{S}$  nachgewiesen werden. Gelbes  $\text{CdS}$  muss anschließend noch als solches identifiziert werden (► Nachweis **329**), da bei großem Überschuss von KCN auch gelber, aus  $(\text{CN})_2$  und  $2 \text{H}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$** 

$\text{Cu}^+$  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.



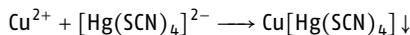
Die HCl-saure Probelösung, in der  $\text{Cu}^{2+}$  vorliegt, wird mit einem Überschuss einer Reinecke-Salzlösung versetzt. Nach Abtrennung des Hg- und Tl-Reineckats wird zu dem Zentrifugat  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Lösung gegeben. Es fällt gelbes Kupfer(I)-Reineckat aus.

**Reagenz:** Frisch bereitete 2%ige Reinecke-Salzlösung

**EG:** 0,3  $\mu\text{g}$  Cu/mL; **pD:** 6,6

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

$\text{Cu}^{2+}$  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.

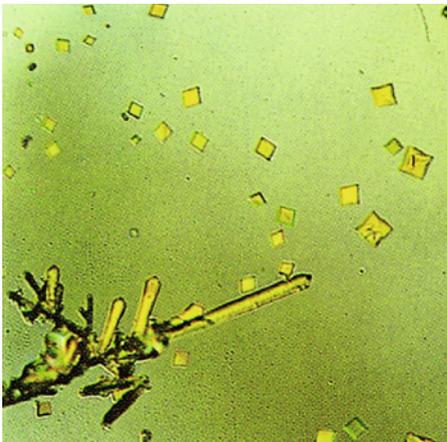


1 Tropfen der neutralen oder essigsaurer Probelösung wird auf der Tüpfelplatte oder auf Filterpapier mit 1 Tropfen 10%iger  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung und 1 Tropfen Reagenzlösung versetzt. Eine Violettfärbung zeigt Cu an.

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

**Reagenz:** 6 g  $\text{HgCl}_2$  und 6,5 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in 10 mL Wasser

**EG:** 0,1  $\mu\text{g}$  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 ◦ Abb. 14.49) beschrieben.

1 Tropfen der neutralen oder schwach essigsäuren 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  $\mu m$  Kantenlänge.

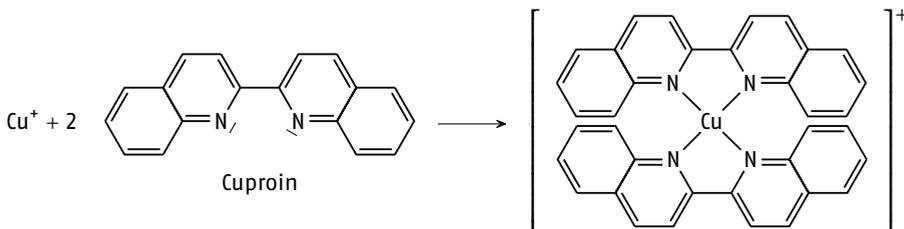
**Störungen:**  $SO_4^{2-}$  stört nicht, da sich ggf. gebildetes  $PbSO_4$  durch  $NH_4CH_3COO$  in ausreichender Menge wieder löst.

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

**EG:** 0,03  $\mu g$  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 Analysesubstanz 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  $\mu g$  Cu; **pD:** 5,0

## 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 „seltene“ 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 Analysesubstanz 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 Wolfram, 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 Analysesubstanz in Königswasser verbleiben  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$  und alle übrigen schwer löslichen Verbindungen im Rückstand. Da  $\text{PbCl}_2$  in Wasser etwas löslich ist, gelangt  $\text{Pb}^{2+}$  zum Teil beim Auswaschen dieses Rückstandes in die Schwefelwasserstoff-Gruppe, wo es als  $\text{PbS}$  gefällt wird.

In Gegenwart von  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  und von organischen Säureanionen kann die Fällung von  $\text{WO}_3$  infolge der Bildung löslicher komplexer Säuren unvollständig sein bzw. ganz ausbleiben. Lösliches W(VI) gelangt dann bei der Kationentrennung entweder beim Kationenaustausch ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Abtrennung mit dem Ionenaustauscherharz ▶S. 540) als Wolframophosphation in die Anionenlösung, oder es bilden sich bei der Ammoniumsulfid-Gruppe  $\text{WS}_4^{2-}$ -Ionen. Nach Eindampfen der Anionenlösung scheidet sich beim Erhitzen des Rückstandes mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Teil des Wolframs als schwer lösliches  $\text{WO}_3$  ab oder es wird beim Ansäuern des Zentrifugates gelbbraunes  $\text{WS}_3$  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 Analysesubstanz 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 Analysesubstanz soweit wie möglich in  $\text{HNO}_3$  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  $\text{PbSO}_4$ .

**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, geglühtes  $\text{WO}_3$  und andere schwer lösliche W-Verbindungen müssen durch Schmelzen mit NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu elementarem Ag reduziert werden. Im ersten Falle wird die Schmelze mit Wasser extrahiert, zentrifugiert, gewaschen und der Rückstand mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Das beim zweiten Verfahren entstehende Ag wird ebenfalls in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst.

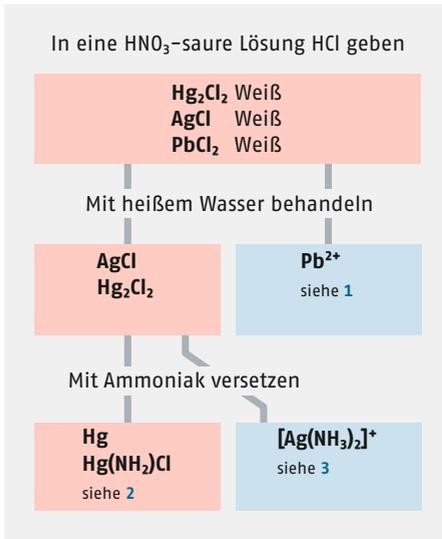
**Pb** Schließlich wird zurückgebliebenes  $\text{PbSO}_4$  (►Nachweis [291](#)) in Lösung gebracht.

**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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder KOH in lösliche Verbindungen überführt und anschließend nachgewiesen (►S. 455).

### 16.1.2 Salzsäure-Gruppe (s. Taschenfalter)

Zum Zentrifugat der  $\text{HNO}_3$ -sauren Lösung der Analysesubstanz 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,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  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 Fällen 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  $\text{PbCl}_2$  kristallisiert aus dem Zentrifugat beim Erkalten in charakteristischen weißen Nadeln aus. Pb(II) wird als  $\text{PbSO}_4$  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(I) 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.	
<b>1</b> $\text{Pb}^{2+}$	Liegt in Lösung vor, diese wird eingedampft
<b>Nachweis:</b>	1. Beim Abkühlen kristallisiert $\text{PbCl}_2$ in Nadelform (► Nachweis <a href="#">289</a> ) 2. Durch Zugabe von $\text{H}_2\text{SO}_4$ fällt $\text{PbSO}_4$ aus (► Nachweis <a href="#">291</a> ) 3. Mikrochemisch als $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ (► Nachweis <a href="#">295</a> )
<b>2</b> $\text{Hg}/\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$	Fällt aus
<b>Nachweis:</b>	Die Bildung eines schwarzen Niederschlags geht auf elementares Hg zurück. $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ bildet einen weißen Niederschlag (► Nachweis <a href="#">276</a> ).
<b>3</b> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ist in Lösung
<b>Nachweis:</b>	Beim Ansäuern mit $\text{HNO}_3$ fällt weißes AgCl aus (► Nachweis <a href="#">238</a> ).
<b>In Lösung:</b>	Elemente der Reduktions-, $\text{H}_2\text{S}$ -, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und der lösl. Gruppe

**Hg** Einen Teil des Rückstandes aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und AgCl, der zur völligen Entfernung von  $\text{PbCl}_2$  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<sub>3</sub>. Dadurch wird Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> in gelbem Ammoniumpolysulfid teilweise löslich ist.

Die Vollständigkeit der Reduktion kann mit SnCl<sub>2</sub>-Lösung in einem kleinen Teil der Lösung kontrolliert werden.

Wie bei Thallium beschrieben, erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pt und Tl schwer lösliches Tl<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. Der Niederschlag der Reduktionsgruppe wird oxidierend mit HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst und eventuell vorhandenes Thallium mit 2 mol/L NaOH als Tl(OH)<sub>3</sub> abgetrennt. Der Tl(OH)<sub>3</sub>-Niederschlag wird in 2 mol/L HCl gelöst und die Lösung zum Zentrifugat der Reduktionsgruppe gegeben.

**Au** Das Zentrifugat des Tl(OH)<sub>3</sub>-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 Pd(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bildet. Dieser Niederschlag ist in NaOH mit gelber Farbe löslich.

**Pt** Anschließend wird durch Zugabe von festem KCl K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] ausgefällt. Dieses kann nach ► Nachweis [249](#) und ► Nachweis [250](#) für Pt(II) weiter identifiziert werden.

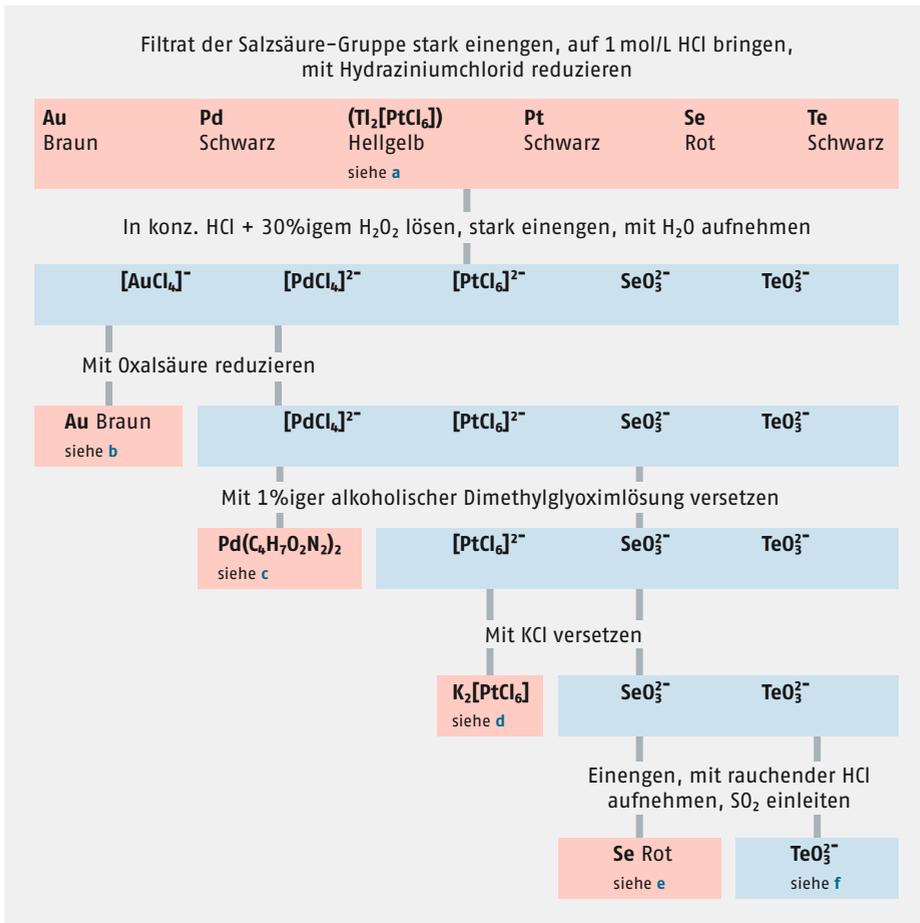


Abb. 16.2 Reduktionsgruppe: Trennungsschema (s. a. Tab. 16.2)

**Se** Die verbleibende Lösung, die Se und Te enthält, wird stark eingengt, mit rauchender HCl aufgenommen und in der Hitze SO<sub>2</sub> eingeleitet. Es fällt rotes Se aus.

**Te** Die abermals eingedampfte Lösung nimmt man mit Wasser auf. Beim Einleiten von SO<sub>2</sub> fällt schwarzes Te aus. Man identifiziert Se und Te durch Lösen in heißer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (► 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 SO<sub>2</sub> 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 <a href="#">245</a> )
c $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	Fällt als gelber Niederschlag aus
Nachweis:	Der Niederschlag wird in NaOH gelöst: gelb (► Nachweis <a href="#">264</a> ).
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 <a href="#">250</a> )
e Se	Fällt als roter Niederschlag aus
Nachweis:	Der Niederschlag löst sich in konz. $H_2SO_4$ mit grüner Farbe (► Nachweis <a href="#">127</a> ).
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 <a href="#">134</a> ).
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 in-nig 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.  $\text{Sn}^{2+}$  reduziert  $\text{AuCl}_4^-$  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

Im Folgenden wird der  $\text{H}_2\text{S}$ -Trennungsgang zweimal beschrieben (Überblick s. □ Tab. 16.3, ○ Abb. 16.3 und ○ Abb. 16.4). Je nach Anforderung ist zu entscheiden, welcher  $\text{H}_2\text{S}$ -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  $\text{H}_2\text{S}$  als charakteristisch gefärbte, schwer lösliche Sulfide.  $[\text{SeO}_3]^{2-}$  und  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  werden von  $\text{H}_2\text{S}$  in saurer

□ **Tab. 16.3** Überblick  $\text{H}_2\text{S}$ -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 $\text{H}_2\text{S}$ -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 $\text{H}_2\text{S}$ -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  $(NH_4)_2S_x$  vollständig in  $Tl_2S$  über, das in  $(NH_4)_2S_x$  schwer löslich ist. Zweckmäßiger ist jedoch die im Folgenden beschriebene Reduktion und Fällung von Tl als  $TlI \cdot I_2$  (► 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 übersichten: 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)

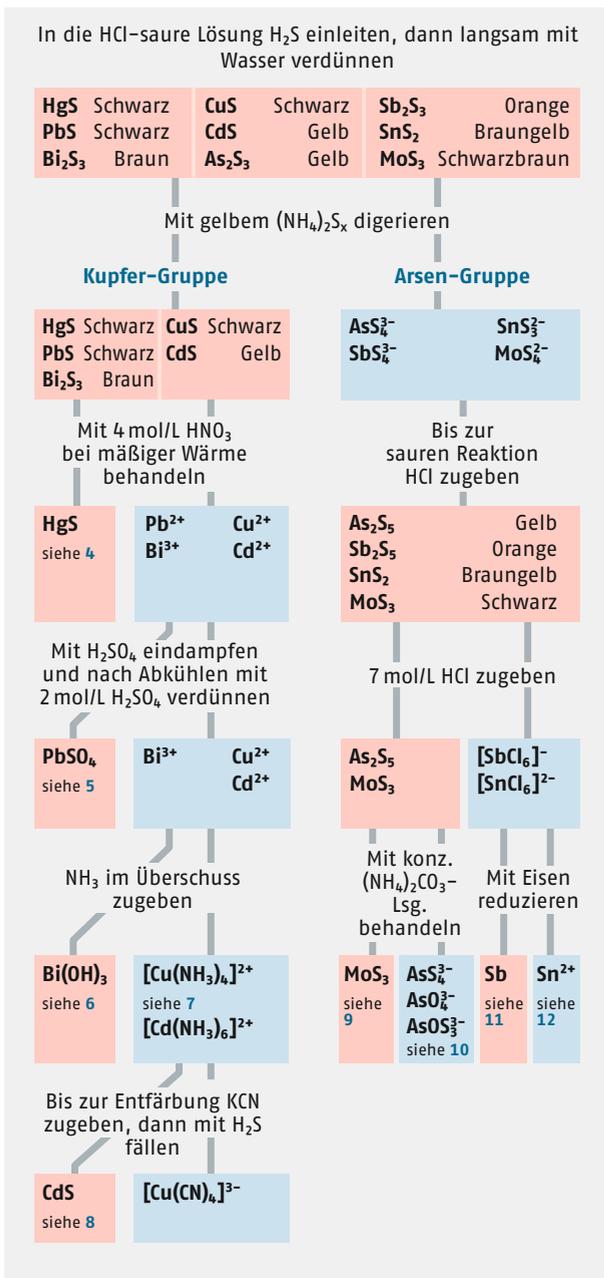
In der Analysenlösung können enthalten sein: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb und Sn (◦ Abb. 16.3 und ◻ Tab. 16.4).

#### 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 <sub>3</sub> /HCl
	Nachweis:	1. Durch Amalgambildung mit unedleren Metallen (► Nachweis <a href="#">267</a> ) 2. Durch Reduktionsmittel (SnCl <sub>2</sub> ) Bildung von Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (weiß) und Hg (schwarz) (► Nachweis <a href="#">281</a> )
5	PbSO <sub>4</sub>	Löst sich in Ammoniumtartrat-Lösung
	Nachweis:	1. Durch Zusatz von K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> fällt gelbes PbCrO <sub>4</sub> (► Nachweis <a href="#">294</a> ) 2. Durch Zusatz von Cu-acetat und KNO <sub>2</sub> fällt K <sub>2</sub> CuPb(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (► Nachweis <a href="#">295</a> ) aus
6	Bi(OH) <sub>3</sub>	Löst sich in HCl
	Nachweis:	1. Mit Dimethylglyoxim + NH <sub>3</sub> gelber Niederschlag (► Nachweis <a href="#">303</a> ) 2. Neutralisieren und mit alkal. Stannat(II)-Lösung versetzen (Bi schwarz) (► Nachweis <a href="#">301</a> )
7	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Ist an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen (► Nachweis <a href="#">305</a> )
8	CdS	Ist an der gelben Farbe des Niederschlags zu erkennen (► Nachweis <a href="#">329</a> )
9	MoS <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub> Cl und Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> scheiden sich feine gelbe Kristalle von Ammoniummolybdophosphat ab (► Nachweis <a href="#">577</a> ).
10	AsS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Die Lösung wird mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> versetzt; beim Erwärmen bildet sich AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .
	Nachweis:	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und Mg <sup>2+</sup> zugeben; MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O kristallisiert weiß (► Nachweis <a href="#">357</a> )
11	Sb	Löst sich in 7 mol/L HCl + wenig HNO <sub>3</sub>
	Nachweis:	Stark verdünnen und H <sub>2</sub> S einleiten: Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (orange) fällt aus (► Nachweis <a href="#">364</a> )
12	Sn <sup>2+</sup>	Verbleibt in der Lösung
	Nachweis:	1. Mit HgCl <sub>2</sub> bilden sich weißes Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> und schwarzes Hg (► Nachweis <a href="#">281d</a> ). 2. Leuchtprobe (► Nachweis <a href="#">374d</a> )
	In Lösung:	Elemente der Urotropin-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 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<sub>4</sub> vorliegen, das sich in ammoniakalischer Tartratlösung oder konz. Laugen auflöst.

# Teil A

## Analytische Chemie, Quantitative Analyse

1	Einführung in die Analytische Chemie und in die Quantitative Analyse	3
2	Arbeitsgeräte für die Quantitative Analyse	11
3	Gravimetrische Verfahren	17
4	Titrimetrische Verfahren	43
5	Quantitative Trennungen von Ionengemischen	107
6	Elektroanalytische Methoden	123
7	Optische Methoden	157
8	Spektroskopie und Beugung	171
9	Gasanalyse	217
10	Chemische Materialkontrolle technischer Produkte	235



# 1 Einführung in die Analytische Chemie und in die Quantitative Analyse

Arbeitsabläufe in der Quantitativen Analyse ... 3 | Bewertung von Ergebnissen ... 5 | Physikalische und chemische Trennmethoden ... 7 | Bestimmungsverfahren ... 8

## 1

Die vollständige Beurteilung einer Substanz ist nur bei Kenntnis von Art und Menge der in ihr enthaltenen Einzelkomponenten möglich. Die zahlreichen Untersuchungsmethoden der analytischen Chemie geben Antworten auf die Fragen: Was liegt vor? – Qualitative Analyse, Wie viel liegt vor? – Quantitative Analyse, Wie liegt etwas vor? – Strukturanalyse.

Insbesondere die quantitative Analyse bildet eine wesentliche Grundlage der Stoffbeurteilung, sodass ihr Anwendungsbereich in Wissenschaft und Technik keinesfalls auf nur chemisch orientierte Forschungsgebiete oder Industriezweige beschränkt ist. Grundlagen und praktische Anwendungen der wichtigsten quantitativen Analysenverfahren sollen im Folgenden behandelt werden. Viele der hier angegebenen klassischen, chemischen Analysemethoden sind heute durch moderne instrumentalanalytische Verfahren ersetzt worden. Aus didaktischen Gründen werden sie jedoch in diesem Lehrbuch weiterhin aufgeführt, da sie wesentliche Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten vermitteln, die für die Ausbildung der Studierenden wichtig sind.

Die theoretischen Vorbemerkungen umfassen die Arbeitsabschnitte: Bewertungsgrundlagen, Trennmethoden und Bestimmungsverfahren und stellen eine Zusammenfassung aus der Sicht des Analytikers dar. Anfänger ohne analytische Vorkenntnisse werden sich in der Regel zuerst mit den Grundlagen (► Kap. 2 usw.) bekannt machen.

## 1.1 Arbeitsabläufe in der Quantitativen Analyse

Bei der Durchführung einer quantitativen Untersuchung können die aufeinanderfolgenden Arbeitsabschnitte

- Probenahme
  - Probevorbehandlung (Auflösen oder Aufschluss, Teilung, Trennung)
  - Bestimmung
  - Berechnung und Interpretation des Analysenergebnisses
- unterschieden werden.

Eine fehlerhafte Probenahme kann auch die sorgfältigste weitere Arbeit entwerten. Die teilweise komplizierte Probenahme kann wegen ihres Umfangs hier nicht behandelt werden, zumal sie bei wertvollen Produkten ohnehin durch speziell geschulte und oft sogar

▣ **Tab. 1.1** Dolomit: Bestimmung des Ca- und Mg-Gehalts

Löseprozess:	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$ 1 mmol Dolomit erfordert 4 mmol HCl, für 4 mmol also: $n(\text{HCl}) = 4 \cdot 4 \text{ mmol} = 16 \text{ mmol}$ , das sind 8 mL 2 mol/L HCl oder 3,2 mL 5 mol/L HCl.
Lösung in 100-mL-Messkolben:	Säurekonzentration soll $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$ sein, d. h., es werden zusätzlich 0,2 mmol/mL · 100 mL = 20 mmol HCl benötigt, das sind 10 mL 2 mol/L HCl oder 4 mL 5 mol/L HCl Überschuss.
Praktische Auflösung:	Einwaage in 18 mL 2 mol/L HCl oder 7,2 mL 5 mol/L HCl direkt im Messkolben lösen und mit Wasser auf 100,0 mL auffüllen.
Neutralisation:	Ein aliquoter Anteil dieser Lösung, z. B. von 25,0 mL enthält $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 25 \text{ mL} = 5,0 \text{ mmol H}^+$ und wird durch 2,5 mL 2 mol/L NaOH neutralisiert.

vereidigte Probennehmer erfolgt. Es sollte aber beachtet werden, dass das Zerkleinern und Mischen sowie die Einwaage oder das Abmessen von Volumina bereits einfache Arbeitsvorgänge der Probenahme sind.

Sieht man von speziellen Untersuchungsmethoden wie etwa der direkten Spektralanalyse von Metallproben ab, so muss die Analysesubstanz im nächsten Arbeitsabschnitt mit einem geeigneten Lösemittel verdünnt werden. In der anorganischen Analyse wird als Grundkomponente aller Lösungen Wasser verwendet, dessen Eigenschaft durch Zusätze von bestimmten Stoffen ergänzt wird. So steigern Säurezusätze bis zu 2 mol/L HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  vor allem die Acidität. Bei 5 mol/L zeigen sich neben einer weiter erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen komplexbildende (HCl) oder oxidierende Eigenschaften ( $\text{HNO}_3$ ;  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Eine oft wesentliche Verstärkung des Auflösungsvermögens erzielt man durch Zugabe von typischen Komplexbildnern wie Tartrat, Citrat, Oxalat und Fluorid. Neben den sauren kommen in einigen Fällen auch alkalische Lösemittel wie 2 oder 5 mol/L  $\text{NH}_3$  bzw. NaOH in Betracht, die zu Ammin- oder Hydroxokomplexen führen können. Ganz allgemein sollte beim Auflösen beachtet werden, dass es zwangsläufig mit einer „Verunreinigung“ der ursprünglichen Probe durch Fremdstoffe einhergeht. Zur Vermeidung unkontrollierbarer Störungen der nachfolgenden Arbeitsoperationen ist daher eine dosierte Zugabe der Lösemittel wesentliche Voraussetzung für eine schnelle und zuverlässige Arbeitsweise. Dosierung und kontrolliertes Arbeiten gestalten sich besonders einfach, wenn die erforderlichen Stoffmengen  $n_i$  auf der Basis der Äquivalenzbeziehung abgeschätzt werden:

$$n(\text{X}) = c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad \text{erfordert} \quad n(\text{R}) = c_3 \cdot V_3 = c_4 \cdot V_4 = \dots$$

Als Einheit wählt man zweckmäßig mmol für die Stoffmenge, mmol/mL für die Konzentration, mL für das Volumen.

Zur Erläuterung soll folgendes Beispiel (▣ Tab. 1.1) dienen: In Dolomit mit der mittleren molaren Masse  $m(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = 184,401 \text{ g/mol}$  soll der Ca- und Mg-Gehalt in Gew.-% bestimmt werden; Einwaage von  $730 \pm 30 \text{ mg}$  (ca. 4 mmol) Dolomit.

Einige Substanzen werden von den Lösemitteln nur sehr langsam oder gar nicht angegriffen. Sie müssen vor der eigentlichen Auflösung durch einen Aufschluss in eine lösliche

Form überführt werden. Bei den Aufschlüssen liegen die Temperaturen über 200 oder sogar 300 °C. Neben hochsiedenden Flüssigkeiten wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verwendet man Salzschmelzen mit oxidierendem, reduzierendem oder sulfidierendem sowie saurem oder alkalischem Charakter.

Dosierung und somit Kenntnis der Gesamtmenge und des Überschusses an Aufschlussmitteln sind neben Temperatur, Zeitdauer und Aufschlussgerät von entscheidender Bedeutung für den Erfolg. Auch der sich anschließende Löseprozess verlangt die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen.

Wird eine Bestimmung durch Art und Menge der Begleitsubstanzen in einer Analysenprobe gestört, so muss zwischen dem Auflösen und der Bestimmung eine Trennung eingeschaltet werden. Zahlreiche prinzipiell mögliche Trennmethode werden in ► Kap. 1.3 aufgeführt. Der letzte Arbeitsabschnitt einer quantitativen Analyse ist die Bestimmung mit anschließender Berechnung, bei der aus einer Messgröße  $W$  die gesuchte Masse  $m$  oder die Konzentration  $c$  ermittelt wird. Hierzu bringt ► Kap. 1.4 die allgemeinen Grundlagen.

## 1.2 Bewertung von Ergebnissen

1

Vergleich, Auswahl und Bewertung verschiedener Analysenverfahren oder der dabei benutzten Bestimmungsverfahren sowie die richtige Beurteilung der Ergebnisse sind nur bei einer allgemeinen Festlegung der folgenden maßgebenden Begriffe möglich, von denen jedoch nur die ersten 4 näher behandelt werden sollen:

- Arbeitsbereiche,
- Selektivität,
- Fehler,
- Probemenge und Gehalt,
- Schwierigkeitsgrad,
- apparativer Aufwand,
- Zeitbedarf,
- Kosten.

Ein Analysenverfahren enthält mehrere Arbeitsabschnitte (► S. 3), bei denen die Arbeitstechnik weitgehend vom Untersuchungsgegenstand abhängt. Nur das Bestimmungsverfahren selbst ist ziemlich unabhängig davon, weil durch die Probenvorbehandlung auch verschiedenartige Probenmaterialien an die genau festgelegten Arbeitsbedingungen des Bestimmungsverfahrens angepasst werden. Daher kann z. B. ein einziges spektralphotometrisches Bestimmungsverfahren für Eisen mittels Bipyridin in Analysenverfahren für Blut oder Glas oder Leichtmetall eingesetzt werden, ohne dass die Arbeitstechnik geändert werden muss.

Jedes Bestimmungsverfahren hat einen begrenzten **Arbeitsbereich**. Im oben genannten Beispiel muss eine Mindestmenge Eisen vorliegen, andererseits darf aber eine Höchstmenge Eisen nicht überschritten werden, weil im Bestimmungsverfahren nur eine genau angegebene Menge Bipyridin zur Komplexbildung vorgesehen ist. Zweckmäßig gibt man für ein Bestimmungsverfahren den Stoffmengenarbeitsbereich an, nicht den Massen-, Volumen- oder Konzentrationsarbeitsbereich. Hierbei wird zuerst die größere Stoffmenge genannt, dann die kleinere. Die obere Grenze ist wichtiger, weil sie auf keinen Fall überschritten werden darf, da sonst das Bestimmungsverfahren wegen Reagenzmangel oder dergleichen versagt. Bei Überschreiten der unteren Grenze erhöht sich dagegen nur der Fehler der Bestimmung.

▣ **Tab. 1.2** Standardarbeitsbereiche

Benennung	Arbeitsbereich /mmol	Benennung	Arbeitsbereich / $\mu$ mol
Millimol-Verfahren 3	1000–100	Mikromol-Verfahren 3	1000–100
Millimol-Verfahren 2	100–10	Mikromol-Verfahren 2	100–10
Millimol-Verfahren 1	10–1	Mikromol-Verfahren 1	10–1

Umfasst der Stoffmengenarbeitsbereich glatte Zehnerpotenzen, spricht man von Standardarbeitsbereichen (▣ Tab. 1.2).

Analoge Benennungen und Arbeitsbereiche werden für Nanomol- $10^{-9}$ -, Picomol- $10^{-12}$ -, Femtomol- $10^{-15}$ - und Attomol- $10^{-18}$ -Verfahren benutzt.

Zuverlässige analytische Aussagen setzen 2 bis 4 Einzelbestimmungen voraus. Daher muss soviel Probesubstanz vorliegen, dass darin vom zu bestimmenden Stoff mindestens das Fünffache der unteren Arbeitsbereichsgrenze enthalten ist. Nach der für eine Analyse benötigten **Probesubstanzmasse** (Einwaage  $m_E$ ) teilt man grob ein in Makroanalysenverfahren mit  $m_E$  über 100 mg, Halbmikroanalysenverfahren mit  $m_E$  zwischen 100 und 10 mg und Mikroanalysenverfahren mit  $m_E$  unter 10 mg.

Legt ein Analysenverfahren neben dem Bestimmungsverfahren auch die Einwaage fest, ist damit der Gehaltsbereich, den der zu bestimmende Stoff in der Probesubstanz besitzen darf, ebenfalls gegeben. Gehalte gibt man meist als Massenanteile, bzw. bei Gasen als Volumenanteile an, oft auch als Stoffmengenkonzentration (z. B. in mmol/L) oder Massenkonzentration (z. B. in mg/m<sup>3</sup>). Stoffe mit Anteilen über 0,1 (10 %) bezeichnet man als **Hauptbestandteile**, von 0,1 bis 0,001 (10 % bis 0,1 %) als **Nebenbestandteile**, darunter als **Spurenbestandteile**.

Jedes einzelne Ergebnis  $x_i$  einer Bestimmung bzw. Analyse weicht vom „wahren“ Wert mehr oder weniger ab. Als Ursache der Abweichung, des **Fehlers**, kommen in Betracht:

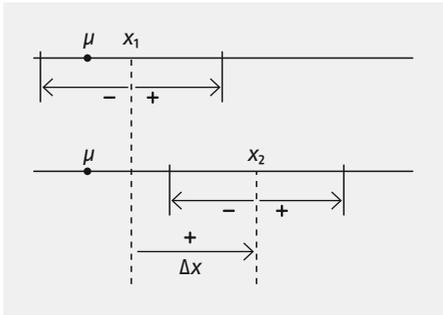
**Arbeitsbedingungen:** Einfluss der Änderung von Zustandsgrößen wie Druck, Temperatur, Volumen, Konzentration der Reagenzien und Fremdstoffe sowie von Wasch- und Trocknungsprozessen u. a. m.

**Arbeitsgeräte:** Beständigkeit des Materials, Ablesegenauigkeit, Fehler von Bauteilen und mangelnde Konstanz apparativer Größen.

**Arbeitstechnik:** Persönliche Fehler, deren Größe auch von Geschicklichkeit und Übung abhängig ist.

Nach der Art der Abweichung muss zwischen zufälligen Fehlern und systematischen Fehlern unterschieden werden. Bei eindeutig festgelegten Arbeitsbedingungen sind die **zufälligen Fehler** vom Willen des Beobachters unabhängige zweiseitige Abweichungen (Streuung). Der mit einem  $\pm$ -Symbol gekennzeichnete Streubereich gibt Aussagen über die Reproduzierbarkeit. **Systematische Fehler** sind einseitige Abweichungen, die im Gegensatz zur ersten Fehlergruppe vermeidbar oder zumindest eliminierbar sind. Die Ausschaltung der negativen oder positiven systematischen Fehler, d. h. von Unter- bzw. Überbefunden, ist für die Richtigkeit eines Ergebnisses von entscheidender Bedeutung. Der Aussagegehalt der Fehlerarten kann aus der ◉ Abb. 1.1 ersehen werden.

Fehler können absolut oder proportional zum Betrag des Ergebnisses auftreten, wobei absolute Fehler stets die Dimension des zugehörigen Ergebnisses (Stoffmenge, Masse, Vo-



○ **Abb. 1.1** Messergebnis  $x_1$  „numerisch richtig“, da wahrer Wert  $\mu$  im Bereich der zufälligen Fehler liegt. Messergebnis  $x_2$  trotz gleicher Reproduzierbarkeit „numerisch falsch“, da durch systematischen Fehler  $\Delta x$  der wahre Wert  $\mu$  nicht mehr im Bereich der zufälligen Fehler liegt.

lumen, Konzentration usw.) besitzen. Relative Fehler werden oft in Prozent angegeben und zur Vermeidung von Irrtümern ausdrücklich mit Rel.-% bezeichnet.

Typische systematische Absolutfehler sind z. B. Blindwerte (►S. 48) bei gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen. Faktoren der Maßlösungen sind als Korrekturgrößen für systematische Relativfehler einzustufen. Viele Analysenverfahren besitzen „innere“ systematische Fehler, die nur durch eine Reihe von Modellanalysen oder Eichmessungen entdeckt werden und sodann bei praktischen Analysen Berücksichtigung finden müssen.

Der Einfluss von Fremdionen und Begleitsubstanzen auf das Analyseergebnis wird durch den Begriff der **Selektivität** des Verfahrens beschrieben.

### 1.3 Physikalische und chemische Trennmethode

Besitzt ein Verfahren eine unzureichende Selektivität, so müssen die störenden Begleitstoffe vor der eigentlichen Bestimmung abgetrennt werden. Hierfür stehen zahlreiche Trennmethode zur Verfügung, unter denen eine zweckmäßige Auswahl zu treffen ist. □ Tab. 1.3 gibt einen Überblick.

Bei den **physikalischen Trennmethode** bleiben die Substanzen in chemischer Hinsicht unverändert. Unter den Methode nach dem Siebprinzip findet man die so geläufigen Arbeitsoperationen des Filtrierens, die für den Analytiker unentbehrlich sind. Als Beispiel für das Absetzprinzip seien das Dekantieren und das noch wirksamere Zentrifugieren als Ersatz für die oft langwierige Filtration genannt. Zu den thermischen Trennmethode gehören die fraktionierte Destillation und Kristallisation, ebenso das Trocknen und Glühen von Niederschlägen zur Entfernung letzter Lösemittelreste.

Bei den **physikalisch-chemischen Trennmethode** sind neben physikalischen auch chemische Vorgänge zu berücksichtigen. So treten bei der Löslichkeitstrennung Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösemittel auf, die bis zu komplexähnlichen Verbindungen führen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen Extraktionsmethode, die auf einer unterschiedlichen Stoffverteilung in zwei nicht bzw. begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten basieren. Geringer Zeitbedarf und Schwierigkeitsgrad bei großer Trennschärfe sind als wichtige Vorteile zu werten. Eine Weiterentwicklung der Extraktion findet man in den chromatographischen Methode, die besonders bei komplizierten Systemen und bei extrem kleinen Probemengen unersetzlich geworden sind. Bei den elektrochemischen Methode nutzt man die verschiedenen stoffspezifischen Abscheidungsspannungen oder die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld aus.

▣ **Tab. 1.3** Überblick Trennmethode

Physikalische Methoden	1. <b>Mechanische Trennung:</b> Siebprinzip, z. B. Sieben und Filtrieren, sowie Absetzprinzip, z. B. Dekantieren, Zentrifugieren und Windsichten
	2. <b>Thermische Trennung:</b> Trennung bei verschiedenen Siede-, Sublimations- und Schmelzpunkten
Physikalisch-chemische Methoden	1. <b>Löslichkeitstrennung:</b> Kristallisation und Extraktion
	2. <b>Chromatographische Trennung:</b> Gas- und Flüssigkeitschromatographie
	3. <b>Elektrophoretische Trennung:</b> Zonenelektrophorese, Isotachophorese, Elektrophoretische Fokussierung
	4. <b>Elektrochemische Trennung:</b> Abscheidung durch Elektrolyse
Chemische Methoden	1. <b>Trennung durch Fällung:</b> Überführen in schwerlösliche Verbindungen
	2. <b>Trennung über die Gasphase:</b> Bildung von leicht flüchtigen Wasserstoff- und Halogenverbindungen usw.
	3. <b>Trennung durch Ionenaustauscher:</b> äquivalenter Ionenumtausch, Chromatographie an Ionenaustauschern

Bei den **chemischen Methoden** geht der Trennung eine Stoffumsetzung voraus. Die klassische Trennmethode beruht auf der Erzeugung schwerlöslicher Niederschläge und anschließender Filtration. Weniger zeitraubend und störanfällig arbeitet die Maskierung. Störende Begleitsubstanzen werden hierbei durch selektiv wirkende Komplexbildner so verändert, dass die Bestimmung durch sie nicht mehr beeinflusst wird. Einige Elemente lassen sich in Form von Wasserstoffverbindungen (HCl, AsH<sub>3</sub> usw.) oder als Halogenide (SiF<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub> usw.) leicht verflüchtigen und somit abtrennen. Als eine weitere Trennmethode bietet sich die Verwendung von Ionenaustauschern an, wobei eine Trennung von Kationen und Anionen in besonders einfacher Weise durchführbar ist. Weitere Einzelheiten und praktische Beispiele zu den wichtigsten Trennmethode werden in ► Kap. 5 vorgestellt.

## 1.4 Bestimmungsverfahren

Bestimmungsverfahren dienen zur quantitativen Ermittlung einer Stoffmenge  $n(B)$ , einer Masse  $m(B)$  bzw. einer Konzentration  $c$  über eine Messgröße  $W$ , wobei  $m(B)$  und  $W$  zumeist durch den einfachen linearen Zusammenhang

$$m(B) = [\lambda] \cdot W \quad \text{bzw.} \quad c = [\omega] \cdot W$$

miteinander in Beziehung stehen. Eine Erklärung der Faktoren  $[\lambda]$  und  $[\omega]$  wird weiter unten gegeben. Auf Grund der prinzipiellen Unterschiede in der Arbeits-, Mess- und Auswertetechnik unterscheidet man „klassische“ und „physikalische“ Analysenverfahren.

Als klassische Verfahren sind alle Methoden einzustufen, bei denen die Messgröße  $W$  als Masse (Auswaage =  $W$ ) oder als Volumen (Maßvolumen =  $W$ ) erhalten wird. So gehören in diese Gruppe die **Gravimetrie** mit ihren Teilgebieten der Fällung und der elektrolytischen Abscheidung schwerlöslicher Verbindungen (Elektrogravimetrie), aber auch die **Titrimetrie** mit den verschiedenen Indikationsmöglichkeiten durch visuell erkennbare Farbumschläge, durch Leitfähigkeitsänderungen (Konduktometrie) oder Änderungen des elektrischen Potentials einer Lösung (Potenziometrie). Auch die klassische Gasanalyse misst Volumenänderungen. Bei diesen Verfahren wird stets die gesamte in die Analyse eingehende Masse  $m(B)$  umgesetzt und dadurch die Messgröße  $W$  erhalten. Die Errechnung von  $m(B)$  aus der Auswaage in mg oder aus dem Volumen in mL erfolgt über Umrechnungsfaktoren  $[\lambda]$ , die in einfacher Weise aus bekannten molaren Massen der Elemente oder Verbindungen ableitbar sind.

Im Gegensatz hierzu erfasst die Messgröße  $W$  bei den physikalischen Verfahren eine konzentrationsabhängige Eigenschaft von vorbehandelten oder unbehandelten Lösungen, aber auch von Festkörpern, Gasen und Dämpfen. Konzentration bedeutet Stoffmenge pro Volumeneinheit, und es ist ein charakteristischer Vorteil dieser Verfahren, dass  $W$  aus einem beliebigen Anteil eines definierten Gesamtvolumens bestimmt werden kann. Die jeweilige Masse  $m(B)$  in mg ergibt sich aus der primär erhaltenen Stoffmengenkonzentration durch Multiplikation mit dem Faktor

$$M \cdot V_M$$

|  $M$  molare Masse in mg/mmol |  $V_M$  Volumen des verwendeten Messkolbens in mL

Als Beispiele von Messgrößen seien die Extinktion  $E$  in der Photometrie (►S. 159), die Stufenhöhe  $h$  von Stromstärke-Spannungskurven in der Polarographie (►S. 146) und die Strahlungsintensität  $I$  in der Flammenphotometrie und quantitativen Spektralanalyse genannt. Der maßgebende Umrechnungsfaktor  $[\omega]$  ist in seinem numerischen Wert entscheidend von den chemischen, physikalischen und apparativen Versuchsbedingungen abhängig. Er kann nicht theoretisch abgeleitet werden, sondern muss durch sorgfältige Eichmessungen mit bekannten vorgegebenen Konzentrationen  $c$  gemäß

$$[\omega] = \frac{c}{W}$$

ermittelt werden. Als Vorteile physikalischer Verfahren sind die Erfassung sehr kleiner Arbeitsbereiche, die oft sehr viel bessere Selektivität und ein geringerer Zeitbedarf hervorzuheben. Viele dieser Methoden erreichen aber nicht die Genauigkeit gravimetrischer oder titrimetrischer Verfahren. Die Durchführung verlangt besonders große Sorgfalt, um die zahlreichen systematischen Fehlerquellen zu vermeiden, deren Ursachen vielfach nur bei gründlichen apparativen Kenntnissen zu ermitteln sind.

## 3 Gravimetrische Verfahren

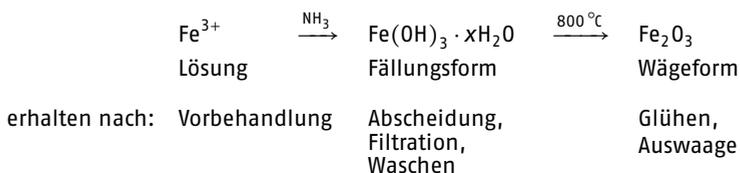
Einführung in die Gravimetrie ... 17 | Einzelbestimmung von Anionen ... 22 | Einzelbestimmung von Kationen ... 27

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet sind mit den Namen *M. H. Klaproth* (1743–1817) und *J. J. Berzelius* (1779–1848) verbunden. Letzterer befasste sich besonders mit der genauen Bestimmung der relativen Atommassen. Eine hervorragende Zusammenfassung der damaligen Ergebnisse findet sich im „Handbuch der analytischen Chemie“ (II. Band, 3. Aufl., Berlin 1834) von *Heinrich Rose* (1795–1864).

Die Gravimetrie erfordert gegenüber anderen Verfahren verhältnismäßig viel Zeit und weist einen hohen Schwierigkeitsgrad auf. Dieser Nachteil hat dazu geführt, dass gravimetrische Bestimmungen in den Betriebslaboratorien in wachsendem Maße durch schnellere titrimetrische oder physikalische Methoden ersetzt werden. Für viele wissenschaftliche Arbeiten ist die Gravimetrie wegen ihrer hohen Genauigkeit aber durchaus geschätzt, auch da sie eine Fülle notwendiger theoretischer und praktischer Kenntnisse vermittelt.

### 3.1 Einführung in die Gravimetrie

Bei gravimetrischen Verfahren werden die zu bestimmenden Ionen oder Moleküle unter genau festgelegten Arbeitsbedingungen in Form einer schwerlöslichen Verbindung (**Fällungsform**) abgeschieden, filtriert, gewaschen und durch Trocknen oder Glühen in eine definierte **Wägeform** überführt, z. B.:



Aus der ausgewogenen Masse  $m(\text{B})$  in mg folgt nach  $m(\text{B}) \cdot [\lambda] = m$ , durch Multiplikation mit dem Umrechnungsfaktor  $[\lambda]$  die Masse  $m$  an zu bestimmendem Element in mg, wobei

$$[\lambda] = \frac{\text{stöchiometrischer Koeffizient} \cdot \text{molare Masse der gesuchten Substanz}}{\text{molare Masse der Wägeform}}$$

Das heißt, im Beispiel ist

$$[\lambda] = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{159,692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,69943$$

Der stöchiometrische Koeffizient, im obigen Beispiel gleich 2, berücksichtigt die verschiedene Anzahl der maßgebenden Atome in der Formeleinheit von gesuchter Substanz und Wägeform. Entsprechend der Genauigkeit der molaren Massen der Elemente reichen 4- oder besser 5-ziffrige numerische Werte für  $[\lambda]$  aus, wobei vorstehende Nullen nicht gezählt werden. Der  $[\lambda]$ -Wert ist mit dem theoretischen Massenanteil des zu bestimmenden Elements in der Wägeform identisch. Ein Massenanteil wird statt als echter Dezimalbruch oft in Prozent angegeben, z. B.  $w(\text{Fe}) = 69,94 \%$ . Dies entspricht der früher üblichen Angabe als Gehalt  $H = 69,94 \%$  Massenanteil Eisen.

Zum besseren Verständnis der gravimetrischen Arbeitstechnik sollen zunächst die einzelnen Stufen theoretisch und praktisch erläutert werden.

### 3.1.1 Durchführung der Fällungsanalysen

#### Vorbehandlung

Vor Beginn der Fällung müssen die Bedingungen der Arbeitsvorschrift eingestellt und kontrolliert werden, wobei vor allem der pH-Wert, die Zusätze an Hilfsreagenzien, das Ausgangsvolumen und nicht zuletzt die richtige Oxidationsstufe des abzuscheidenden Elementes von Bedeutung sind.

#### Abscheidung

Die Fällung erfolgt, soweit nicht ausdrücklich anders vorgeschrieben, unter Rühren aus warmer oder sogar siedender Lösung durch Zutropfen des Fällungsreagenzes. Die Reagenzugabe wird nach Auftreten einer ersten Trübung kurzzeitig (5 Minuten) unterbrochen, um den Keimen Gelegenheit zum Wachsen zu geben. Bei Eintropfen der restlichen Reagenzmenge sollen die Keime zu größeren Partikeln zusammenwachsen und diffuse Trübungen verschwinden. Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten können sich bei den einzelnen Fällungen beträchtlich unterscheiden, worauf auch die Unterschiede der Eigenschaften der Niederschläge wie fein- oder grobkristallin, voluminös und schleimig zurückzuführen sind. Erwünscht sind kristalline Formen mit mittlerer Partikelgröße, die einerseits schnell filtriert und andererseits wirkungsvoll gewaschen werden können. Man nähert sich dem Idealzustand oft nur durch längeres Ausrühren unter Erwärmen oder Stehenlassen über Nacht. Schleimige Niederschläge verstopfen die Filterporen, absorbieren störende Fremdstoffe (► Band I, Kap. 10.3) und gehen während des Waschprozesses allzu leicht kolloidal in Lösung. Sehr grobe Kristalle lassen sich ausgezeichnet filtrieren, schließen aber häufig durch Waschen nicht mehr entfernbare Verunreinigungen ein. Zur Erzielung ausreichend reiner Abscheidungen kommt man bisweilen nicht ohne Umfällung aus. Hierzu werden Niederschlag und Lösung durch Filtrieren oder schneller durch Zentrifugieren und Abgießen der überstehenden Lösung getrennt. Nach Auflösen ist erneut nach Vorschrift zu fällen. Sehr vorteilhaft ist die „Abscheidung aus homogener Lösung“. Es sind dies Lösungen, denen das Fällungsreagenz unter Bedingungen zugesetzt wurde, bei denen noch keine Abscheidung eintritt. Die Fällung wird etwa durch langsames Erhöhen des pH-Wertes (Fällungen mit 8-Hydroxychinolin) oder durch thermische Zersetzung von inerten Reagenzverbindungen (Hydrolysefällungen, Fällungen von Sulfiden mit Thioacetamid) eingeleitet und gesteuert. Die Endprodukte zeichnen sich durch eine kompaktere Form und größere Reinheit aus.

Die Vollständigkeit einer Abscheidung wird durch die Löslichkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen bestimmt. Besonders schnell verlaufen Reaktionen zwischen Kationen und Anionen (z. B.  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ ). Bei anderen Partnern wie Ionen und Molekülen oder ausschließlich Molekülen wird eine Umsetzung nur durch starkes Erhitzen über einen längeren Zeitraum erzwungen. Allgemein kann die Löslichkeit unter den speziellen Fällungsbedingungen nur als ein praktisch gemessener Wert (mg/mL oder  $\mu\text{g/mL}$  bzw. molar) angegeben werden. Bei einfachen schwerlöslichen Salzen ist eine Abschätzung auch theoretisch über das bereits in ► Band I, Kap. 8.3.2 behandelte Löslichkeitsprodukt möglich; dies soll am Beispiel der Fällung von Chloridionen mit Silbernitrat gezeigt werden.

$$K_L = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \quad (20^\circ\text{C})$$

Bei einer Fällung von 0,5 mmol  $\text{Cl}^-$  (17,7 mg) mit insgesamt 2 mmol  $\text{Ag}^+$  (10 mL 0,2 mol/L  $\text{AgNO}_3$ ) in einem Endvolumen von  $V_E = 150 \text{ mL}$  verbleiben rund 1,5 mmol  $\text{Ag}^+$  in Lösung. Mit der entsprechenden Konzentration

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{1,5 \text{ mmol}}{150 \text{ mL}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{0,15 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

errechnet sich die in Lösung verbleibende Stoffmenge Chloridionen nach

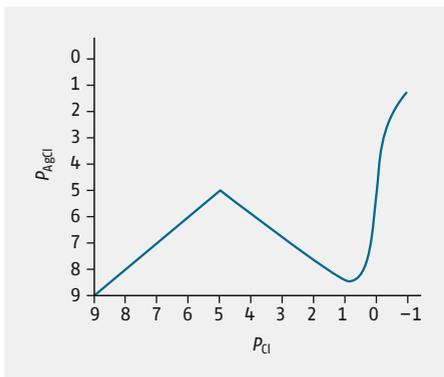
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_L}{c(\text{Ag}^+)} = 1,10 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

zu  $n(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-) \cdot V_E = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \hat{=} m(\text{Cl}^-) = 58,497 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$ .

Wie ► Abb. 3.1 zeigt, liegt entsprechend dem Löslichkeitsprodukt ein Maximum der Löslichkeit von  $\text{AgCl}$  bei einer Konzentration  $c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol/L}$  vor. An diesem Punkt ist keines der beiden Ionen im Überschuss vorhanden, es gilt:

$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{L_{\text{AgCl}}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (20^\circ\text{C})$$

Die tatsächlich gelöste Menge wird aber meist sehr viel größer sein, da eine zusätzliche Kolloidbildung, unvollständige Gleichgewichtseinstellung, wachsende Löslichkeit durch Komplexbildung mit überschüssigem Reagenz und Verluste durch den Waschprozess keine Berücksichtigung finden.



► **Abb. 3.1** Abhängigkeit der Löslichkeit des  $\text{AgCl}$  von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration in der Lösung

So geht z. B. bei der Fällung von  $\text{Ag}^+$  mit  $\text{Cl}^-$   $\text{AgCl}$  bei Konzentrationen  $c(\text{Cl}^-) > 10^{-1} \text{ mol/L}$  unter Komplexbildung ( $[\text{AgCl}_2]^-$ ) teilweise wieder in Lösung (○ Abb. 3.1).

In der ○ Abb. 3.1 sind als Konzentrationsmaß die  $p_{\text{AgCl}}$ - bzw.  $p_{\text{Cl}}$ -Werte aufgetragen; diese sind analog dem pH-Wert als der negative dekadische Logarithmus der Konzentration definiert. Es zeigt sich, dass die vollständigste Fällung von  $\text{Ag}^+$  als  $\text{AgCl}$  bei einer Konzentration  $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1} \text{ mol/L}$  erreicht wird. Ein größerer  $\text{Cl}^-$ -Überschuss ist nicht nur nutzlos, sondern sogar schädlich (Komplexbildung). Analoge Überlegungen gelten auch für andere Fällungsreaktionen.

Für den Fällungsprozess benötigt man sehr saubere und fettfreie Bechergläser (hohe Form), DreifüÙe mit Ceran<sup>®</sup>-Kochplatten und Brennern (oder elektrische Heizplatten) sowie Magnetrührer und Büretten bzw. Pipetten.

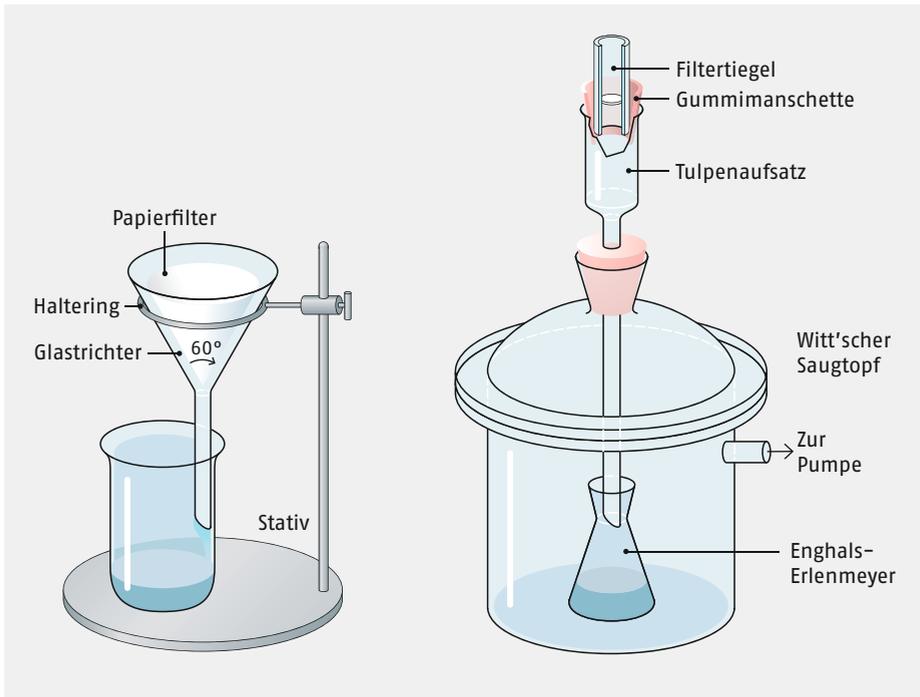
### Filtration

Nach Absetzen des Niederschlages wird dieser durch dekantierende Filtration von der Lösung getrennt. Hierzu gieÙt man zuerst die überstehende Lösung bis auf einen geringen Rest durch ein geeignetes Filter und überführt nach Umschwenken anschließend weitgehend auch den Lösungsrest mit dem Niederschlag. Zur Vermeidung von Löslichkeitsverlusten ist es empfehlenswert, das klare Filtrat in einer sauberen Spritzflasche aufzufangen und in kleinen Portionen zum Ausbringen letzter im Becherglas verbliebener Niederschlagsreste zu verwenden. Man achte während der Filtration und des anschließenden Waschens darauf, dass der Niederschlag stets von einer Flüssigkeitshaut bedeckt bleibt, da andernfalls eine Verstopfung der Filterporen eintreten kann. Stark an der Gefäßwand haftende Niederschläge werden nach Bedecken mit Lösung vorsichtig durch eine Gummifahne abgestreift. Wird das Filter danach verascht, so kann man für die Überführung von Restmengen des Niederschlages auch Stückchen von quantitativen Filtern (s. unten) verwenden, mit denen man die Wand des Gefäßes abreibt und die dann dem Filtergut zugegeben werden. Bei Verwendung unsauberer Arbeitsgeräte kann Kleben und Kriechen des Niederschlages auftreten.

Das Filtriergerät besteht entweder aus Glastrichtern mit eingelegten Filterpapier oder Saugtöpfen bzw. Saugflaschen und Filtertiegeln. Entsprechende Anordnungen zeigt die ○ Abb. 3.2.

**Quantitative Filter** sind aschefrei, d. h. hinterlassen bei der stets erforderlichen Veraschung praktisch nur unwägbare Rückstände. Nach der Teilchengröße des Niederschlages richtet sich die zu verwendende Filterart. Voluminöse und grobkristalline Niederschläge werden durch weiche Filter (Schwarzband), solche mittlerer Körnung durch mittelharte (Weißband) und pulvrige bzw. feinkristalline Fällungen durch harte Sorten (Blauband) filtriert (Schwarz-, Weiß- und Blauband sind Handelsnamen von Sorten der Firma Schleicher & Schüll als Beispiel.). Mit den Abstufungen der mittleren Porengrößen 8, 6 und 2  $\mu\text{m}$  wachsen die Filtrationszeiten bereits für reines Wasser etwa im Verhältnis 1 : 3 : 30. Bei einem harten Filter von 15 cm Durchmesser liegt die Zeit für 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei 5–7 Minuten. Die Wahl einer falschen Papiersorte macht die geleistete Vorarbeit wertlos und ist nur durch Wiederholung der Bestimmung zu korrigieren.

Darf das Filter aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Fällungsproduktes nicht verascht werden, kann aber das Fällungsprodukt durch Trocknen bis etwa 250 °C in eine definierte Wägeform gebracht werden, so lässt sich eine Filtration mit der in ○ Abb. 3.2 gezeigten Anordnung unter Verwendung von **Glasfiltertiegeln** einfacher und schneller durchführen. Für quantitative Arbeiten eignen sich Tiegel mit Fritten D 3 (relativ grob)



• **Abb. 3.2** Filteranordnungen, Witt'scher Saugtopf

und D 4. Bewährte Tiegelformen sind die Typen 63 a D 4 und die etwas größeren Tiegel 1 D 3 bzw. 1 D 4. Allgemein nimmt bei den Glasfritten die Porengröße von D 1 zu D 4 hin ab ( $D \hat{=}$  Duranglas;  $G \hat{=}$  Geräteglas; auch Aufdruck Pyrexglas). Neben den Glasfiltertiegeln gibt es für höhere Nachbehandlungstemperaturen noch solche aus Quarz oder Porzellan. Bei den **Porzellanfiltertiegeln** hat A 1 die kleinsten, A 4 die größten Poren.

Man beginnt die Filtration durch Einfüllen von Lösung bis etwa zur halben Höhe und saugt den Tiegel durch einen gelinden Unterdruck (Wasserstrahlpumpe) an. Danach wird stetig filtriert, wobei Unterdruck und Durchlaufgeschwindigkeit aufeinander abzustimmen sind.

Der isolierte Niederschlag enthält noch Reste der Lösung mit ihren Bestandteilen. Man wäscht daher mit dosierten Mengen einer geeigneten Waschflüssigkeit durch Auftropfen aus einer Pipette. Die Waschlösungen enthalten vielfach Elektrolytzusätze, die eine Peptisation des Niederschlages verhindern sollen. Manchmal wird mit Ethanol, Aceton oder Ether nachgewaschen, um eine vereinfachte Nachbehandlung zu ermöglichen.

### Nachbehandlung

Der gewaschene Niederschlag muss im letzten Arbeitsabschnitt in eine definierte luftstabile Wägeform überführt werden. Papierfilter sind hierzu in Porzellantiegeln zu veraschen und die Kohlereste zu verglühen. Die Anwendung von Papierfiltern bleibt damit auf glühbeständige Wägeformen wie Oxide und einige Pyrophosphate und Sulfate beschränkt. Da beim **Veraschungsprozess** Reduktion eintreten kann, ist eine weitere Nachbehandlung oft nicht zu umgehen. Durch Glühen bei bestimmten Temperaturen erreicht man Gewichtskonstanz.

Wägeformen mit organischen Anteilen oder wenig temperaturstabile Verbindungen müssen in jedem Fall im Filtertiegel gesammelt und durch **Trocknen** bei 105–140 °C von der Restfeuchtigkeit befreit werden. Zur Entfernung von fester gebundenem Kristallwasser sind Trocknungstemperaturen von 140–240 °C erforderlich. Eine schnelle, jedoch nicht immer anwendbare Möglichkeit ist das Durchsaugen von Luft nach Waschen mit leicht flüchtigen organischen Flüssigkeiten.

Im Allgemeinen wird zunächst 60 Minuten und danach in Intervallen von 30 Minuten bis zur Gewichtskonstanz getrocknet oder geglüht. Vor jeder Wägung müssen die Tiegel in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen, was mindestens weitere 60 Minuten erfordert. Dabei ist zu beachten, dass das Leergewicht der Tiegel nur bei gleichartiger Trocken- oder Glühbehandlung zuverlässig konstant ist. Gewichtskonstanz bedeutet, dass die Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Wägungen eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Bei Verwendung der üblichen analytischen Waagen sollen die Auswaagen im Bereich von 100 bis höchstens 800 mg liegen. Bei Unterschieden von 0,1 mg und weniger kann die Nachbehandlung abgebrochen werden.

Die Reproduzierbarkeit gravimetrischer Bestimmungen ist bei sorgfältigem Arbeiten bemerkenswert gut. Der Selektivitätsgrad vieler gravimetrischer Bestimmungen ist relativ klein. Durch Einhaltung bestimmter pH-Werte oder Zusatz von Maskierungsmitteln können Störungen durch anwesende Fremdionen in begrenztem Umfang vermieden werden. Man kennt aber auch vereinzelt Verfahren mit fast spezifischem Charakter, z. B. die Ni-Bestimmung mit Dimethylglyoxim (► S. 41).

### 3.2 Einzelbestimmung von Anionen

Im Folgenden werden die gravimetrischen Bestimmungen von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  beschrieben.

#### Bestimmung von Chlorid als Silberchlorid

**Reaktionsprinzip:** (► Band I, Nachweis [21]) Aus verdünnter salpetersaurer Lösung werden Chloridionen durch Zusatz von Silberionen als schwerlösliches Silberchlorid gefällt, das sich gut filtrieren lässt und nach dem Trocknen direkt gewogen werden kann.



Fällungs- und Wägeform:  $\text{AgCl}$ ; Farbe: weiß

$$K_L(20\text{ °C}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Löslichkeit von  $\text{AgCl}$ : 0,14 mg (20 °C) und 2,2 mg (100 °C) in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mg in 100 mL  $10^{-3}$  mol/L  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

Die Löslichkeit des Silberchlorids hängt weitgehend von der Fällungsbeschaffenheit (flockig, schwammig, kristallin), von der Anwesenheit von Ammonium- oder Alkalisalzen sowie von der Säurekonzentration der Probelösung ab. Silberchlorid fällt anfangs kolloidal (► Band I, Kap. 10.3) und ballt sich, sowie  $\text{Ag}^+$ -Ionen in geringem Überschuss vorhanden sind, beim Erwärmen und kräftigem Rühren zusammen. Die Bestimmung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen als Silberchlorid ist sehr genau und wurde daher zur Ermittlung von relativen Atommassen herangezogen.

**Störende Ionen:** Die Anionen  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  stören, da sie in gleicher Weise mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen schwerlösliche Fällungen ergeben. Schwermetallionen sind wegen evtl. Mitfällung vorher abzutrennen.

**Verfahrensfehler:**  $\text{AgCl}$  ist lichtempfindlich. Unter Einwirkung des Lichtes wird Silber ausgeschieden, das im  $\text{AgCl}$  kolloidal gelöst bleibt und es dunkel färbt. Da die Zersetzung nur an der Oberfläche erfolgt, genügt es, die Fällung vor hellem Licht zu schützen (Zusatz von Methylorange und Aufbewahren im Dunkeln). Weiter muss in einer schwefelwasserstofffreien Atmosphäre gearbeitet werden, damit keine Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  eintritt. Die Salpetersäurekonzentration ist klein zu halten, um eine Löslichkeitszunahme des Niederschlags, besonders in der Hitze, zu vermeiden. Andererseits soll die Säuremenge so bemessen sein, dass Fällungen von Phosphat und Carbonat nicht eintreten.

**Arbeitsgeräte:** 400-mL-Bechergläser (hohe Form); Rührwerk; Witt'scher Saugtopf; Porzellanfiltriertiegel A1 oder Glasfiltriertiegel 1 D 4; 50-mL-Bürette; Uhrgläser; Pipetten; Heizplatte; Trockenschrank

**Reagenzien:** Fällungsreagenz 0,1 mol/L  $\text{AgNO}_3$  (1,7 g  $\text{AgNO}_3$  p. a. zu 100 mL gelöst); 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  (chloridfrei!);  $\text{H}_2\text{O}$  (chloridfrei!); Methylorange-Lösung (0,1 % wässrige Lösung); Waschflüssigkeit: 1 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  und 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$

**Arbeitsbereich:** 2,0–0,5 mmol Cl (70,9–17,7 mg Cl)

**Arbeitsvorschrift:** Entsprechend dem Arbeitsbereich 10, 20 oder 25 mL neutrale Probelösung in ein Becherglas bringen, 1 mL  $\text{HNO}_3$  zusetzen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 175 mL (Füllhöhe vorher mit Filzschreiber markieren) verdünnen (pH = 2–3). 10 Tropfen Methylorange-Lösung zugeben und unter ständigem Rühren langsam 25 mL  $\text{AgNO}_3$ -Lösung aus einer Bürette eintropfen. Niederschlag absetzen lassen und überstehende Lösung mit ein paar Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung auf Vollständigkeit der Fällung prüfen. Unter ständigem Rühren bis nahe zum Sieden erhitzen und bei dieser Temperatur mit Uhrglas bedeckt bis zum Zusammenballen des Niederschlags belassen. Von der Heizplatte nehmen und im Dunkeln abkühlen lassen. Über Glasfiltriertiegel filtrieren und letzte Niederschlagsmenge mit 25 mL Waschflüssigkeit in den Tiegel bringen. 4–5-mal mit 20 mL Waschflüssigkeit und mit 10 mL kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  waschen, bis das Filtrat  $\text{Ag}^+$ -frei ist. Tiegel im Trockenschrank langsam auf 120–130 °C erhitzen und den Niederschlag bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Auswaage  $m(\text{AgCl})$  in mg.

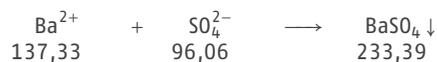
**Anmerkung:** Die Tiegelerreinigung erfolgt durch heiße 5 mol/L  $\text{NH}_3$ -Lösung und nachfolgendes Säuberspülen mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Berechnung:**

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{AgCl})} = 0,24737$$

## Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat

**Reaktionsprinzip:** (▶ Band I, Nachweis [110](#)) Aus schwach salzsaurer Lösung werden Sulfationen durch Zugabe von Bariumchloridlösung in der Siedehitze als Bariumsulfat gefällt und bestimmt.



Fällungs- und Wägeform:  $\text{BaSO}_4$ ; Farbe: weiß

$$K_L(25\text{ °C}) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Löslichkeit von  $\text{BaSO}_4$  in 100 mL Lösemittel bei 20 °C siehe [Tab. 3.1](#)

Säure	Konzentration /mol/L	Löslichkeit von BaSO <sub>4</sub> in 100 mL Lösung bei 20 °C/mg
HCl	0,1	1,0
	0,5	4,7
	1,0	8,9
	2,0	10,1
HNO <sub>3</sub>	2,0	17,0

▣ **Tab. 3.1** pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von BaSO<sub>4</sub>

**Störende Ionen:** Frischgefälltes Bariumsulfat hat die Eigenschaft, andere leicht lösliche Salze, z. B. BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mitzureißen (Mitfällung). Dieser Effekt wird um so stärker, je höher die Konzentration der Fremdionen ist. An Anionen werden mitgefällt: Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Während eine Cl<sup>-</sup>-Mitfällung durch sehr langsame Bariumchloridzugabe unter ständigem Rühren weitgehend vermieden werden kann, müssen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen auf jeden Fall durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure entfernt werden. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen werden durch Fällung, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen durch Reduktion und anschließende Ausfällung abgetrennt. Von den Kationen werden mitgefällt: Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> und in starkem Maße Ca<sup>2+</sup>; sie sind vorher zu entfernen. Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> werden, sofern sie in kleiner Konzentration zugegen sind, in verd. Lösung nur schwach adsorbiert. Durch EDTA (►S. 95) können fast alle Kationen der Ionenladung +2 und +3 maskiert, oder durch Kationenaustauscher (►S. 65) entfernt werden.

**Verfahrensfehler:** Es muss in schwach saurer Lösung (pH = 2,0–2,5) gearbeitet werden, da die Löslichkeit von BaSO<sub>4</sub> mit steigender Säurekonzentration erheblich zunimmt (▣ Tab. 3.1). Bei Verwendung von Blaubandfilter zur Filtration kann das BaSO<sub>4</sub> bei hoher Temperatur leicht durch eingeschlossene Filterkohle reduziert werden.



Daher trocknet man zuvor das Filter mit dem Niederschlag und verascht es bei möglichst niedriger Temperatur bei vollem Luftzutritt.

**Arbeitsgeräte:** 400-mL-Bechergläser (hohe Form); Rührwerk; Witt'scher Saugtopf; Porzellanfiltertiegel A1 und Tiegelschuhe; 25-mL-Bürette; Uhrgläser; 5-mL-Pipette; Wasserbad oder Heizplatte; elektr. Muffelofen (800 °C); Trockenschrank

**Reagenzien:** 0,2 mol/L BaCl<sub>2</sub>-Lösung (4,9 g BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O zu 100 mL gelöst); 2 mol/L HCl; 2 mol/L NH<sub>3</sub>; pH-Papier

**Arbeitsbereich:** 1,5–0,3 mmol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (144,2–28,8 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

**Arbeitsvorschrift:** 20 bzw. 25 mL schwach saure Probelösung in ein Becherglas geben, 2–5 mL HCl zusetzen und mit H<sub>2</sub>O auf 200 mL verdünnen und evtl. mit HCl oder Ammoniak auf pH = 2,0–2,5 bringen. Becherglas mit Uhrglas bedecken. Flüssigkeit zum Sieden erhitzen und unter ständigem Rühren langsam aus einer Bürette heiße BaCl<sub>2</sub>-Lösung zutropfen. Von Zeit zu Zeit den Niederschlag absetzen lassen und überstehende Lösung mit 1–2 Tropfen Reagenzlösung prüfen, ob Fällung quantitativ ist. Die Lösung bleibt 2–3 h im bedeckten Becherglas bei 70–80 °C stehen (nicht kochen!). Noch einmal mit 1 Tropfen BaCl<sub>2</sub>-Lösung die Vollständigkeit der Fällung kontrollieren. Dann dekantierend über Porzellanfiltertiegel filtrieren. Zum Aufbringen

letzter Niederschlagsmengen klares Filtrat verwenden. Mit je 5 mL heißem H<sub>2</sub>O (Auftropfen durch Pipette) so lange waschen, bis die durchgelaufene Waschflüssigkeit Cl<sup>-</sup>-frei ist. Bei 600 °C den Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz glühen (ca. 65 min). Auswaage  $m(\text{BaSO}_4)$  in mg BaSO<sub>4</sub>.

**Anmerkung:** Zur Filtration ist auch Blaubandfilter geeignet; s. dazu Abschnitt Verfahrensfehler. Die Reinigung der Filtrieriegel erfolgt durch warme konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch Kochen mit konz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung.

**Berechnung:**

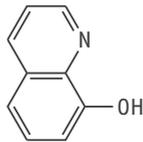
$$m(\text{SO}_4) = [\lambda] \cdot m(\text{BaSO}_4)$$

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = 0,41158$$

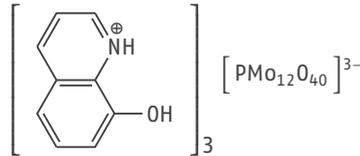
### Bestimmung von Phosphat als 8-Hydroxychinolinium-12-molybdo-1-phosphat

**Reaktionsprinzip:** In stark saurer Lösung bilden Phosphationen mit Molybdationen ein gelbes Molybdophosphation (o Abb. 3.3).

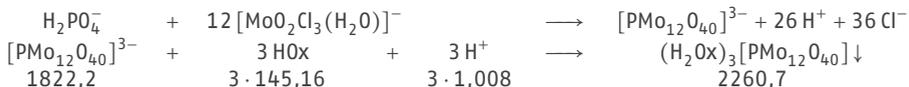
Dieses auch in stark HCl-haltiger Lösung aus Chloridomolybdationen entstehende Anion gibt mit 8-Hydroxychinolin (abgekürzt HOx oder einfach Oxin genannt) einen schwerlöslichen Niederschlag von Oxinium-12-molybdo-1-phosphat, der bei 160 °C getrocknet und in wasserfreier Form direkt gewogen wird.



8-Hydroxychinolin

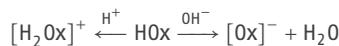


Oxinium-12-molybdo-1-phosphat



Der Niederschlag ist relativ grobkristallin und enthält nur 1,370 % P, sodass vor allem kleinere Phosphatmengen noch gut bestimmbar sind (Mikromol-Verfahren).

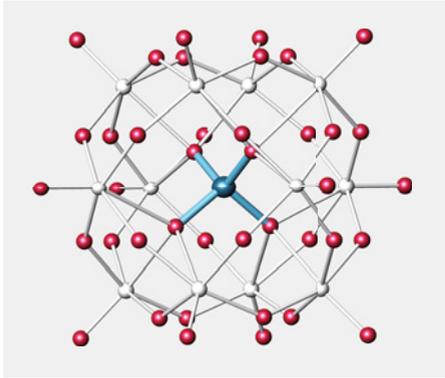
Fällungsform:  $(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; Wägeform:  $(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , Farbe: dunkelorange Oxin reagiert amphoter, d. h., es bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, in denen es entweder Kationen- (pH < 7) oder Anionencharakter (pH > 7) besitzt (nähere Angaben über Löslichkeit und Struktur von Oxin s. Bestimmung von Al als Al-Oxinat, ►S. 30).



Statt 8-Hydroxychinolin können auch andere organische Basen wie Chinolin verwendet werden.

**Störende Ionen:** AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ionen sowie Kieselsäure geben nur in größerer Menge Niederschläge; diese Ionen werden am besten reduziert oder abgetrennt.

**Verfahrensfehler:** Das Fällungsreagenz ist nur kurze Zeit haltbar und muss vor Gebrauch durch Mischen zweier getrennter Lösungen A und B stets frisch hergestellt werden. Die Einzellösun-



○ **Abb. 3.3** Struktur des  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Anions (Mo = weiss, P = blau und O = rot)

gen A und B sind zu verwerfen, sofern sie Trübungen oder Bodensatz aufweisen. Die angegebene Mischungsfolge der Lösungen A und B ist unbedingt einzuhalten, um Niederschläge von  $\text{MoO}_2(\text{Ox})_2$ ,  $\text{MoO}_3$  etc. zu vermeiden.

**Arbeitsgeräte:** 400-mL-Bechergläser (hohe Form); 100-mL-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen; Uhrgläser; Witt'scher Saugtopf; Glasfildertiegel 63 a G4 (notfalls 1 G4); Heizquelle; Rührwerk; Trockenschrank; 50-mL-Bürette, 20-mL-Pipette, 100-mL-Messzylinder; pH-Papier  
**Reagenzien:** Das eigentliche Fällungsreagenz wird aus 2 getrennten Lösungen A und B gemischt.

Lösung A: 4,40 g Oxin in 10 mL 25%iger HCl lösen und mit 90 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnen

Lösung B: 21 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 325 mL 25%iger HCl lösen, abkühlen und 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugeben

Mischung: Im Becherglas unter kräftigem Rühren zu 160 mL Lösung B langsam 40 mL Lösung A hinzufügen. Die vollkommen klare Reagenzlösung besitzt  $c(\text{Mo}) = 0,24 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Oxin}) = 0,06 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{HCl}) \approx 5 \text{ mol/L}$  ( $\text{pH} \approx 0$ ) (das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Mo}) : n(\text{Ox})$  entspricht mit 4 : 1 dem Stoffmengenverhältnis dieser Komponenten im Komplex).

Waschflüssigkeit: 3 mL 5 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu 100 mL verdünnen (oder 1,2 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu 100 mL lösen). 2 mol/L NaOH; 2 mol/L HCl; 25%ige HCl (ca. 7,7 mol/L) zur Reagenzherstellung.

**Arbeitsbereich:** 0,3–0,03 mmol  $\text{PO}_4^{3-}$  (28,5–2,9 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ )

**Arbeitsvorschrift:** Entsprechend dem Arbeitsbereich 10 oder 20 mL Probelösung in ein Becherglas bringen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 mL verdünnen (Füllhöhe vorher mit Filzschreiber markieren). Lösung mit NaOH-Lösung (bzw. HCl) auf  $\text{pH} = 4-7$  einstellen und auf  $70-75^\circ\text{C}$  erwärmen. Unter stetigem Rühren 40 mL frisch angesetztes Fällungsreagenz innerhalb von etwa 15 min aus einer Bürette zutropfen, sodann 30 min lang bei  $70^\circ\text{C}$  ausrühren und unter Erkalten 30 min lang absetzen lassen. Den Niederschlag über Glasfildertiegel dekantierend filtrieren. Letzte Niederschlagsreste mit aufgefangenem klarem Filtrat in den Tiegel bringen. Der Niederschlag wird durch Auftropfen mit insgesamt 10 mL Waschflüssigkeit und anschließend mit 2 mL klarem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. In Intervallen von 60 min bei  $160^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz (vgl. ►S. 28) trocknen. Der Niederschlag ist schwach hygroskopisch. Auswaage  $m\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}$  in mg.

**Berechnung:**

$$m(\text{PO}_4) = [\lambda] \cdot f_R \cdot m\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}$$

$$\text{Umrechnungsfaktor } [\lambda] = \frac{M(\text{PO}_4)}{M\{(\text{H}_2\text{Ox})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\}} = 0,04201$$

$$f_R = 1,00258 \quad (\text{empirischer Korrekturfaktor})$$

## 4 Titrimetrische Verfahren

Einführung in die Titrimetrie ... 43 | Neutralisationsverfahren ... 49 |  
 Redoxverfahren ... 68 | Fällungsverfahren ... 87 |  
 Komplexbildungstitrationsen ... 93

Die Titrimetrie oder Maßanalyse wurde zuerst von *J. L. Gay-Lussac* (1788–1850) im Jahre 1830 in die analytische Chemie eingeführt. Hierunter versteht man ein quantitatives Verfahren, bei dem die Bestimmung einer unbekannt Menge eines gelösten Stoffes durch Zugabe einer geeigneten Reagenzlösung bekannten Gehaltes (Titerlösung) bis zur quantitativen Umsetzung (Reaktionsendprodukt oder Äquivalenzpunkt) erfolgt. Bei Kenntnis des chemischen Reaktionsablaufes kann aus dem Verbrauch und der Konzentration der Reagenzlösung die gesuchte Stoffmenge berechnet werden.

Gegenüber der Gravimetrie weisen die maßanalytischen Verfahren eine Reihe von Vorteilen auf. So tritt zum einen an die Stelle vieler Einzelwägungen die Volumenmessung (Bürettenablesung); die analytische Waage wird also nur noch zur Herstellung der Titerlösungen gebraucht. Zum anderen entfallen die zeitraubenden gravimetrischen Arbeitsgänge wie Filtrieren, Waschen, Trocknen und Glühen. Daher findet die Maßanalyse vor allem für Reihenuntersuchungen in der Betriebsanalyse ausgedehnte Verwendung.

Daneben darf jedoch nicht übersehen werden, dass es sich in der Titrimetrie sehr oft um nichtspezifische Reaktionen handelt. Man kann sie nur dann verwenden, wenn die qualitative Zusammensetzung des zu untersuchenden Minerals oder technischen Produktes bzw. der zu analysierenden Legierung genau bekannt ist, da die in gleicher Weise reagierenden Ionen vor der eigentlichen Bestimmung entweder durch Ausfällung, Destillation oder Komplexierung entfernt werden müssen.

### 4.1 Einführung in die Titrimetrie

Die Ausführung titrimetrischer Bestimmungen ist an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Eindeutiger Reaktionsablauf mit schneller und quantitativer Umsetzung;
2. Herstellung von Maßlösungen mit einem über längere Zeit konstanten Titer;
3. Erkennbarkeit des Endpunktes der Titration.

Der Zusammenhang zwischen der gesuchten Masse  $m(B)$  und dem verbrauchten Volumen  $V$  der Maßlösung kann aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsgleichung abgeleitet werden. Für die Umsetzung  $x \cdot B + y \cdot R \rightleftharpoons B_xR_y$  mit  $B$  als Teilchen

(Molekül oder Ion) des zu bestimmenden Stoffes, R als Reagenzteilchen sowie  $x$  und  $y$  als stöchiometrischen Koeffizienten ergibt sich, dass ein Teilchen B auf  $y/x$  Reagenzteilchen R kommt. Für die Stoffmengen gilt dann die Gleichung

$$n(\text{B}) = \frac{x}{y} \cdot n(\text{R})$$

Oft wird in der Maßanalyse nicht auf Moleküle bzw. Ionen des Reagenz bezogen, sondern auf sogenannte Äquivalent-Teilchen, gedachte Bruchteile der tatsächlich vorliegenden Moleküle bzw. Ionen. Aus einem Reagenzteilchen R werden so  $z^*$  Äquivalent-Teilchen ( $\text{R}/z^*$ ), von denen jedes nur noch ein einziges ersetzbares H-Atom enthält oder bei einer Redox-Reaktion nur ein einziges Elektron abgibt bzw. aufnimmt. Daraus ergibt sich für die Stoffmengengleichung (vgl. ► S. 71)

$$n(\text{B}) = \frac{1}{z^*} \cdot \frac{x}{y} \cdot n(\text{R}/z^*)$$

Ersetzt man jetzt  $n(\text{B})$  und  $n(\text{R}/z^*)$  anhand der Beziehung  $n(\text{B}) = m(\text{B})/M(\text{B})$  bzw.  $n(\text{R}/z^*) = V_t \cdot c(\text{R}/z^*)$  und löst nach  $m(\text{B})$  auf, erhält man die Grundgleichung der Maßanalyse für die Bestimmung einer unbekanntenen Masse  $m(\text{B})$ :

$$m(\text{B}) = \frac{1}{z^*} \cdot \frac{x}{y} M(\text{B}) \cdot V_t \cdot c(\text{R}/z^*) = [\lambda] \cdot V_t$$

Der Umrechnungsfaktor  $[\lambda]$  setzt sich nur aus bekannten Größen zusammen:

$x/y$  Verhältnis der Umsetzungskoeffizienten vom gesuchten Stoff zu Reagenz,  
 $c(\text{R}/z^*)$  Stoffmengenkonzentration der Maßlösung, bezogen auf Äquivalent-Teilchen, mmol/mL,  
 $z^*$  Äquivalenzahl; Zahl der reaktionsfähigen Teile in einem Reagenzmolekül,  
 $M(\text{B})$  molare Masse des gesuchten Stoffes, mg/mmol,  
 $V_t$  verbrauchtes Volumen Maßlösung, mL.

Je nach Art der reagierenden Anteile des Reagenz sind folgende Untergruppen maßanalytischer Methoden zu unterscheiden:

Neutralisationstitrationsen ( $z^* =$  Zahl der reaktionsfähigen  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen),  
 Redoxstittationen ( $z^* =$  Zahl aufgenommener oder abgegebener Elektronen),  
 Fällungstittationen ( $z^* =$  Zahl der reagierenden Verbindungsanteile),  
 Komplexbildungstittationen ( $z^* =$  Zahl der den Komplex bildenden Liganden).

Die auf Äquivalent-Teilchen bezogene molare Masse (Äquivalentmasse) hängt von den verschiedenen chemischen Umsetzungen und vom Reaktionstyp ab. Man erhält sie, indem man die molare Masse der ganzen Teilchen durch das sich aus der Reaktionsgleichung ergebende  $z^*$  dividiert (▣ Tab. 4.1).

Wie aus ▣ Tab. 4.1 hervorgeht, ergeben sich für dieselbe Verbindung, z. B. das Kaliumpermanganat, verschiedene Äquivalentmassen. Jedes Manganatom darin vermag in saurer Lösung 5 und in schwach alkalischer Lösung 3 Elektronen aufzunehmen. Für eine Lösung mit  $c(\text{Äquivalent-Teilchen}) = 0,1 \text{ mol/L}$  benötigt man im ersten Fall:

$$\begin{aligned} M(\text{KMnO}_4/z^*) \cdot c(\text{KMnO}_4/z^*) &= 31,6 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \\ &= 3,16 \text{ g/L} \end{aligned}$$

□ **Tab. 4.1** Beispiele für maßanalytische Reaktionen

Titrationmittel	Teilreaktion	Äquivalentzahl $z^*$	Äquivalentmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>Neutralisationstiteration</b>			
HCl	$\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	36,461
HIO <sub>3</sub>	$\text{HIO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	1	175,91
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	49,037
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	1	97,995
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	2	48,997
NaOH	$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	1	39,997
Ba(OH) <sub>2</sub>	$\text{Ba(OH)}_2 \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2	85,671
<b>Redoxiteration</b>			
KMnO <sub>4</sub> (s.)	$\overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+II}{\text{Mn}^{2+}} + 4 \text{H}_2\text{O}$	5	31,607
KMnO <sub>4</sub> (alk.)	$\overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+IV}{\text{MnO}_2} + 4 \text{OH}^-$	3	52,678*
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s.)	$\overset{+VI}{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \overset{+III}{2 \text{Cr}^{3+}} + 7 \text{H}_2\text{O}$	6	49,031
HIO <sub>3</sub> (s.)	$\overset{+V}{\text{IO}_3^-} + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \overset{-I}{\text{I}^-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	6	29,318
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s.)	$\overset{+III}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \longrightarrow 2 \overset{+IV}{\text{CO}_2}$	2	45,018
KI (s.)	$\overset{-I}{\text{I}^-} \longrightarrow \text{e}^- + \frac{1}{2} \overset{0}{\text{I}_2}$	1	166,003
<b>Fällungstiteration</b>			
AgNO <sub>3</sub>	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$	1	169,873
<b>Komplexbildungstiteration</b>			
AgNO <sub>3</sub>	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \longrightarrow [\text{Ag(CN)}_2]^-$	2	84,936

(s.) = in saurer Lösung;

(alk.) = in schwach alkalischer Lösung;

\* = nicht gebräuchlich

im zweiten Fall:

$$\begin{aligned} M(\text{KMnO}_4/z^*) \cdot c(\text{KMnO}_4/z^*) &= 52,7 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \\ &= 5,27 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Als weiteres Beispiel kann Iodsäure HIO<sub>3</sub> angeführt werden. Als Säure eingesetzt ist wegen  $z^* = 1$  ihre Äquivalentmasse  $M(\text{HIO}_3) = 175,91 \text{ g/mol}$ . Dagegen resultiert bei Verwendung als Oxidationsmittel – Aufnahme von 6 Elektronen, d. h.  $z^* = 6$  – eine Äquiva-

lentmasse  $M(\text{HIO}_3/6) = 29,318 \text{ g/mol}$ . Die Verwendung von Maßlösungen mit auf Äquivalent-Teilchen bezogenen Konzentrationen hat den Vorteil, dass alle gleichkonzentrierten Lösungen bei gleicher Umsetzungsart einander äquivalent sind. So entsprechen z. B. einander gleiche Volumina von Lösungen mit  $c(\text{KMnO}_4/5) = 0,1 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6) = 0,1 \text{ mol/L}$ . 1 mL dieser Maßlösungen kann jeweils 0,1 mmol Elektronen aufnehmen. Äquivalenz besteht auch zu Oxalsäurelösung mit  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2) = 0,1 \text{ mol/L}$ , sodass bei Mischung gleicher Volumina völliger Umsatz stattfindet.

Erwähnt werden muss, dass außer den stoffmengenbezogenen Lösungen in den Industrielaboratorien für Reihenuntersuchungen sehr oft „empirische“ Standardlösungen benutzt werden. Diese Lösungen sind so hergestellt, dass die bei der Titration verbrauchten Milliliter den gesuchten Wert direkt in Milligramm oder in Prozenten angeben. Weitere Einzelheiten zu den Titrationsarten bringen die Vorbemerkungen zu den folgenden Arbeitsvorschriften.

Die **Herstellung der Maßlösungen** kann nach 2 Methoden erfolgen, und zwar direkt oder indirekt.

Bei der direkten Methode wird von einer Substanz hoher Reinheit genau die  $(k/z^*) \text{ mol}$  Reagenz B entsprechende Masse eingewogen ( $k = 1$  oder  $0,1$  usw.), in einen 1000-mL-Messkolben gegeben, gelöst und die Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  zur Marke aufgefüllt. Man beachte hierbei unbedingt die Hinweise in ► Kap. 2.2 zum Gebrauch der Messgefäße.

Die gewöhnlich benutzte, indirekte Methode besteht darin, die erforderliche Masse nur ungefähr, aber unter Berücksichtigung des erfahrungsgemäß vorliegenden Gehalts an wirksamem Reagenz abzuwägen und in einem bestimmten Volumen Wasser zu lösen. Da die Konzentration der erhaltenen Maßlösung die erstrebte nur angenähert erreicht, muss durch eine Titration eine exakte Konzentrationsbestimmung – die „Titerstellung“ – vorgenommen werden. Hierzu benutzt man entweder als Titranten eine Lösung mit bekanntem Gehalt oder, wenn solche nicht zur Verfügung steht, die sog. „**Urtiter**“-**Substanzen**. Als Urtiter kommen nur Substanzen in Frage, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Sie müssen absolut rein und definiert zusammengesetzt sein.
- Sie müssen unbegrenzt haltbar und gegenüber der Atmosphäre indifferent, d. h. nicht hygroskopisch, nicht durch  $\text{CO}_2$  veränderlich, nicht oxidierbar sein.
- Sie müssen mit der Maßlösung rasch und einheitlich reagieren.
- Sie müssen eine hohe Äquivalentmasse (auf Äquivalent-Teilchen bezogene molare Masse) haben, damit der Wägefehler klein bleibt.
- Sie müssen bei Verwendung als Maßlösung längere Zeit titerbeständig sein.

Näheres über die in der Maßanalyse gebräuchlichen Urtitersubstanzen und ihre Anwendungen wird in den speziellen Abschnitten berichtet.

Um das etwas umständliche Verfahren des Herstellens von Maßlösungen mit glattem Konzentrationswert zu vermeiden, werden in der Praxis vielfach Lösungen verwendet, deren erstrebte Konzentration nur angenähert erreicht ist. In solchen Fällen wird die Abweichung rechnerisch berücksichtigt, und zwar entweder durch eine entsprechende Angabe der Konzentration – z. B.  $0,1021 \text{ mol/L}$  – oder durch einen besonderen Korrekturfaktor  $f_n$ . Dieser Faktor – auch als „**Normierfaktor**“ der Maßlösung bezeichnet – stellt die Zahl dar, mit dem das bei der Titration verbrauchte Volumen  $V$  der verwendeten Maßlösung multipliziert werden muss, um das normierte Volumen  $V_n$  zu erhalten, das bei Verwendung

einer Maßlösung mit glattem Konzentrationswert benötigt worden wäre (theoretisches Volumen):

$$V \cdot f_n = V_n \quad \text{bzw.} \quad f_n = \frac{V_n}{V}$$

Beispiel: Es seien  $V = 20,43$  mL einer ungefähr  $0,1$  mol/L enthaltenden Maßlösung mit einem Faktor  $f_n = 1,021$  verbraucht worden. Die für dieselbe Titration notwendigen Milliliter einer Maßlösung mit genau  $0,1000$  mol/L berechnen sich danach zu:

$$V_n = 20,43 \cdot 1,021 = 20,86 \text{ mL}$$

Unter den Namen „Titrisol“, „Fixanal“ usw. sind fertig abgepackte Reagenzmengen auch zu kaufen. Es handelt sich hierbei um Ampullen aus Glas oder Kunststoff, die eine der Äquivalentmasse entsprechende Menge an wirksamer Substanz fest oder als konzentrierte Lösung enthalten. Man öffnet die Ampulle, spült den Inhalt direkt in einen Messkolben und verdünnt sodann zu einem Liter. Die anhand der jeweiligen Gebrauchsanweisung dargestellten Lösungen haben den Faktor  $f_n = 1,000$  (► S. 48).

Die Maßlösungen werden in Standflaschen aus Glas oder Kunststoff von 1 oder 5 Liter Inhalt gut verschlossen und bei möglichst gleich bleibender Temperatur aufbewahrt. Auf dem Schild der Vorratsflasche ist zu vermerken: Art der Maßlösung, genaue Konzentration oder Faktor der Lösung und Datum der letzten Titerstellung.

Der gesuchte Endpunkt einer Titration ist durch den **Äquivalenzpunkt** gegeben, bei dem für  $x$  Mol B genau  $x$  Mol R des Reagenzes in Form der Maßlösung zugesetzt werden. Die richtige Erkennung (**Indikation**) dieses Punktes ist notwendig, da die Grundformel der Titrimetrie nur für den Äquivalenzpunkt streng gilt. Die Erkennung des Endpunktes gelingt durch Beobachtung charakteristischer Änderungen der Löseeigenschaften. Außer Farbumschlägen von Farbstoffen und Klarpunkten von Fällungen werden hierzu auch Änderungen des Potenzials, der Leitfähigkeit und der optischen Durchlässigkeit herangezogen. Wegen der einfachen und schnellen Handhabung nehmen die Farbindikatoren nach wie vor eine bevorzugte Stellung in der Maßanalyse ein. In Sonderfällen, wie bei Lösungen mit starker Eigenfarbe, müssen sie naturgemäß versagen und durch elektrochemische Indikationen ersetzt werden, die im Kapitel „Elektroanalytische Verfahren“ eingehender behandelt werden. Als Farbindikatoren sind Stoffe geeignet, die entweder mit noch nicht umgesetzten Teilen des zu bestimmenden Stoffes B oder mit sehr geringen Reagenzüberschüssen reagieren. Die Farbe der Reaktionsprodukte muss sich eindeutig vom freien Farbstoff unterscheiden. Neben Titrationsgleichgewichten liegen in den Lösungen zusätzlich Farbstoffgleichgewichte vor, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz stark beeinflussen. Nur bei kleinen Farbstoffkonzentrationen und dennoch scharfem Umschlag sowie Titrationsreaktionen mit praktisch vollständigem Umsatz fallen Äquivalenz- und Umschlagspunkt tatsächlich zusammen. Jeder größere Unterschied zwischen diesen beiden Punkten wirkt sich zwangsläufig als ein verfahrensbedingter systematischer Fehler aus.

Für die praktische **Durchführung einer Titration** benötigt man neben den in ► Kap. 2.2 bereits ausführlich beschriebenen Fein-Messgefäßen (Messkolben, Vollpipetten und Büretten) noch Weithals-Erlenmeyerkolben oder hohe Bechergläser.

Die zu bestimmende Lösung wird in einem Messkolben (in der Regel 100 mL Inhalt) mit Wasser genau bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt. Von dieser Lösung wird mit einer Pipette ein aliquoter Teil (meistens 20 oder 25 mL) entnommen und in einen Weithals-Erlenmeyerkolben von 200 oder 250 mL Fassungsvermögen gebracht.

Vor Beginn der Titration sind die Bedingungen der jeweiligen Arbeitsvorschrift wie pH-Wert, Reagenz- und Indikatorzusätze, Oxidationsstufe des zu titrierenden Ions und Ausgangsvolumen genau einzustellen und zu kontrollieren. Nach Einstellen und Ablesen des Bürettenstandes (Nullmarke) beginnt die Titration mit einem stetig schnellen Eintropfen der Maßlösung, wobei der Kolben zur guten Durchmischung laufend geschwenkt wird. Gegen Ende der Titration, das sich zumeist durch eine Farbverschiebung oder Zwischenfarbe ankündigt, wird langsam Tropfen für Tropfen titriert. Nach eben erfolgtem Umschlag liest man den Bürettenstand nach einer Wartezeit von 1 Minute ab. Zur einwandfreien Erkennung der Farbnuancen sollte auf einer weißen Unterlage (Kachel, Filterpapier) in heller diffuser Beleuchtung evtl. gegen eine Vergleichslösung titriert werden. Häufig ist es angebracht, den Flüssigkeitsstand bereits kurz vor dem Endpunkt abzulesen, um auch im Fall eines evtl. Übertitrierens noch ein Ergebnis zu erhalten.

Diese Titrierart wird als „**Direkte Titration**“ bezeichnet. Dagegen wird bei der sog. „**Rücktitration**“ ein angemessener Überschuss an Maßlösung in die zu titrierende Lösung gegeben und dann mittels einer zweiten Maßlösung der nicht verbrauchte Anteil der ersten Maßlösung titrimetrisch erfasst. Mitunter ist es auch zweckmäßig, die zu bestimmende Lösung in die Bürette zu geben und sie in ein vorgelegtes, abgemessenes Volumen der Maßflüssigkeit bis zum Endpunkt einfließen zu lassen. Man spricht dann von einer „**Umgekehrten Titration**“.

Die zufälligen Fehler (**Reproduzierbarkeiten**) von Titrationen werden bei scharfen Umschlägen praktisch allein von der Tropfengröße bestimmt, die bei einwandfreien Bürettenspitzen 0,02–0,04 mL betragen soll. Bei schleppenden Umschlägen kann der Endpunkt nur innerhalb einiger Tropfen erkannt werden, wodurch die zufälligen Fehler um ein Mehrfaches anwachsen. Bei den systematischen Fehlern, die sich entscheidend auf die numerische Richtigkeit des Endergebnisses auswirken, sind arbeitsbedingte und verfahrensbedingte Fehler zu unterscheiden. Die arbeitsbedingten Abweichungen können durch einen Faktor  $F$  (relativ) und einen Blindverbrauch  $V_b$  korrigiert werden. Die aus mehreren, mindestens aber 4 Titerstellungen und 4 Blindanalysen erhaltenen Mittelwerte  $\bar{V}_x$  bzw.  $\bar{V}_b$  gestatten die Errechnung des „wahren“ Verbrauches  $V$  nach:

$$V = F(\bar{V}_x - \bar{V}_b) \text{ mL}$$

Bei den **Blindanalysen** werden alle verwendeten Reagenzien vorgelegt und die Lösungen bis zum Auftreten der Umschlagsfarbe titriert. Ein typisches Beispiel findet man bei Titrationen mit Permanganat, dessen violettrote Eigenfarbe als Indikator dient. Der unvermeidliche Mehrverbrauch bis zum Erkennen einer Rosafärbung ist vom Titrationsvolumen und von der Konzentration der Maßlösung abhängig. In vielen anderen Fällen wird ein Blindverbrauch durch Verunreinigung der Reagenzien mit dem zu bestimmenden Stoff verursacht.

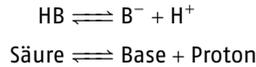
Die Titerstellung kann man sich bei Verwendung käuflicher Reagenz-Ampullen zum Ansatz der Maßlösungen zwar ersparen, doch garantiert der Hersteller nur eine Titerkonstanz auf 0,2 %. Auch bei sorgfältigem Arbeiten liegt damit der Faktor im Bereich von 0,998 bis 1,002.

Die durch gegenseitige Beeinflussung von Titrations- und Farbstoffgleichgewichten verursachten systematischen Fehler sind verfahrensbedingt. Sie können ähnlich wie in der Gravimetrie durch Modellanalysen ermittelt und als Korrekturgrößen berücksichtigt werden.

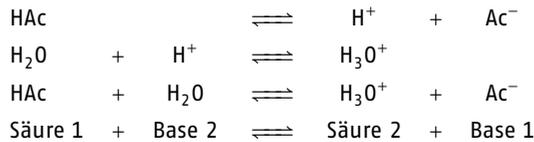
## 4.2 Neutralisationsverfahren

### 4.2.1 Definition von Säuren und Basen nach Brønsted

Nach einer Definition von Brønsted 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, verbleibt ein Säurerest, 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** (man spricht auch von der zur Säure **konjugierten Base**) bezeichnet:

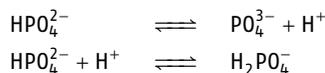


Da es sich bei einem Proton lediglich um einen H-Atomkern ohne Elektronenhülle handelt, können Protonen in Lösungen oder anderen kondensierten Phasen nicht isoliert auftreten. Das bedeutet, dass eine Säure nur dann ein Proton abspalten kann, wenn eine Base vorhanden ist, die das Proton aufnimmt. Dies führt zwangsläufig dazu, dass bei Säure-Base-Reaktionen stets zwei Säure-Base-Paare wechselwirken. Den Sachverhalt kann man sich anhand der Essigsäure klar machen. Reine Essigsäure HAc ( $\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) leitet den elektrischen Strom nicht, da sie praktisch nicht in Ionen dissoziiert ist. Das Proton kann erst abgegeben werden, wenn beispielsweise Wasser als Base anwesend ist:



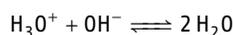
Da zwei Säure-Base-Paare miteinander wechselwirken, führt die Protonenaustauschreaktion zu einem Gleichgewicht. Die Stärke einer Säure hängt davon ab, wie leicht sie ihr Proton abgeben kann. Entsprechend ist die Stärke einer Base proportional zu ihrer Fähigkeit, das Proton zu binden. Eine starke Säure spaltet ihr Proton leicht ab und korrespondiert daher mit einer schwachen Base, während umgekehrt eine starke Base mit einer schwachen Säure korrespondiert (► S. 51).

Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besitzt zwei Protonen, Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  drei Protonen, die sie nacheinander abgeben kann. In diesen Fällen liegen **mehrwertige oder mehrprotonige Säuren** vor. Einige Stoffe wie z. B.  $\text{HPO}_4^{2-}$  können sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Sie werden als **Ampholyte oder amphoter** bezeichnet:



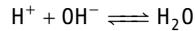
Ob ein Ampholyt als Säure oder Base reagiert, hängt vom jeweiligen Reaktionspartner ab. Ist der Reaktionspartner eine stärkere Säure, so reagiert der Ampholyt als Base. Ist der Reaktionspartner die stärkere Base, so reagiert er als Säure.

Die spezielle Säure-Base-Reaktion der Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  mit der Base  $\text{OH}^-$  wird **Neutralisation** genannt.



### 4.2.2 Einführung in die Neutralisationsanalyse

Unter der Neutralisationsanalyse versteht man die maßanalytische Bestimmung basisch reagierender Substanzen mit Säuren (Acidimetrie) bzw. sauer reagierender Substanzen mit Basen (Alkalimetrie). Die allen diesen Umsetzungen zugrunde liegende Reaktion ist der mit großer Geschwindigkeit erfolgende Zusammentritt von hydratisierten Protonen mit Hydroxidionen zu kaum dissoziiertem Wasser (Neutralisation).



Grundsätzlich lassen sich nach dem Neutralisationsverfahren alle Stoffe titrieren, die in wässriger Lösung eine merkliche Abweichung vom Neutralpunkt  $\text{pH} = 7$  des reinen Wassers verursachen. Praktisch ist eine Titration aber nur für Ausgangslösungen mit  $\text{pH} \leq 4$  bzw.  $\text{pH} \geq 10$  möglich, was Dissoziationskonstanten von  $K \geq 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  voraussetzt. Danach können also alle freien starken Säuren und Basen ohne Weiteres titriert werden. Durch Umtausch an einem Ionenaustauscher lassen sich durch Salze äquivalente Mengen  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen in Freiheit setzen. Titrierbar sind auch Salze schwacher Säuren ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) mit starken Säuren (► S. 61) oder Salze schwacher Basen ( $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{AlCl}_3$ ) mit starken Basen, deren Lösungen durch Hydrolyse eine stark alkalische bzw. stark saure Reaktion zeigen (Verdrängungstitration).

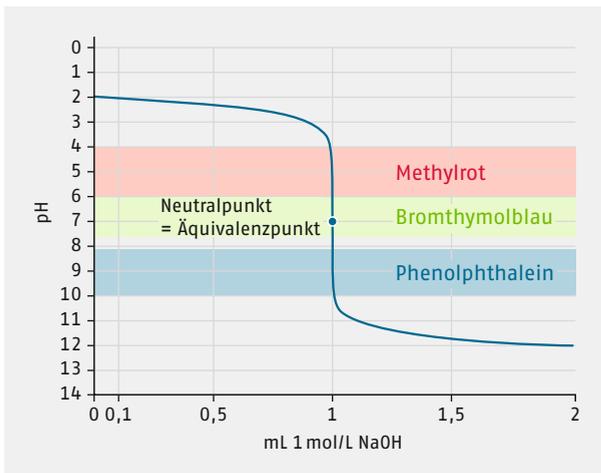
#### Titrationen

Die Vorgänge der Neutralisation sollen am Beispiel der Titration von 100 mL 0,01 mol/L HCl mit 1 mol/L NaOH bei 20 °C näher erläutert werden. Bei diesem Modellversuch wird angenommen, dass sich das Ausgangsvolumen nicht verändert, was bei Verwendung von 1 mol/L NaOH annähernd der Fall ist, und dass die starke Säure bzw. Base als 100%ig dissoziiert anzusehen ist. In □ Tab. 4.2 sind die jeweilig zugegebene Laugenmenge im Vergleich mit der vorgelegten Säure, die Wasserstoffionen- und Hydroxidionenkonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sowie der pH-Wert der Lösung angegeben.

Zur graphischen Darstellung dieser Werte trägt man auf der Ordinate die pH-Werte und auf der Abszisse die zugesetzten mL der Natronlauge auf (○ Abb. 4.1).

1 mol/L NaOH /mL	neutralisiert /%	$c(\text{H}^+) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{OH}^-) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
0,000	0,0	$10^{-2}$	$10^{-12}$	2
0,900	90,0	$10^{-3}$	$10^{-11}$	3
0,990	99,0	$10^{-4}$	$10^{-10}$	4
0,999	99,9	$10^{-5}$	$10^{-9}$	5
1,000	100,0	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7
1,001	(100,1)	$10^{-9}$	$10^{-5}$	9
1,010	(101,0)	$10^{-10}$	$10^{-4}$	10
1,100	(110,0)	$10^{-11}$	$10^{-3}$	11

□ Tab. 4.2 Neutralisation von 100 mL 0,01 mol/L HCl mit 1 mol/L NaOH



● **Abb. 4.1** Neutralisationskurve einer starken Säure mit einer starken Base

Man erhält einen für alle Titrations typischen Kurvenzug, in diesem Falle eine Neutralisationskurve. Während der pH-Wert bei Laugezusatz anfangs nur sehr langsam zunimmt, ändert er sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes sprunghaft um mehrere Einheiten, um danach nur noch langsam anzusteigen. Am Wendepunkt der Kurve, wo ein sehr geringer Hydroxidionenzusatz eine beträchtliche Änderung des pH-Wertes bewirkt, liegt der Äquivalenzpunkt, bei dem sich die zur Neutralisation der Säure erforderliche äquivalente Menge Lauge umgesetzt hat. Man bezeichnet den pH-Wert des Äquivalenzpunktes auch als **Titrierexponenten** und gibt ihm das Symbol **pT**.

Als Beispiel der Neutralisation einer schwachen Säure wird die Neutralisationskurve für die Titration von 0,1 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit 10 mol/L NaOH bei 20 °C berechnet. Dazu müssen die pH-Werte der 0,1 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , verschiedener Puffergemische aus Essigsäure und Natriumacetat, wie sie bei der Neutralisation gebildet werden, und von 0,1 mL/L  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ , das am Äquivalenzpunkt vorliegt und der Hydrolyse unterliegt, bestimmt werden. Die Dissoziation einer schwachen Säure HA bzw. schwachen Base B



wird quantitativ durch das MWG beschrieben:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = K_S \quad \text{bzw.} \quad \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = K_B$$

Für 0,1 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (vgl. ► Band I, Kap. 4.5.2), kann man wegen ihrer geringen Dissoziation vereinfachend annehmen, dass sie insgesamt undissoziiert vorliegt, sodass  $c(\text{HA}) = 0,1 \text{ mol/L}$  ist. Weiterhin folgt aus der obigen Dissoziationsgleichung, dass  $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  ist. Der Ausdruck des MWG lautet also:

$$\frac{c^2(\text{H}^+)}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

oder

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\-\lg c(\text{H}^+) &= \text{pH} = -(\lg 1,33 - 3 \lg 10) \\&= 3 - \lg 1,33 \\&= 3 - 0,12 = 2,88\end{aligned}$$

Sind z. B. 10 % neutralisiert, dann sinkt die Konzentration  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  von 0,1 mol/L auf 0,09 mol/L, dafür steigt die Acetationenkonzentration auf  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,01 \text{ mol/L}$ .

Der Ausdruck des MWG lautet dann:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

oder

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= 9 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 3,80\end{aligned}$$

Analog berechnet man die weiteren Punkte der Neutralisationskurve. Bei 100%iger Neutralisation liegt reine Natriumacetatlösung vor, die infolge der Hydrolyse alkalisch reagiert, d. h., der pT-Wert liegt über  $\text{pH} = 7$ .

Allgemein reagieren Anionen schwacher Säuren  $\text{A}^-$  mit Wasser nach folgender Gleichung:



Im Hydrolysegleichgewicht des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Base muss die aus dem Ionenprodukt des Wassers (► Band I, Kap. 4.4.2) folgende Wasserstoffionenkonzentration

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$$

gleich derjenigen aus dem Gleichgewicht der schwachen Säure sein

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_S c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

also

$$\frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = K_S \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad \text{bzw.} \quad c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA}) = \frac{K_w}{K_S} c(\text{A}^-)$$

Bei der Reaktion des  $\text{A}^-$  mit Wasser werden nach der Hydrolysegleichung die gleichen Mengen  $\text{OH}^-$  und  $\text{HA}$  gebildet:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA})$ . Nimmt man vereinfachend weiterhin an, dass die Menge der zu  $\text{HA}$  umgesetzten Säureanionen  $\text{A}^-$  klein ist, praktisch also die Konzentration des  $c(\text{A}^-)$  gleich der Gesamtkonzentration  $C$  des Salzes ist, dann gilt

$$c^2(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{K_S} \cdot C \quad \text{bzw.} \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_w}{K_S} \cdot C}$$

Für das Beispiel der Natriumacetatlösung mit  $c(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 0,1 \text{ mol/L}$  gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5,12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  also

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{10^{-5,12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{-8,88} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ -\log c(\text{H}^+) &= \text{pT} = 8,88 \end{aligned}$$

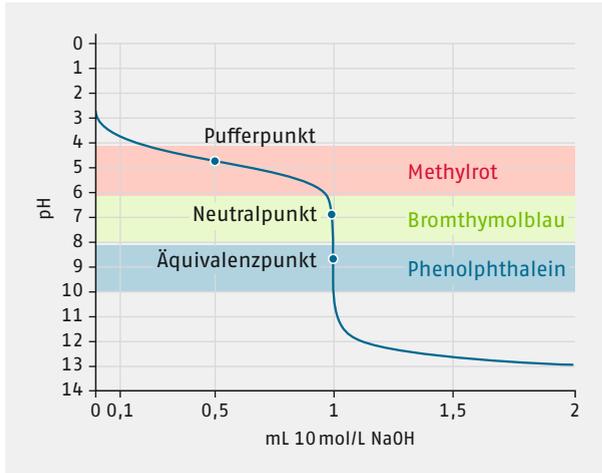
Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt bei  $\text{pT} = 8,88$ .

■ Tab. 4.3 gibt eine Zusammenstellung der berechneten Werte bei der Neutralisation von  $0,1 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$  mit  $10 \text{ mL/L NaOH}$ .

Die Abb. 4.2 zeigt zunächst ein stärkeres Absinken der Wasserstoffionenkonzentration. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass durch die Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge Natriumacetat gebildet wird, welches infolge Pufferwirkung die an und für sich schon geringe Wasserstoffionenkonzentration der schwachen Essigsäure stark vermindert (► Band I, Kap. 4.7). Bei 50 % Neutralisation ist der **Pufferpunkt** erreicht. Das anschließende Kurvenstück entspricht wiederum der zunächst langsamen, dann sehr schnellen sprunghaften Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, wie sie bereits bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Lauge besprochen wurde.

■ **Tab. 4.3** Neutralisation von  $100 \text{ mL } 0,1 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$  mit  $10 \text{ mol/L NaOH}$

10 mol/L NaOH Zugabe /mL	neutralisiert /%	$c(\text{H}^+)$ /mol · L <sup>-1</sup>	$c(\text{OH}^-)$ /mol · L <sup>-1</sup>	pH
0,000	0,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-12}$	2,88
0,100	10,0	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-11}$	3,80
0,500	50,0	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-10}$	4,75
0,900	90,0	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	5,70
0,990	99,0	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-8}$	6,75
0,998	99,8	$3,56 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$	7,45
0,999	99,9	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$5,62 \cdot 10^{-7}$	7,75
1,000	100,0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$7,48 \cdot 10^{-6}$	8,88
1,001	(100,1)	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$	10,0
1,002	(100,2)	$5,01 \cdot 10^{-11}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	10,3
1,010	(101,0)	$1,01 \cdot 10^{-11}$	$9,90 \cdot 10^{-4}$	11,0



○ **Abb. 4.2** Neutralisationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base

Der Äquivalenzpunkt der Neutralisationskurve liegt nach dem alkalischen Gebiet hin verschoben. Diese Verschiebung ist um so größer und der pH-Sprung um so kleiner, je schwächer die vorgelegte Säure ist. Entsprechendes gilt für die Titration schwacher Basen mit starken Säuren, wo der Äquivalenzpunkt bei pH-Werten  $< 7$  liegt. Die Lage und Schärfe des Äquivalenzpunktes hängt also von der Dissoziationskonstanten und der Konzentration der zu titrierenden schwachen Säure oder Base ab. Er liegt bei dem pH-Wert, den die gleichkonzentrierte Lösung des bei der Neutralisation gebildeten Salzes in wässriger Lösung zeigt.

Bei Säuren mit mehreren dissoziationsfähigen H-Atomen (mehrbasisig) oder entsprechenden Basen (mehrsäurig) existieren mehrere Äquivalenzpunkte, die man einzeln titrimetrisch erfassen kann, wenn sich die Dissoziationskonstanten der Stufen um mehr als 4 Zehnerpotenzen unterscheiden und geeignete Indikatoren vorhanden sind. Ein typisches Beispiel ist  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , die mit

$$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ;$$

$$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

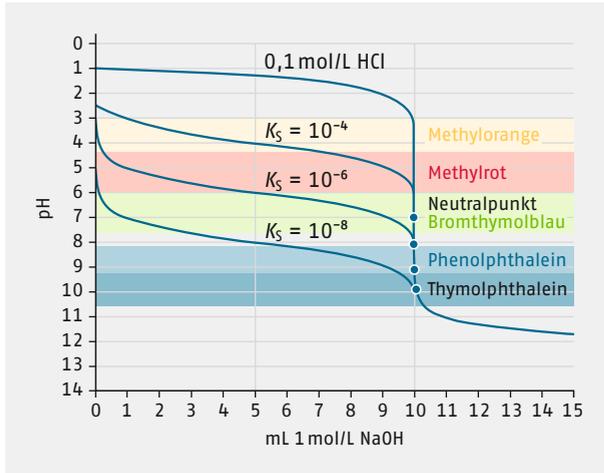
$$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

gut titrierbare Äquivalenzpunkte bei  $\text{pT} = 4,6$  und  $9,4$  liefert, wenn man eine  $0,01 \text{ mol/L}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  vorlegt.

Der hier an einigen Beispielen näher gezeigte Kurvenverlauf ist nicht nur für die Neutralisationsanalyse, sondern auch für alle übrigen Titrations charakteristisch. In jedem Falle hat man den negativen dekadischen Logarithmus der sich am Äquivalenzpunkt stark ändernden Konzentrationen eines Ions gegen die zugesetzte Menge einer geeigneten Maßlösung aufzutragen. Bei den Neutralisationsanalysen ist die Wasserstoffionenkonzentration maßgebend, und es wird der pH-Wert aufgetragen.

In der Komplexometrie und bei den Fällungstitrations bestimmt die Metallionenkonzentration den Kurvenverlauf; man trägt den  $\text{pM}$ -Wert auf, der in diesen Fällen aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Chelatbildung bzw. aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet wird (► S. 98).





○ **Abb. 4.3** Neutralisationskurven verschieden starker Säuren und Umschlagsbereiche einiger Indikatoren

Der Umschlagspunkt  $pT$  liegt bei demjenigen pH-Wert, für den die Konzentration des farbigen Indikatorions  $R^-$  ebenso groß ist wie die Konzentration des andersfarbigen oder gelegentlich auch farblosen, nicht dissoziierten Indikators  $HR$ . Es ist also:

$$c(R^-) = c(HR)$$

und damit

$$c(H^+) = K_{HR}$$

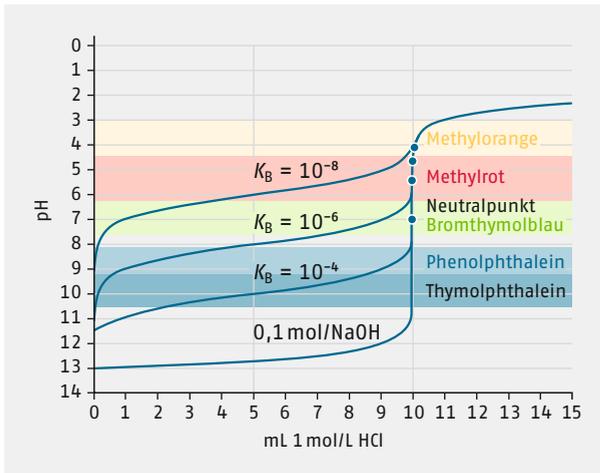
Für den Umschlagspunkt gilt also:

$$pT = -\log K_{HR}$$

d. h., die Wasserstoffionenkonzentration des Umschlagspunktes hat denselben Wert wie die Gleichgewichtskonstante  $K_{HR}$ . Das menschliche Auge vermag die 1 : 1-Mischung der Farbkomponenten nur selten scharf zu erkennen, wohl aber sind Abweichungen von den reinen Grundfarben, bei Verhältnissen von etwa  $c(HR) : c(R^-) = 9 : 1$  bzw.  $1 : 9$ , wahrnehmbar. Das pH-Gebiet der Mischfarben wird mit Umschlagsbereich bezeichnet und erstreckt sich über 1–2 pH-Einheiten. Innerhalb des Bereiches liegen bestimmte Zwischenfarbtöne, bei denen eine optimale Farbänderung durch Zugaben kleiner Mengen an Maßlösung eintritt. Dieser praktisch wichtige „visuelle Umschlagspunkt“ kann auf weniger als 0,2 pH-Einheiten reproduziert werden, wenn man gegen entsprechenden Farbvergleich oder mit einfarbigen Indikatoren titriert. Theoretischer und visueller Umschlagspunkt stimmen nur in Sonderfällen überein, da der optische Eindruck durch verschiedene Intensitäten der Grenzfarben und der Augenempfindlichkeit beeinflusst wird.

Für ein Neutralisationssystem ist also der Indikator so auszuwählen, dass dessen Umschlagspunkt bei dem gleichen pH-Wert liegt wie der Äquivalenzpunkt. Für die Praxis genügt es, wenn der Äquivalenzpunkt innerhalb des Umschlagsbereichs liegt.

In ○ Abb. 4.3 sind Neutralisationskurven von 100 mL 0,1 mol/L HCl als einer starken Säure und von einigen schwachen Säuren mit 1 mol/L NaOH, in ○ Abb. 4.4 entsprechend die Kurven für die Neutralisation von 100 mL 0,1 mol/L NaOH als einer starken Base und von einigen schwachen Basen mit 1 mol/L HCl dargestellt. Die Dissoziationskonstanten



○ **Abb. 4.4** Neutralisationskurven verschieden starker Basen und Umschlagsbereiche einiger Indikatoren

für die schwachen Säuren  $K_S$  und für die schwachen Basen  $K_B$  sind angegeben, die Äquivalenzpunkte durch Punkte am pH-Sprung markiert, und die Umschlagsbereiche einiger gebräuchlicher Indikatoren sind eingezeichnet. Bei Titrationen starker Säuren oder Basen mit Maßlösungen von  $c(\text{H}^+) \geq 0,1 \text{ mol/L}$  sind alle Indikatoren mit visuellen Umschlagspunkten zwischen  $\text{pH} = 4$  und  $10$  verwendbar, da am Äquivalenzpunkt 1 Tropfen Maßlösung einen pH-Sprung über diesen Bereich verursacht. Mit abnehmender Stärke der maßgebenden Säure oder Base sowie allgemein bei Verwendung von Maßlösungen mit  $c(\text{H}^+) \leq 0,1 \text{ mol/L}$  schrumpft der Äquivalenzsprung zusammen, sodass systematische Fehler nur bei weitgehender Angleichung von Äquivalenz- und visuellem Umschlagspunkt vermieden werden können.

Von den Indikatorlösungen, die als verdünnte wässrige oder ethanolsche Lösungen verwendet werden (vgl. die letzte Spalte der [Tab. 4.4](#)), setzt man jeweils nur einen oder einige wenige Tropfen aus einer kleinen Tropfpipette hinzu und man muss dabei beachten, dass auch der Indikator eine bestimmte kleine Menge der Reagenzlösung verbraucht. Man verwendet daher sowohl bei den Titerstellungen als auch bei den analytischen Bestimmungen die gleiche Anzahl von Tropfen der Indikatorlösung und wählt möglichst auch die gleichen Konzentrationsverhältnisse.

### Arbeitsbedingungen und Fehlerquellen

Die Fehlergrößen wurden bereits auf [S. 6 f.](#) behandelt. Zusätzlich gilt zu beachten, dass Titer von Maßlösungen mit  $c(\text{H}^+) \leq 0,1 \text{ mol/L}$  merklich vom jeweiligen Indikator abhängen. Entsprechendes gilt für die Blindwerte.

Die Selektivität der Neutralisationsverfahren ist sehr gering, sodass man bei Stoffgemischen selten ohne Vortrennung auskommt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich daher vorzugsweise auf Gehaltsermittlungen in reinen Stoffen. Die nachfolgenden Beispiele beschränken sich auf Titrationen mit Maßlösungen von  $c(\text{H}^+) \text{ bzw. } c(\text{OH}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ . Einzelheiten zur Titrationstechnik sind im [Kap. 4.1](#) nachzulesen.

Konzentration, Dosierung und Farbvergleiche für die angegebenen Indikatoren kann man [Tab. 4.4](#) entnehmen. Ansatz der Maßlösungen und Verdünnen von Proben sollte ausschließlich mit frisch ausgekochtem oder frisch durch vollständige Entionisierung an

▣ **Tab. 4.4** Merkmale einiger Säure–Base–Indikatoren

Indikator	pH des Umschlagsbereichs	pT-Wert	Farbe im Sauren	Farbe im Alkalischen	Farbe beim Umschlag	Konz. der Indikatorlösung
Methylorange	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%ig 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

Ionenaustauschern gewonnenem Wasser durchgeführt werden, um eine Störung durch gelöste Kohlensäure weitgehend zu vermeiden. Gewöhnliches  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt aus der Luft immerhin soviel  $\text{CO}_2$  auf, dass sein pH-Wert bei 5–6 liegt. Mit  $\text{CO}_2$  gesättigtes  $\text{H}_2\text{O}$  enthält  $0,035 \text{ mol/L CO}_2$  und zeigt einen pH-Wert von 3,9 ( $20^\circ\text{C}$ , 1 bar  $\text{CO}_2$ ).

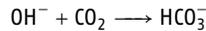
### 4.2.3 Maßlösungen und Titerstellung

Als Maßlösungen dienen starke Säuren oder starke Basen, bei denen die titrationswirksamen Bestandteile  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  zu mehr als 50 % in freier Form vorliegen. Vorzugsweise wird mit HCl- oder NaOH-Lösungen und weniger häufig mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -, KOH- oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen titriert. Die für den Ansatz von Maßlösungen maßgebende Zahl  $z^*$  liest man unmittelbar aus den Formeln ab, ▣ Tab. 4.1. Eine Oxalsäurelösung mit  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/z^*) = 0,1 \text{ mol/L}$  enthält wegen  $z^* = 2$  und  $n = c \cdot V$  also  $0,05 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  im Liter. Vom handelsüblichen Dihydrat wird die Einwaage gelöst und zum Liter aufgefüllt:

$$\begin{aligned}
 m_E &= n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/z^*) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/z^*) \\
 &= 0,1 \text{ mol} \cdot \frac{126,066}{2} \text{ g/mol} = 6,304 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Die direkte Herstellung von Maßlösungen der üblichen Säuren und Basen mit genau der geforderten Konzentration ist nicht möglich, sofern man von den käuflichen vorgewogenen Reagenzien in Ampullen (Fixanal, Titrisol etc.) absieht. Die Ausgangsstoffe besitzen entweder einen hohen Dampfdruck (HCl) oder zeigen durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und  $\text{CO}_2$  (Basen) eine wenig definierte und wechselnde Zusammensetzung. Saure Maßlösungen mit  $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$  behalten aber über längere Zeit ihre

Konzentration, während in zunächst einwandfreien alkalischen Lösungen recht bald eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme und damit oft starke Verminderung der freien  $\text{OH}^-$ -Ionen nach



eintritt. Zur Herstellung der Maßlösungen geht man von den handelsüblichen konzentrierten Lösungen der Säuren oder von den festen reinen Hydroxiden aus. Durch eine grobe Einwaage wird eine Maßlösung hergestellt, deren Konzentration der erwünschten nahe kommt und durch Titerstellung mit einer geeigneten Urtitersubstanz genau ermittelt wird. Es eignen sich für Säurelösungen: Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Quecksilberoxid; für Basen: kristalline Oxalsäure. Häufig stellt man die Lösungen durch Titration mit Maßlösung bekannter Konzentration ein.

### Herstellung einer Salzsäure-Maßlösung

**Arbeitsvorschrift:** Man misst ein berechnetes Volumen konzentrierter Salzsäure ab und füllt in einem 1-Liter-Messkolben bis zur Marke auf. Hat die Säure die Dichte 1,19 g/L (bei 20 °C), d. h.  $c(\text{HCl}; \text{konz.}) = 12,15 \text{ mol/L}$ , dann sind abzumessen

$$V_x = \frac{V_{\text{Kolben}} \cdot c(\text{HCl}; \text{Maßlsg.})}{c(\text{HCl}; \text{konz.})} = \frac{1000 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol/L}}{12,15 \text{ mol/L}} = 8,2 \text{ mL}$$

### Einstellung einer Salzsäure-Maßlösung mit Natriumcarbonat

**Arbeitsvorschrift:** Zur Titerstellung wägt man mehrere Proben von etwa 0,12–0,15 g Natriumcarbonat ein und titriert sie nach ►S. 64 f.

Soll  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Urtitersubstanz verwendet werden, so darf es kein  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder Wasser enthalten. Hierzu wird eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von 250 g kristallisiertem Natriumcarbonat durch ein Faltenfilter in einen Kolben filtriert und durch das Filtrat ein langsamer Gasstrom von reinem, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschenem  $\text{CO}_2$  unter Kühlen und Umschütteln geleitet. Das ausgeschiedene  $\text{NaHCO}_3$  wird nach ca. 2 h abgenutzt (Glasfritte) und mit  $\text{CO}_2$ -haltigem Eiswasser chlorid- und sulfatfrei gewaschen. Nach Trocknen des Salzes bei 105 °C wird es bei 270–300 °C 1 h lang in einem Platintiegel unter zeitweiligem intensivem Umrühren mit einem Platindraht erhitzt. Nach Erkalten in einem mit frischem Calciumchlorid gefüllten Vakuumexsikkator wird gewogen. Erhitzen und Wägen werden bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. Die titereine, leicht stäubende und stark hygroskopische Substanz muss in einem gut verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt werden.

**Berechnung:** 1 mol HCl verbraucht bis zum Neutralpunkt 0,5 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Da 1 mL 0,1 mol/L HCl nur die Stoffmenge  $n(\text{HCl}) = V \cdot c(\text{HCl}) = 1 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,1 \text{ mmol}$  enthält, wird damit auch nur die Stoffmenge  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mmol}$  umgesetzt. Dies entspricht einer Masse  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,2994 \text{ mg}$ .

Für eine Einwaage von z.B.  $m_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 158,5 \text{ mg}$  ist dann folglich das  $158,5 \text{ mg} / 5,2994 \text{ mg} = 29,9$ -Fache an HCl erforderlich, also 2,99 mmol HCl, enthalten in 29,9 mL Salzsäure, wenn deren Stoffmengenkonzentration genau  $c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ mol/L}$  beträgt. Tatsächlich sind von der hergestellten Salzsäure jedoch 31,5 mL verbraucht worden. Ihre Konzentration ist demnach  $c(\text{HCl}) = 2,99 \text{ mmol/L} \cdot 31,5 \text{ mL} = 0,09494 \text{ mol/L}$ . Als Normierfaktor berechnet man  $f_n = \text{Sollverbrauch/tatsächlichen Verbrauch} = 29,9/31,5 = 0,9494$ .

## 8 Spektroskopie und Beugung

Elektromagnetisches Spektrum ... 171 | Spektroskopische Methoden ... 172 | Beugungsmethoden ... 204

Zur Identifizierung von Verbindungen dienen die qualitative und quantitative Analyse. Zusätzlich lassen sich über die Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung weitere Aufschlüsse über die chemische Umgebung, über funktionelle Gruppen und letztendlich auch über die Struktur der Verbindungen gewinnen. Man unterscheidet zwischen Beugungs- und spektroskopischen Methoden. Für die **Beugungsmethoden** benützt man üblicherweise Strahlung mit einer definierten Wellenlänge (monochromatisierte Strahlung) und registriert nach der Probe die Intensität der gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (► Kap. 8.3). In der **Spektroskopie** wird die Wellenlänge der Strahlung kontinuierlich über ein gewisses Spektrum variiert. Aufgezeichnet wird hier die Absorption bzw. Emission der Strahlung nach der Probe in Abhängigkeit von der jeweiligen Wellenlänge. Bei der **Absorption** wird Energie vom Material aufgenommen und diese Energie fehlt dann im Spektrum der Strahlung, während bei einer **Emission** von Strahlung zunächst eine Anregung auf höhere Energiezustände im Material stattfindet und dann unter Energieabgabe (Emission, Strahlungsabgabe) das System wieder in einen relaxierten Zustand zurückkehrt.

Die vielen verschiedenen spektroskopischen Methoden können im Rahmen dieser Einführung nicht alle abgehandelt werden. Erwähnt werden lediglich einige wichtige Grundlagen der NMR-, ESR-, Schwingungs-, UV- und Röntgenspektroskopie. □ Tab. 8.1 gibt einen Überblick über diese Methoden.

### 8.1 Elektromagnetisches Spektrum

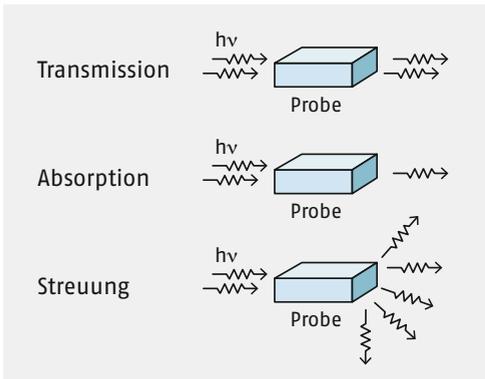
Unter einem Spektrum versteht man die Gesamtheit der elektromagnetischen Strahlung verschiedener Wellenlängen, einschließlich derer des sichtbaren Lichts. Das Lichtspektrum ist der für Menschen sichtbare Anteil des elektromagnetischen Spektrums. Eine Übersicht über Wellenlängen und Frequenzen befindet sich auf dem Taschenfalter (hinten im Buch) unter dem Titel „Elektromagnetisches Spektrum“. Die Energie der elektromagnetischen Strahlung ist durch:

$$E = h\nu \quad \text{bzw.} \quad E = h \frac{c}{\lambda}$$

gegeben. Dabei ist  $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum ( $6,62607015 \cdot 10^{-34}$  Js),  $\nu$  = Frequenz bzw.  $\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung und  $c$  = Lichtgeschwindigkeit ( $c = 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ )

### 8.1.1 Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung

Wie kann nun Strahlung mit Materie, die aus Atomen aufgebaut ist, interagieren? Geht Strahlung durch die Probe unverändert hindurch so spricht man von **Transmission**. Die beiden Möglichkeiten der Wechselwirkung mit der Materie beziehen sich auf **Absorption** und **Streuung**. Die Streuungsmethoden werden vor allem in ► Kap. 8.3 abgehandelt.



◉ **Abb. 8.1** Interaktionen von Strahlung und Materie; Transmission, Absorption und Streuung

Der Aufbau der Atome ist bekannt (► Band I, Kap. 1.2) und man kennt die verschiedenen Energiezustände der Nukleonen (Protonen und Neutronen) sowie die der den Kern umgebenden Elektronen. Moleküle besitzen Bindungen zwischen den einzelnen Atomen, dabei sind Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen möglich. Strahlungsabsorption führt nun zur Zunahme des **Energiebetrags** z. B. eines Elektrons oder einer Bindung. Elektronen und Nukleonen werden dadurch in **energiereichere Zustände** angehoben, Bindungen zu **Schwingungen** angeregt.

Ausgehend von langwelliger, energieärmeren Radiostrahlung werden mit steigender Energie die in □ Tab. 8.1 aufgeführten inner- und interatomaren Prozesse verursacht.

## 8.2 Spektroskopische Methoden

### 8.2.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie, NMR

#### Grundlagen

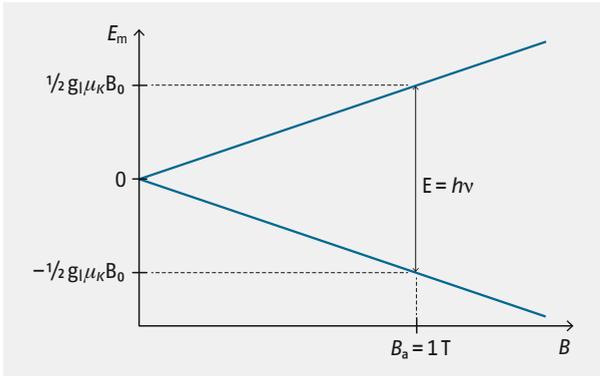
Die NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) hat sich infolge ihrer großen Leistungsfähigkeit zu einer auf zahlreichen Gebieten der festkörperphysikalischen, chemischen und physikochemischen Forschung sehr erfolgreich eingesetzten analytischen Methode entwickelt. Nahezu alle Elemente des Periodensystems besitzen mindestens ein Isotop, das NMR-aktiv ist. Die NMR-Spektroskopie in Lösungen und im Festkörper bietet eine zerstörungsfreie Messmethode für die Strukturaufklärung von Molekülen, letztendlich ist sie eine qualitative Analysenmethode.

Die Wasserstoffatome z. B. organischer Verbindungen besitzen im Atomkern ein Proton. Dieses Proton hat einen Eigendrehimpuls, einen Spin, und folglich senkrecht dazu

□ **Tab. 8.1** Prozesse der Strahlungsabsorption durch die Materie

Elektromagnetische Strahlung	Wellenlänge /m	Energiebereich /kJ/mol	untersuchte Eigenschaft	Aufzeichnung	Spektroskopische Methode
Radiowellen	$10^2 - 1$	$10^{-6} - 10^{-4}$	Änderung des Kernspins	Absorption im Radiowellen-Spektrum	NMR-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.1)
Mikrowellen	$1 - 10^{-2}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	Änderung des Elektronenspins		ESR-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.2)
Infrarotstrahlung	$10^{-3} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	$0,12 - 153$	Änderung des Schwingungszustands	Absorption im Infrarot-Spektrum	Schwingungsspektroskopie (▶ Kap. 8.2.3)
Infrarotstrahlung, Laser	$10^{-3} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	$0,12 - 153$	Änderung des Schwingungszustands	Absorption und Re-Emission	Raman-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.4)
Sichtbares Licht; UV-Strahlung	$10^{-6} - 10^{-8}$	$10^2 - 10^4$	Änderung des Zustands der äußeren Elektronen	Absorption im UV/Vis-Spektrum	UV/Vis-Spektroskopie (▶ Kap. 8.2.5)
Röntgenstrahlung	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Energie der Photoelektronen	Röntgenspektroskopie (XPS) (▶ Kap. 8.2.6)
Röntgenstrahlung	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Emission der Röntgenstrahlung	Röntgenfluoreszenz (RFA) (▶ Kap. 8.2.6)
Elektronenstrahlung	$10^{-10} - 10^{-13}$	$10^6 - 10^8$	Änderung des Zustands der Rumpfelektronen	Emission der Röntgenstrahlung	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) (▶ Kap. 8.2.6)

ein magnetisches Moment. Die Ausrichtung dieser magnetischen Momente ist zufällig. In einem angelegten äußeren Magnetfeld richten sich diese magnetischen Momente parallel bzw. antiparallel dazu aus. Mit zunehmender Stärke des Magnetfelds nimmt diese Aufspaltung zu (s. **Abb. 8.2**). Die antiparallele Ausrichtung ist energiereicher. Die Energiebeträge von Radiowellen reichen aus, um die Protonenspins von parallelen in die antiparallelen Zustände, bezüglich des angelegten Magnetfelds, anzuheben und die entsprechende Energie dabei zu absorbieren. Gemessen wird in der NMR-Spektroskopie die entsprechende Absorption dieser Radiowellen.



**Abb. 8.2** Aufspaltung des Kernspins in einem Magnetfeld

### Aufnahmetechnik und Probenpräparation

NMR-Spektren werden in Kapillaren (ca. 15 mm lang,  $\varnothing$  5 mm) in einem Magnetfeld mit einer Feldstärke von 7–24 Tesla vermessen.

**MERKE** Die Anregung des Kernspins durch Radiowellen wird vor allem für die Strukturaufklärung von Molekülen (Kernspin-Resonanz-Spektroskopie) und für medizinische Untersuchungen (Magnet-Resonanz-Tomographie, MRT) eingesetzt.

### Theoretische Grundlagen

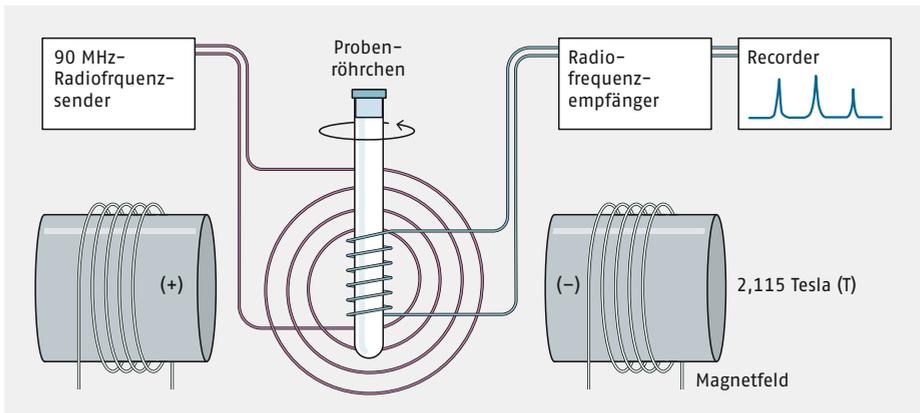
Neben Kernladung und Masse weisen die meisten Atomkerne einen Eigendrehimpuls  $I$  (Kernspin) auf, der sich durch vektorielle Addition aus den Drehimpulsen der Nukleonen (Protonen und Neutronen) zusammensetzt. Daraus resultiert ein magnetisches Moment  $\mu = \gamma \cdot \vec{I}$ . Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist eine für die einzelnen Kernarten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie gilt:

$$\vec{I} = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

Dabei ist  $I$  die Kernspinquantenzahl, die für die verschiedenen Atomkerne ganz- oder halbzahlige Werte zwischen 0 und 6 annehmen kann,  $\hbar$  ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ).

$$I = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3 \dots$$

Aus den Kerneigenschaften einiger wichtiger Atomkerne (**Tab. 8.2**) ist ersichtlich, dass alle Kerne mit gerader Protonen- und gerader Neutronenzahl (g,g-Kerne) die Kernspin-



○ **Abb. 8.3** Aufbau eines NMR-Spektrometers

▣ **Tab. 8.2** Eigenschaften einiger für die NMR-Spektroskopie relevanten Kerne

Isotop	Spinquantenzahl $I$	Magnetisches Moment $\mu_B$	Natürliche Häufigkeit $I\%$	Relative Empfindlichkeit eines Kerns
$^1\text{H}$	$1/2$	2,792	99,985	1,000
$^2\text{H} \equiv \text{D}$	1	0,857	0,015	0,010
$^{11}\text{B}$	$3/2$	2,688	81,17	0,165
$^{13}\text{C}$	$1/2$	0,702	1,108	0,016
$^{14}\text{N}$	1	0,404	99,63	0,001
$^{15}\text{N}$	$1/2$	0,283	0,37	0,001
$^{19}\text{F}$	$1/2$	2,627	100	0,833
$^{29}\text{Si}$	$1/2$	0,555	4,70	0,008
$^{31}\text{P}$	$1/2$	1,132	100	0,066
$^{77}\text{Se}$	$1/2$	0,532	7,58	0,007

quantenzahl 0 aufweisen und demzufolge kein magnetisches Moment haben. Zu dieser Gruppe gehören solche wichtigen Kerne wie  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ . Sie umfasst etwa 60 % aller stabilen Atomkerne, die mithilfe der NMR-Spektroskopie somit nicht untersucht werden können. Nur diejenigen Atomkerne haben magnetische Momente, bei denen entweder die Protonen- oder die Neutronenzahl oder beide ungeradzahlig sind, wobei ganzzahlige Kernspinquantenzahlen bei den u,u-Kernen (ungeradzahlige Protonen- und ungeradzahlige Neutronenzahl, z. B.  $^{14}\text{N}$ ), halbzahlige bei den g,u- und u,g-Kernen (z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{11}\text{B}$ ) vorkommen.

Bringt man Atomkerne mit einem magnetischen Moment, die man sich als kleine Elementarmagnete vorstellen kann, in ein homogenes, statisches Magnetfeld der Feldstär-

ke  $H_0$ , so nimmt der Drehimpulsvektor  $\vec{I}$  bestimmte ausgewählte Winkel zum  $H_0$ -Vektor ein (Richtungsquantelung). In diesen Stellungen beträgt die Komponente von  $\vec{I}$  in Feldrichtung:

$$\vec{I}_H = m \cdot \hbar$$

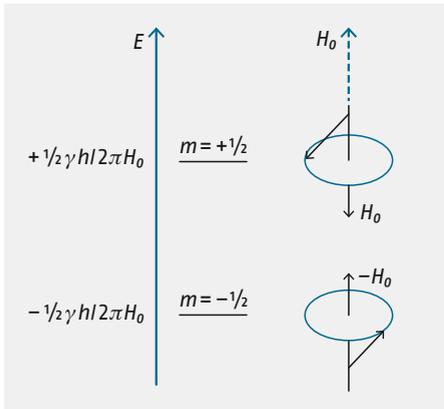
Für die Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl  $m$  gilt dabei

$$m = +I, I - 1, I - 2, \dots, -I + 1, -I,$$

Die insgesamt  $(2I + 1)$ -Eigenzustände sind energetisch aufgespalten. Diese sogenannten **Kern-Zeemann-Niveaus** haben die Energie:

$$E_m = \mu_H \cdot H_0 = \gamma \cdot \vec{I}_H \cdot H_0 = \gamma \cdot m \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (m = +I, \dots, -I)$$

Für den Wasserstoffkern, das Proton, ist  $I = 1/2$  und somit  $m = \pm 1/2$ .



• **Abb. 8.4** Energieniveaus von Protonen im Magnetfeld  $H_0$

Man erhält das in • Abb. 8.4 abgebildete Energieniveau-Schema. Im energieärmeren Zustand präzessiert  $\mu$  mit der Larmor-Frequenz  $\nu_0 = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma H_0$  um  $H_0$ , im energiereicheren Zustand um  $-H_0$ .

Im thermischen Gleichgewicht nimmt die Energie der  $^1\text{H}$ -Kerne eine **Boltzmann-Verteilung** ein. Da die Energiedifferenz

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0$$

im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur ganz geringfügig stärker besetzt. Eingestrahelte Energiequanten vom Betrag  $\Delta E$  bewirken die Spininversion. Infolge des Besetzungsunterschieds dominiert die Absorption. Als Resonanzbeziehung erhält man:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0$$

Die Resonanzfrequenz für Protonen  $\nu = f(H_0)$  liegt bei einem Magnetfeld von 1,41 Tesla bei 60 MHz und entspricht einer Radiowelle von  $\lambda = 5$  m.

Durch die Absorption würde der Besetzungsunterschied der beiden Kern-Zeemann-Niveaus bald aufgehoben; man sagt das System würde gesättigt, wenn nicht in ausreichendem Umfang der rückläufige Vorgang, die **Relaxation** stattfinden würde. Die beim

Übergang eines Kerns in das energieärmere Niveau freiwerdende Energie kann in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden (**Spin-Gitter-Relaxation**).

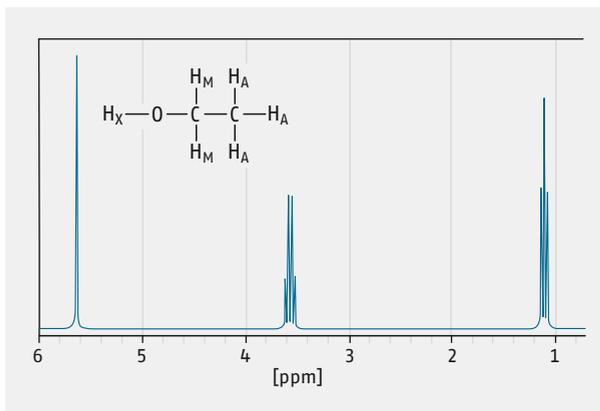
Die Kernresonanzbanden werden im Folgenden bezüglich

- ihrer chemischen Verschiebung
- ihrer Spin-Spin-Kopplung
- ihrer Linienbreite und
- ihrer Intensität

am Beispiel des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Ethanol (● Abb. 8.5) diskutiert.

### Chemische Verschiebung $\delta$

Für die Auswertung eines NMR-Spektrums ist jedoch die Tatsache, dass für Atome der gleichen Art je nach ihrer elektronischen Umgebung geringfügig unterschiedliche Resonanzfrequenzen gefunden werden, von entscheidender Bedeutung. So beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ethanols (● Abb. 8.5) drei Signalgruppen bei 1,1 ppm, 3,6 ppm und 5,6 ppm, die den unterschiedlich gebundenen Wasserstoffkernen entsprechen. Ursache dafür ist, dass am Ort des jeweiligen Atomkerns nicht das von außen angelegte Feld  $H_0$  wirksam ist, sondern ein effektives Feld  $H_{\text{eff}}$ , das infolge der Abschirmung der Kerne durch ihre Elektronenhülle einen von  $H_0$  leicht unterschiedlichen Wert der Größe  $H_{\text{eff}} = H_0(1 - \sigma)$  annimmt.



● **Abb. 8.5**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ethanol und Valenzstrichformel von Ethanol (X, M, A sind Indizes)

■ **MERKE** In der NMR-Spektroskopie wird die chemische Verschiebung in ppm (parts per million) angegeben. Der Wert gibt die Differenz der gemessenen Frequenz zur Referenzfrequenz an.

Das Zusatzfeld  $H_{0\sigma}$  ist um so stärker, je stärker  $H_0$  ist. Hierbei ist  $\sigma$  die Kernabschirmungskonstante, die sehr klein ist und für Protonen in der Größenordnung von  $10^{-5}$  liegt. Für ein Magnetfeld von 2,3 T liegen die Resonanzfrequenzen etwa zwischen 100 000 000 Hz und 100 001 500 Hz. Um diese großen Zahlenwerte bei der Angabe von Signallagen zu vermeiden, arbeitet man bei ihrer Angabe nicht mit den absoluten Frequenzen, sondern misst sie relativ zur Absorption einer Standardsubstanz, die den Nullpunkt der Frequenzskala bildet. Als eine solche Standardsubstanz wird nahezu ausschließlich Tetramethylsilan (TMS) verwendet, das meist der zu untersuchenden Lösung als innerer Standard in gerin-

gen Mengen zugesetzt wird. Die Referenzfrequenz hängt vom verwendeten Magnetfeld und dem zu messenden Element ab und wird üblicherweise in Megahertz MHz angegeben. Chemische Verschiebungen liegen im Bereich von einigen hundert Hertz von der Referenzfrequenz entfernt. Deshalb werden chemische Verschiebungen üblicherweise in ppm, also Hz/MHz angegeben.

Empirisch ermittelte Bereiche der chemischen Verschiebung können zum Nachweis bestimmter Protonengruppierungen verwendet werden und sind somit zur Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen von großer Bedeutung.

### Spin-Spin-Kopplung (Multiplizität)

In der NMR-Spektroskopie werden häufig Signalaufspaltungen (Multipletts) beobachtet, die nicht auf unterschiedliche chemische Verschiebungen zurückgeführt werden können. Sie haben ihre Ursache in den magnetischen Momenten benachbarter Kerne, die sich wie kleine Magnetfelder verhalten. In  Abb. 8.5 ist die Valenzstrichformel für Ethanol angegeben.

Der magnetische Kern  $H_A$  baut um sich ein Magnetfeld auf. Dieses Feld wird durch die Bindungselektronen zu den Kernen  $H_M$  übertragen. An diesen Kernen erscheint ein kleines Zusatzfeld, das das Resonanzsignal geringfügig verschiebt.

Die Multiplizität  $M$  eines Signals ergibt sich allgemein zu  $M = 2nI + 1$ , wobei  $n$  die Anzahl der benachbarten magnetischen Kerne und  $I$  ihre Kernspinquantenzahl bedeutet. Für Kerne, wie  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , mit  $I = 1/2$  vereinfacht sich diese Beziehung zu  $M = n + 1$ . Kopplungen zwischen äquivalenten Kernen (z. B. den beiden  $H_M$ -Kernen) werden nicht beobachtet. Die Linienintensitäten innerhalb eines Multipletts folgen den Binomialkoeffizienten, d. h., sie verhalten sich in einem Dublett wie 1 : 1, in einem Tripletts wie 1 : 2 : 1 und in einem Quartett wie 1 : 3 : 3 : 1.

Um die Beziehung zwischen den verschiedenen Kernen oder Gruppen von äquivalenten Kernen eines Spinsystems anzuzeigen, werden alle miteinander koppelnden Kerne mit Großbuchstaben benannt. Äquivalente Kerne erhalten den gleichen Buchstaben. Ihre Anzahl wird als Index angehängt. Sind die chemischen Verschiebungen der koppelnden Kerne sehr verschieden, dann bezeichnet man sie mit Buchstaben vom Beginn und vom Ende des Alphabets. Gibt es weitere Kerne, die in ihren chemischen Verschiebungen dazwischen liegen, erhalten sie die Buchstaben M, N, O. Sind die chemischen Verschiebungen der Kerne ähnlich, wie das bei Spektren höherer Ordnung der Fall ist, werden sie mit aufeinanderfolgenden Buchstaben bezeichnet. Im Ethanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$  liegt ein  $A_3M_2X$ -System vor.

Die beiden äquivalenten Kerne  $H_M$  rufen am Kernort  $H_A$  drei Zusatzfelder hervor, je nachdem, ob sich a) die beiden Spins addieren und parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, b) sich gegenseitig kompensieren oder c) sich addieren und antiparallel zum äußeren Feld stehen. Das Signal von  $H_A$  erscheint folglich als Tripletts (,  Tab. 8.3,  Abb. 8.5 bei 1,1 ppm).

Die drei äquivalenten Kerne  $H_A$  rufen am Kernort  $H_M$  gemäß  $M = 2nI + 1$  ( $n = 3; I = 1/2$ ) vier Zusatzfelder hervor, je nachdem, ob sich a) die drei Spins addieren und parallel zum äußeren Magnetfeld stehen, b) sich gegenseitig kompensieren oder c) sich addieren und antiparallel zum äußeren Feld stehen. Ein aus vielen Kernen  $H_X$  resultierendes Signal erscheint demzufolge als Quartett ( Tab. 8.4,  Abb. 8.5 bei 3,6 ppm).

Für den Wasserstoffkern  $H_X$  der OH-Gruppe würde ebenfalls ein Tripletts zu erwarten sein, denn die beiden äquivalenten Kerne  $H_M$  rufen am Kernort  $H_X$  drei Zusatzfelder

↑↓
↑↑      ↓↓
↓↑
1    2    1

▣ **Tab. 8.3** Spinstatistik für die CH<sub>3</sub>-Gruppe mit benachbarter CH<sub>2</sub>-Gruppe (Triplett)

↑↑↓    ↑↓↓
↑↑↑    ↑↑↑    ↓↑↓    ↓↓↓
↓↑↑    ↓↓↑
1    3    3    1

▣ **Tab. 8.4** Spinstatistik für die CH<sub>2</sub>-Gruppe mit benachbarter CH<sub>3</sub>-Gruppe (Quartett)

hervor. Im vorliegenden Spektrum zeigt sich dieses Triplett jedoch nicht, sondern ein Singulett bei 5,6 ppm (○ Abb. 8.5). Alkohole verhalten sich je nach Lösung als Säuren oder Basen, wodurch das OH-Proton leicht in der Lösung ausgetauscht wird. Austauschbare Wasserstoffkerne koppeln in der Regel nicht. Um eine Kopplung mit solchen austauschbaren Wasserstoffkernen zu detektieren, muss die Austauschgeschwindigkeit eingefroren werden, z. B. durch strikten Ausschluss katalysierender Säurespuren. Dies erreicht man durch die Verwendung von hochreinem Ethanol oder durch Temperaturerniedrigung.

### Linienbreite

Im Falle des Ethanols geht die Linienverbreiterung auf die oben erwähnten Austauschphänomene zurück. Dabei handelt es sich um einen intermolekularen Prozess. Bei niedriger Wasserkonzentration erkennt man ein Triplett für den Wasserstoff der OH-Gruppe. Durch eine höhere Wasserkonzentration wird der Protonen-Transfer beschleunigt. Man registriert zunächst eine Verbreiterung der OH-Banden des Ethanols und schließlich im Bereich des schnellen Austausches ein gemeinsames Resonanzsignal bei einem Mittelwert der chemischen Verschiebung. Gleichzeitig verschwindet im Spektrum die Kopplung der OH-Protonen mit den Methylenprotonen.

Intramolekulare Austauschphänomene gehen auf die Flexibilität von Molekülen (Rotationen, Inversionen) oder auf chemische Umwandlungen (schnelle Umlagerungen, Valenzisomerisierungen) zurück.

### Signalintensität

Von modernen NMR-Spektrometern können die Signalflächen integriert und die Integralstufen ins Spektrum eingezeichnet werden. Das Intensitätsverhältnis der Signale ist dann identisch mit dem Verhältnis der Stufenhöhen der Integralkurve. In der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ist die Intensität eines Signals normalerweise direkt proportional der Anzahl der <sup>1</sup>H-Kerne, die dieses Signal hervorrufen. Besteht die Probe aus einer einheitlichen Verbindung, lassen sich aus den Intensitätsverhältnissen unmittelbar die Mengenverhältnisse unterschiedlich gebundener Kerne angeben.

## 8.2.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, ESR

### Grundlagen

Ähnlich wie beim Kernspin wird mit dem Elektronenspin ein magnetisches Moment  $\mu = -g\mu_B S$  assoziiert ( $\mu_B$  ist das Bohr'sche Magneton und  $g$  ist der rationale und dimensionslose Landé-Faktor,  $g$ -Faktor). Das magnetische Moment eines Elektrons ist allerdings wesentlich größer als das der Atomkerne, sodass für das „Umklappen“ der Elektronenspins elektromagnetische Strahlung höherer Energie, aus dem Mikrowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums, erforderlich ist.

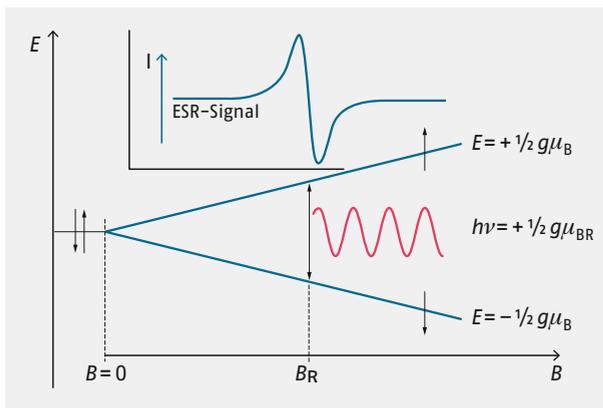
- **MERKE** Der Mikrowellenbereich ist in Bänder eingeteilt. So versteht man unter dem S-Band Strahlung mit einer Frequenz von 2–4 GHz (Giga-Hertz). Das X-Band reicht von 8–12 GHz. Q- und W-Band decken die Frequenzbereiche von 33–50 und 80–110 GHz ab.

Die ESR-Spektroskopie ist eine zerstörungsfrei arbeitende Messmethode mit einer sehr hohen Empfindlichkeit. Es ergeben sich Aussagen über die Struktur der paramagnetischen Zentren, die Oxidationsstufe von Zentralatomen in Komplexverbindungen und die Konzentration paramagnetischer Spezies. Insbesondere sind auch Informationen über paramagnetische Intermediate in chemischen Reaktionen und katalytischen Kreisläufen, zum Teil auch unter Reaktionsbedingungen zugänglich.

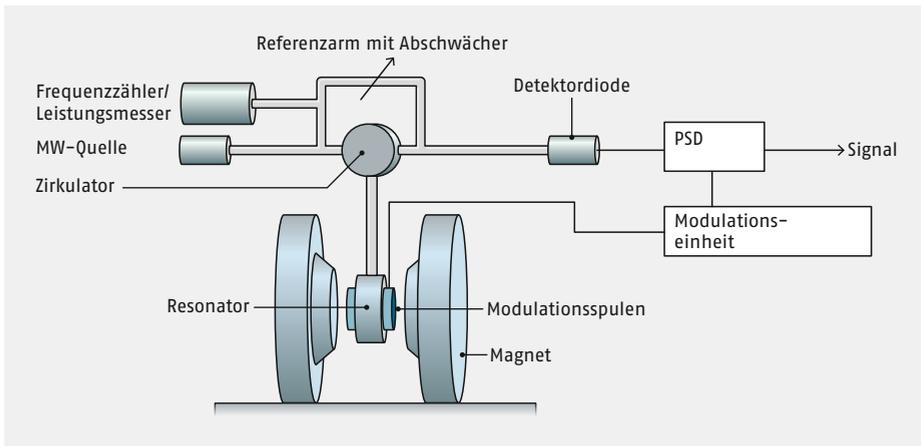
- **MERKE** Die Anregung des Elektronenspins durch Mikrowellen-Strahlung wird vor allem für Untersuchungen paramagnetischer Übergangsmetall-Ionen oder organischer Radikale eingesetzt. Paramagnetismus tritt nur in Stoffen auf, die ungepaarte Elektronen besitzen und deren Atome bzw. Moleküle ein magnetisches Moment besitzen. Ursachen dafür sind quantenmechanische Effekte, u. a. der Eigendrehimpuls und der Spin der Elektronen.

### Aufnahmetechnik und Probenpräparation

Das Schema eines cw-ESR-Spektrometers (cw = continuous wave) ist in  Abb. 8.7 abgebildet. Die Probe ist in einem Resonator, der sich in einem starken homogenen Magnetfeld  $H_0$  befindet, dessen Stärke variiert wird. Senkrecht zur Richtung von  $H_0$  wirkt ein



○ **Abb. 8.6** Aufspaltung entarteter Energiezustände zweier Elektronen in einem Magnetfeld. Anregung durch Mikrowellen (rot) und ESR-Signal durch Absorption der Mikrowellenstrahlung (erste Ableitung; blau)



• **Abb. 8.7** Aufbau eines cw-ESR-Spektrometers: Das Signal wird zum Analog-Digital-Konverter des Steuer- und Auswertecomputers geleitet, der auch das Zusammenspiel der einzelnen Baugruppen koordiniert. Die Probe befindet sich im Resonator.

hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld auf die Probe ein. Ist die Resonanzbedingung (a) erfüllt, dann wird dem eingestrahlten Wechselfeld Energie entnommen.

Diese Energieabsorption kann mit einem empfindlichen Detektor registriert werden und nach entsprechender Verstärkung entweder mittels eines Oszillographen oder mit einem Schreiber sichtbar gemacht werden. In der ESR-Spektroskopie wird meist das differenzierte Signal (1. Ableitung des Absorptionssignals) aufgezeichnet (• Abb. 8.6).

Bringt man eine Probe mit permanentem magnetischen Moment (ungepaartes Elektron) in ein Magnetfeld, so spalten sich die entarteten Energiezustände auf (Zeeman-Effekt). Die Resonanzbedingung, die angibt, welche Frequenz elektromagnetische Strahlung mit der paramagnetischen Substanz bei einer äußeren Feldstärke  $H_0$  in Resonanz (Energieaustausch) tritt, lautet in der ESR-Spektroskopie:

$$h\nu = g\mu_0\mu_B H_0 \quad (\text{a})$$

wobei  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $g$  der Landé-Faktor ist, dessen Größe von den Beiträgen des Elektronenspins und des Bahndrehimpulses zum magnetischen Moment abhängt.

### Theoretische Grundlagen

Die Zusammensetzung von Bahndrehimpuls  $L$  und Elektronenspin-Drehimpuls  $S$  eines Elektrons in einem Atom zum Gesamtdrehimpuls  $J$  kann durch eine Vektoraddition dargestellt werden:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Der Bahn- und der Spindrehimpuls präzediert jeweils um die Richtung des Gesamtdrehimpulses  $J$ . Dieses Modell lässt sich auf ein einzelnes Elektron, aber auch auf mehrere Elektronen anwenden, bei denen dann alle Spins und Bahndrehimpulse jeweils zu den Drehimpulsen  $S$  und  $L$  zusammengesetzt werden. Hierbei wird die  $LS$ -Kopplung vorausgesetzt, die bei leichten Atomen und bei schwachen äußeren Magnetfeldern gilt.

Bei gepaarten Elektronen hebt sich das magnetische Moment auf. Im Falle ungepaarter Elektronen wechselwirkt das Moment  $\mu$  mit einem angelegten äußeren Magnetfeld  $B$ . Je nach Orientierung des Spins zum Magnetfeld  $B$  sind zwei Zustände mit unterschiedlicher potenzieller Energie möglich (parallele oder antiparallele Orientierung entsprechend den beiden magnetischen Quantenzahlen  $1/2$  und  $-1/2$ ; Zeemann-Aufspaltung). Durch Einstrahlung von elektromagnetischer Energie (im Mikrowellenbereich,  $\sim 10$  GHz) kann der Übergang zwischen den beiden Energiezuständen induziert werden. Diese Energieabsorption wird mit der ESR-Spektroskopie untersucht.

■ **MERKE** Der Landé-Faktor  $g$  ist für ein Atom, einen Atomkern oder ein Elementarteilchen der Quotient aus der Größe des gemessenen magnetischen Moments und der Größe des magnetischen Moments, das bei dem vorliegenden Drehimpuls nach der klassischen Physik theoretisch zu erwarten wäre. Mit dem Vorzeichen wird angezeigt, ob das magnetische Moment zur erwarteten Richtung parallel oder antiparallel liegt. Für ein einzelnes Elektron ist der Landé-Faktor:

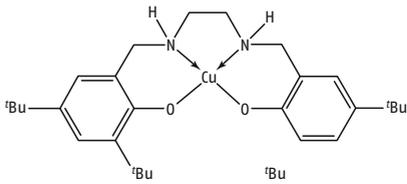
$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = 2,002\,319\,304$$

$l$  = Index für Bahndrehimpuls;  $s$  = Index für Spindrehimpuls;  $j = l + s$ .

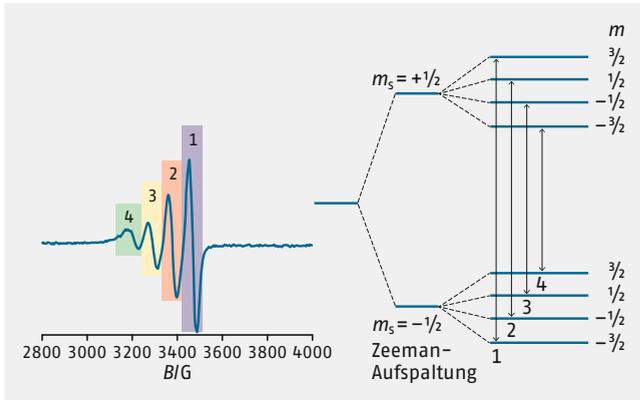
### Spektrparameter und ihr Informationsgehalt

Die Signallage wird im ESR-Spektrometer entsprechend der Resonanzbedingung (s. o.) außer durch die apparativen Größen  $\nu$  und  $H_0$  noch durch den  $g$ -Faktor festgelegt. Für ein solvatisiertes Elektron, wie es z. B. in den tiefblauen Lösungen eines Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak vorliegt, beträgt der  $g$ -Faktor 2,00232. In jeder chemischen Verbindung ist das ungepaarte Elektron bestimmten inneren Feldern ausgesetzt, die sich dem  $H_0$ -Feld überlagern. Daher weicht der  $g$ -Faktor einer Verbindung vom  $g$ -Wert des freien Elektrons mehr oder weniger ab und ist eine substanzspezifische Größe. In organischen Radikalen unterscheidet sich der  $g$ -Faktor meist nur geringfügig von dem des freien Elektrons. Wenn das ungepaarte Elektron ganz oder teilweise an einem Heteroatom lokalisiert ist, weichen die  $g$ -Faktoren etwas stärker von dem des freien Elektrons ab. Auf diese Weise können Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffradikale unterschieden werden. Paramagnetische Metall-Ionen können  $g$ -Faktoren aufweisen, die sich teils erheblich vom  $g$ -Faktor des freien Elektrons unterscheiden. Für Lanthanoiden-Ionen wurden z. B.  $g$ -Faktoren bis zu 18 gefunden, für die eine starke Spin-Bahn-Kopplung in diesen Atomen verantwortlich ist.  $g$ -Faktoren, die in Flüssigkeiten gemessen werden, sind isotrop. Untersucht man dagegen Einkristalle, so hängt der  $g$ -Faktor von der Orientierung des Kristalls zur Feldrichtung ab. Die wichtigsten Aussagen, die für Komplexe, wie den  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex in [Abb. 8.8](#), erhalten werden können, sind:

1. die Symmetrie und Stärke des Ligandenfeldes (high-spin oder low-spin),
2. die Art des elektronischen Grundzustandes
3. die Delokalisation der ungepaarten Elektronen im Grundzustand und in den angeregten Zuständen.



○ **Abb. 8.8** Valenzstrichformel des planaren *cis*-Di(dialkylamino)diphenolatokupfer(II)-Komplexes ( $t\text{Bu} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ )



○ **Abb. 8.9** cw-ESR-Spektrum ( $G = \text{Gauss}$ ) von *cis*-Di(dialkylamino)diphenolatokupfer(II) und Energieniveauschema mit eingezeichneten Übergängen für  $\text{Cu}^{2+}$ . Die Niveaus werden durch die Hyperfein-Kopplung nochmals geringfügig verändert.

- Abb. 8.8 zeigt die Valenzstrichformel eines  $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexes, dessen ESR-Spektrum in
- Abb. 8.9 angegeben wird.
- Abb. 8.9 zeigt das X-Band cw-ESR-Spektrum des planaren *cis*-Di(dialkylamino)-diphenolatokupfer(II)-Komplexes, aufgenommen in einem Quarz-(CFQ)-ESR-Röhrchen mit einem X-band-Bruker-EMXmicro-Spektrometer bei einer Temperatur  $T = 293 \text{ K}$  in 2-Methyltetrahydrofuran als Lösemittel im Messbereich = 2800–4000 Gauß (280–400 mTesla). Angeregt wurde mit einer Mikrowellenleistung von 1,262 mW.  $\text{Cu}^{2+}$  besitzt die Elektronenkonfiguration  $3d^9$  und damit ein ungepaartes Elektron in einem  $d$ -Orbital. Für den Landé-Faktor ergibt sich  $g_{\text{iso}} = 2,101 \pm 0,008$ . Im Spektrum sieht man die Absorptionsbande 1 (1. Ableitung) bei 3000 Gauß. Da  $\text{Cu}^{2+}$  den Elektronenspin  $S = 1/2$  und einen Kernspin mit  $I = 3/2$  besitzt, ergeben sich insgesamt vier Übergänge (1–4 in ○ Abb. 8.9). Die Intensität einer Linie entspricht dabei der Fläche unter dem Peak. Im Prinzip haben alle Übergänge die gleiche Intensität, sie erscheinen jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Lebensdauer (dynamisches Phänomen) im Spektrum leicht unterschiedlich.

### Hyperfeinstruktur

Ihre besondere analytische Bedeutung erhält die ESR-Spektroskopie durch die Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten von Atomkernen, die sich häufig in einer charakteristischen Hyperfeinstruktur zeigen. Die Wechselwirkung kann mit dem Atomkern des gleichen Atoms erfolgen, zu dem das ungepaarte Elektron gehört, oder mit Nachbarkernen. Abstand, Anzahl und Intensität dieser Hyperfeinstruk-

turlinien liefern wichtige Informationen über die Struktur von Radikalen und paramagnetischen Zentren.

Kerne mit einem magnetischen Moment, die eine Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung aufweisen, sind z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ . Sie können sich analog wie die Spin- oder Bahnmomente der Elektronen in einem äußeren Magnetfeld in  $2I + 1$  verschiedenen Richtungen einstellen. Im Beispiel koppelt das ungepaarte Elektron ( $S = 1/2$ ) mit den Atomkernen  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  und der Kernspinkquantenzahl  $I = 3/2$ . Das ungepaarte Elektron ist somit nicht nur dem äußeren  $H_0$ -Feld ausgesetzt, sondern auch der Wirkung eines dem  $H_0$ -Feld gleich- oder entgegengerichteten zusätzlichen Feldes der Kernmagnete. Die auf das Elektron tatsächlich wirkende Feldstärke ist  $H_0 + H_{\text{Kern}}$  bzw.  $H_0 - H_{\text{Kern}}$ , sodass die Energie der Zeeman-Niveaus in Abhängigkeit von der Kernorientierung jeweils vier verschiedene Werte aufweist. Zwischen diesen Energieniveaus kann es durch Einstrahlung von  $h\nu$  entsprechend Gleichung (a) zu Übergängen kommen. Im Gegensatz zum ESR-Spektrum des freien Elektrons, das aus einem einzigen Signal besteht, kommt es hier zu einer Linienaufspaltung. Es sind nur Übergänge erlaubt, die den Auswahlregeln  $M_s = \pm 1$  und  $m_I = 0$  entsprechen.

### 8.2.3 Schwingungsspektroskopie, Infrarot-Spektroskopie Grundlagen

■ **MERKE** Gebundene Atome können durch IR-Strahlung zu Schwingungen angeregt werden. Diese Schwingungen absorbieren die entsprechende Energie.

Einfachbindungen sind leichter als Doppel- und Dreifachbindungen anzuregen und erscheinen deshalb im Spektrum bei niedriger Energie (kleinerer Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ). In der Spektroskopie bezeichnet die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  den Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

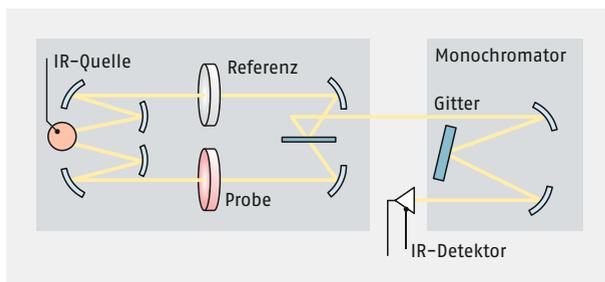
Die dabei entsprechend der Gleichung  $E = h\nu$  ( $E =$  Energie,  $h =$  Planck'sche Konstante) auftretenden Rotations- und Schwingungsfrequenzen  $\nu$  erlauben Rückschlüsse auf die Struktur von Molekülen und gestatten deren qualitative und quantitative Bestimmung. Für die Strahlung aus dem infraroten Spektrum unterscheidet man die Wellenlängenbereiche gemäß □ Tab. 8.5.

Wellenzahlbereich $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Bezeichnung
12 500–4000	Nahes Infrarot
4000–200	Normaler IR-Bereich
200–20	Fernes Infrarot

□ **Tab. 8.5** Unterteilung des infraroten Strahlungsbereichs

#### Aufnahmetechnik und Probenpräparation

Infrarotspektren werden in der Regel in Presslingen aus Kaliumbromid, die mittels einer Presse aus wenigen mg einer Substanz und etwa 200 mg KBr hergestellt werden, aufgezeichnet. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit eine kleine Menge der Substanz mit Paraffinöl



○ **Abb. 8.10** Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers

(Nujol) in einem Mörser zu verreiben und diese Suspension zwischen zwei Fenstern aus KBr bzw. Caesiumiodid (CsI) zu verteilen. Nach der Zubereitung wird die Probe mit IR-Licht durchstrahlt (○ Abb. 8.10). Die Strahlung durchläuft ebenfalls eine Referenz (z. B. KBr-Pressling ohne Probe). Dabei werden eine Reihe von Frequenzen dieser Strahlung durch die Probe absorbiert. Trägt man die prozentuale Absorption  $A$  oder Durchlässigkeit der Probe in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  oder der Wellenlänge auf, so erhält man ihr IR-Spektrum, z. B. das von Aceton (○ Abb. 8.15).

### Theoretische Grundlagen

Durch Bestrahlung einer Probe mit IR-Licht, zwischen den Wellenlängen  $\lambda = 0,8\text{--}500\ \mu\text{m}$ , entsprechend den in der IR-Spektroskopie verwendeten Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 12\,500\text{--}20\ \text{cm}^{-1}$ , wird Energie verbraucht, durch die Molekülschwingungen angeregt werden.

Am einfachsten ist das Schwingungsverhalten zweiatomiger Moleküle wie  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}$  zu erklären. Hier existiert nur eine Schwingungsform entlang der Bindungsachse. Sie wird als Valenzschwingung bezeichnet und ist in ○ Abb. 8.11 aufgeführt. Komplizierter wird es bei dreiatomigen Molekülen. Man unterscheidet eine symmetrische sowie eine asymmetrische Valenzschwingung und zwei entartete Deformationsschwingungen. Je mehr Atome

Zweiatomige Moleküle	$\text{N}=\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{O}$
Valenzschwingung $\nu$		
Dreiatomige lineare Moleküle	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	
Valenzschwingung $\nu$		
Deformationsschwingung $\delta$ 2-fach entartet		
Dreiatomige gewinkelte Moleküle	$\text{H}_2\text{O}$	
Valenzschwingung $\nu$		
Deformationsschwingung $\delta$		

○ **Abb. 8.11** Mögliche Schwingungen in zwei- und dreiatomigen Molekülen

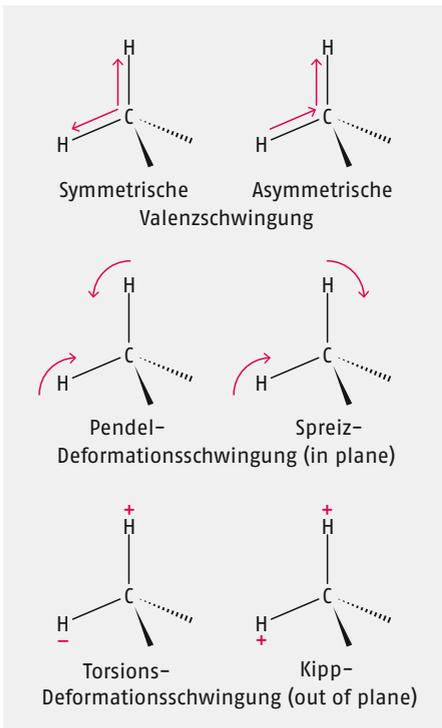
an einem Molekül beteiligt sind, desto komplizierter wird die Interpretation ihres Schwingungsverhaltens.

■ **MERKE** Jede Bewegung eines atomaren Systems, die mit einer Änderung des Dipolmoments einhergeht, führt zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung.

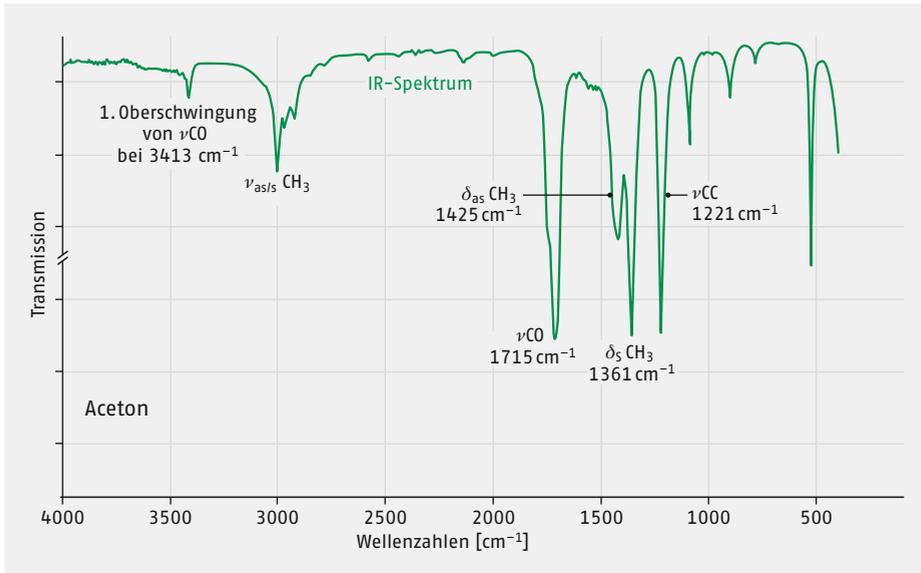
Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment periodisch ändert, sind IR-aktiv, die, bei denen dies nicht der Fall ist, sind IR-inaktiv. Solche inaktiven Schwingungen kommen bei zweiatomigen, symmetrischen Molekülen vor.

Beispiele sind Moleküle, wie  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ . Bei ihnen tritt nur die Valenzschwingung  $\nu$  auf, bei welcher sich der Bindungsabstand periodisch ändert. Diese Moleküle sind für Infrarotstrahlung transparent, d. h. sie zeigen im IR-Spektrum keine Absorption. Für die Sonneneinstrahlung auf die Erde ist es von großer Bedeutung, dass große Teile der Atmosphäre IR-transparent sind. Die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls in einem Kristall können sich von denen in einem isolierten Molekül unterscheiden. Dies kann zum Auftreten von IR-Absorptionsbanden in einem Festkörperspektrum führen, die in Lösung oder in der Gasphase nicht vorhanden sind.

Ein komplexes Molekül bestehend aus fünf Atomen weist eine Vielzahl an Schwingungsmöglichkeiten auf, an denen das gesamte Molekül teilnimmt. Diese lokalisierten Schwingungen bestehen entweder aus Valenz-, Pendel(rocking)-, Spreiz(bending)-, Torsions(twist)- oder Kipp(wagging)-Schwingungen (○ Abb. 8.12). Man bezeichnet die Valenzschwingungen mit  $\nu$  und die Deformationsschwingungen mit  $\delta$ . So bezeichnet



○ **Abb. 8.12** Lokalisierte Schwingungen der Methylengruppe. Pfeile geben die Bewegungsrichtungen einzelner Atome an (+ bedeutet vor die Zeichenebene, – hinter die Zeichenebene).



○ **Abb. 8.13** IR-Spektrum von Aceton

$\nu_s(\text{CH}_2)$  die symmetrische Valenzschwingung und  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  die asymmetrische Valenzschwingung für die Methylengruppe.  $\delta_s(\text{CH}_2)$  steht dann für die symmetrische Deformationschwingung und  $\delta_{as}(\text{CH}_2)$  für die asymmetrische Deformationschwingung der Methylengruppe.

### Lage der Absorptionsbanden

In Molekülen, beispielsweise in Aceton, interpretiert man in erster Näherung Schwingungen von Einzelbindungen oder funktionellen Gruppen. In ○ Abb. 8.13 sind IR- und Raman-Spektrum von Aceton abgebildet. Man sieht, dass die Bandenlagen in beiden Fällen identisch sind, jedoch die Intensitäten sehr verschieden. Die Schwingung bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  wird der C=O-Valenzschwingung zugeordnet. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  einer Schwingung ist umso größer je fester und damit kürzer die Bindung zwischen den beteiligten Atomen ist (z. B. C≡N bei  $2000\text{ cm}^{-1}$ ). So findet man die durch starke Bindungen verursachten Absorptionsbanden bei großen Wellenzahlen, also bei hoher Energie. Große Massen verursachen IR-Maxima bei kleinen Wellenzahlen (z. B. Mo–Cl bei  $200\text{ cm}^{-1}$ ). □ Tab. 8.6 gibt einen Überblick von funktionellen Gruppen und den Wellenzahlen ihrer Schwingungsanregung.

## 8.2.4 Raman-Spektroskopie

Ein Raman-Spektrometer besteht aus einem Laser, der monochromatisches Licht aussendet. Der Laserstrahl wird über Spiegel auf die Probe gelenkt (○ Abb. 8.14, roter Pfeil), das gestreute Licht (grüner Pfeil) spektral zerlegt und mittels eines CCDs (charge-coupled device) registriert.

Wird eine Substanz oder ihre konzentrierte Lösung mit monochromatischem Licht bestrahlt, so durchstrahlt der größte Teil des Lichts ungehindert die Probe. Ein geringer Teil des Lichts (Faktor  $10^{-4}$ ) wird mit gleicher Frequenz des Primärstrahls gestreut

# Teil B

## Präparative Anorganische Chemie

<b>11</b>	Geräte und Arbeitstechniken .....	269
11.1	Glasgeräte .....	269
11.2	Platingeräte .....	272
11.3	Grundarbeitstechniken .....	273
11.4	Arbeiten unter Schutzgas .....	280
11.5	Chromatographische Methoden .....	294
<b>12</b>	Synthesevorschriften von Präparaten .....	301
12.1	Gase .....	301
12.2	Alkali- und Erdalkalimetalle .....	309
12.3	Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden – Chrom, Mangan, Silicium, Bor (Aluminothermische Verfahren) .....	311
12.4	Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon ..	313
12.5	Aufarbeitung von Rückständen .....	314
12.6	Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen .....	317
12.7	Säuren und Basen .....	320
12.8	Salze .....	325
12.9	Kovalente Verbindungen .....	336
12.10	Ester, Alkohole, Ether, Carbocyclen .....	351
12.11	Komplexverbindungen .....	352
12.12	Metallorganische Verbindungen .....	359
12.13	Kolloide und Nanomaterialien .....	361



## 11 Geräte und Arbeitstechniken

Glasgeräte ... 269 | Platingeräte ... 272 | Grundarbeitstechniken ... 273 |  
Arbeiten unter Schutzgas ... 280 | Chromatographische Methoden ... 294

### 11.1 Glasgeräte

Am häufigsten werden heute chemische Reaktionen in Glasapparaturen ausgeführt. Dabei bedient man sich nach dem Baukastenprinzip einer Reihe von Standardglasteilen, die über **Glasschliffe** miteinander verbunden werden. Die Schliffgrößen sind genormt und werden je nachdem, ob es sich um eine Hülse mit 29 mm Innendurchmesser oder um einen Kern mit 14,5 mm Außendurchmesser handelt, mit (HNS 29/32) bzw. (KNS 14.5/23) bezeichnet. Hierbei gibt die Zahl nach dem Strich die Länge des Schliffs in mm an.

Wichtige Teile dieses Baukastens sind Einhals-, Zweihals- oder Dreihalskolben, Kühler, Schliffthermometer, Übergangsstücke zwischen verschiedenen Schliffgrößen, Rührer, Trockenrohre und Hähne. Beim Zusammensetzen der Teile ist darauf zu achten, dass die Schliffe gefettet sind, um Glasabrieb zu vermeiden und die Verbindung abzudichten. Üblicherweise benutzt man hierfür ein Siliconfett (Baysilon®), ein Hochvakuumfett (Lithelen®) oder beim Arbeiten mit Halogenen ein perfluoriertes Fett (Voltafett®). Die Schliffe sind stets durch Klammern oder Federn zu sichern, sodass die Apparatur durch Druckschwankungen nicht geöffnet wird. Es ist auch unbedingt zu vermeiden, eine völlig geschlossene Apparatur zu konzipieren. Weitere wichtige Teile sind Reaktionsrohre und Ampullen, deren Glas die gestellten Anforderungen an die Temperatur erfüllt. □ Tab. 11.1 gibt einige wichtige Glassorten und ihre Eigenschaften an.

#### 11.1.1 Reinigen von Glasgeräten

Alle Glasgeräte sollten sofort nach Gebrauch gereinigt werden. Vor der eigentlichen Reinigung sollten die Schliffe (mit Petrolether) entfettet werden, um die Reinigungsbäder nicht zu überlasten. Als Reinigungsmittel kommen neben einfachen Scheuermitteln hauptsächlich Detergenzien wie z. B. Extran® (Fa. Merck) bzw. RBS® (Fa. Roth) infrage.

Nach der Reinigung in einem Detergenzien-Bad werden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser abgespült und in den Trockenschrank gelegt. Glasgeräte, die wegen ihrer Größe nicht in einem Trockenschrank untergebracht werden können, werden durch organische Flüssigkeiten (Ethanol, Aceton) und Trocknen im Luftstrom von Wasserresten im Inneren befreit. Oft genügt einfaches Durchleiten von Luft.

■ **Tab. 11.1** Einige wichtige Glassorten und ihre Handelsnamen: Die Schnittflächen von Duran-50- erscheinen blau, die von Normalglas grün und die von Quarzglas weiß.

Glasart	linearer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	Erweichungs- punkt $/ ^\circ\text{C}$	Verarbeitungs- temperatur $/ ^\circ\text{C}$	zulässige Temperatur $/ ^\circ\text{C}$
JENAer Glas®				
NORMALGLAS® Natronglas	9,0	712	700–995	460
FIOLAX® Borosilicatglas	4,9	733	750–1000	500
GERÄTEGLAS 20® Erdalkaliborosilicatglas	4,9	794	790–1170	500
SUPREMAX® Aluminiumsilicatglas	4,1	940	950–1235	700
DURAN® Borosilicatglas	3,2	817	815–1260	490
PYREX® Borosilicatglas	3,2	817	815–1260	490
QUARZGLAS	0,5–0,8	1400	950–2000	1200

### 11.1.2 Glasbearbeitung

Zum Herstellen von einfachen Glasgeräten benötigt man folgende Hilfsmittel: ein Tischgebläse, einen Glasschneider, einige Messingauftreiber und Absprengdrähte. Nachfolgend sind einige Grundarbeitstechniken zur Glasbearbeitung angegeben. **Dabei wird die Flamme nur zum Erwärmen benutzt, das Glas aber außerhalb der Flamme bearbeitet. Dies gilt insbesondere für das Glasblasen.**

**1. Schneiden:** Im Wesentlichen gibt es drei verschiedene Verfahren, um Rohre oder Glasstäbe zu zerteilen:

- Das Rohr wird mit einem Glasschneider zu einem Viertel des Umfangs an der gewünschten Stelle eingeschnitten. Nun wird das Rohr so gefasst, dass der Schnitt zwischen beiden Händen liegt und gegen die Brust gekehrt ist. Durch leichtes Ziehen wird das Glasrohr auseinandergesprengt.
- Nach dem Einschneiden des Rohres wird eine Glasspitze oder ein Glasstab erhitzt, welche dann im heißen Zustand rechtwinklig auf den Glasschnitt gedrückt wird. Durch die thermische Spannung zerteilt sich das Glasrohr. Diese Technik wird vor allem zum Öffnen von Ampullen unter Schutzgas benutzt.
- Das Auseinandersprengen mit einem Absprengdraht wird hauptsächlich bei Rohren mit größerer Weite angewendet. Der glühende Draht muss dem Rohrumfang genau angepasst sein. Das eingeschnittene Rohr zerspringt, wenn es unter gleichmäßigem Drehen vom Draht berührt wird.

**2. Rundschmelzen:** Zerteilte oder abgesprengte Glasrohre sind an den Schnittkanten scharf. Ihre Enden müssen daher rundgeschmolzen werden. Dazu wird das Rohrende in der leuchtenden Flamme bei gleichmäßiger Drehung erwärmt, sodass die Kanten erweichen. Je weiter das Rohr ist, desto vorsichtiger muss erwärmt werden.

**3. Glasrohr biegen:** Um das Rohr an der gewünschten Stelle zu biegen, wird eine größere Strecke unter gleichmäßigem Drehen erwärmt. Hierbei ist es erforderlich, dass beide Hände im gleichen Rhythmus drehen, die rechte Seite des Rohres geschlossen ist und die linke Öffnung zum Mund geführt wird. Das erwärmte Rohr wird in die gewünschte Biegung gebracht. Dann wird hineingeblasen, damit das Rohr im Bogen einen gleichmäßigen Querschnitt bekommt. Je größer der Bogen (U-Bogen) sein soll, desto mehr Glasfläche des Rohres muss erwärmt werden.

**4. Spitze ausziehen:** Man erwärmt das Glasrohr an der gewünschten Stelle und dreht gleichmäßig, bis eine Erweichung eintritt. Danach wird die erwärmte Strecke unter gleichmäßiger Drehung außerhalb der Flamme langsam auseinander gezogen, bis die gewünschte Spitzenlänge erreicht ist. Die Spitze wird dann in der Mitte auseinander geschnitten. Benötigt man eine besonders starkwandige Spitze, muss das Rohr an der erwärmten Stelle verdickt werden.

**5. Rohr einseitig verschließen:** Um ein Rohr zu verschließen, zieht man dieses an der zu verschließenden Stelle gleichmäßig auseinander. Es entstehen zwei einseitig mit einer Spitze versehene Rohrenden. Diese erwärmt man mit einer scharfen, spitzen Flamme an der Stelle, wo die Verjüngung einsetzt. Unter gleichmäßigem Drehen erfolgt das Abziehen der Spitze innerhalb der Flamme. Das Rohr schließt sich an dieser Stelle und durch gleichmäßiges Drehen und Hineinblasen formt sich das Rohrende zu einem gewölbten Boden. Durch wiederholtes Erwärmen und Drehen bildet sich ein gleichmäßiger Boden.

**6. Glasrohre aneinander setzen:** Beim Zusammensetzen gleichkalibriger Rohre muss man beachten, dass die Schnittflächen glatt sind und das Rohr, welches in der rechten Hand liegt, mit einem Korke einseitig verschlossen ist. Nun erfolgt die Erwärmung der Schnittflächen, die nach dem Erweichen leicht zusammengedrückt werden (dieser Vorgang erfolgt außerhalb der Flamme). Durch mehrmaliges Erhitzen der Schmelzstelle, gleichmäßiges Drehen und Hineinblasen erweitert sich das Rohr, verbindet sich restlos und wird durch leichtes Ziehen vollkommen geglättet. Werden verschiedene Weiten zusammengesetzt, so muss das weitere Rohr entsprechend verjüngt werden. Beim Zusammensetzen dieser Rohre ist unbedingt auf die richtige Haltung der Rohre zu achten. Die rechte Hand hält das beidseitig offene Rohr, die linke das einseitig verschlossene Rohr. Nach dem Zusammensetzen des erwärmten Rohres bläst man durch das Rohrende, welches die rechte Hand hält. Dabei beobachtet man die Schmelzstelle. Es ist darauf zu achten, dass nur Gläser gleicher Art miteinander verbunden werden, da sonst Spannungen im Glas unvermeidlich sind.

**7. T-Stück anfertigen:** Zur Anfertigung einer T- oder V-Gabelung benötigt man zwei Rohrenden, ein längeres Hauptrohr und ein kürzeres Ansatzrohr. Das Hauptrohr, einseitig verschlossen, wird in die linke Hand genommen, und das kurze, einseitig verschlossene in die rechte. Nun erwärmt man das Hauptrohr mit leuchtender Flamme an der gewünschten Stelle. Mit einer spitzen, scharfen Flamme wird ein Punkt der vorgewärmten Stelle erhitzt und herausgeblasen, sodass dieses Loch ungefähr dem Durchmesser des anzusetzenden Rohres entspricht. Nach Anwärmen des Ansatzrohres erfolgt das Zusammensetzen. Lochrand und Rohröffnung werden gleichmäßig erhitzt, dann leicht zusammengedrückt. Durch Hineinblasen und Ziehen entsteht die erste

Verschmelzung. Nun wird die Schmelzstelle so oft erwärmt und aus dem rechten Winkel mit der linken Hand gedreht, bis eine gleichmäßige Verschmelzung erfolgt ist. Das Werkstück erwärmt man mit leuchtender Flamme, damit keine Spannungen auftreten.

**8. Ampullen abschmelzen:** Um feste Substanzen und hoch siedende Flüssigkeiten einzuschmelzen, nimmt man ein dickwandiges Reagenzglas, das nur zu einem Drittel gefüllt werden darf. An das Reagenzglas setzt man zur bequemeren Handhabung ein gleichkalibriges Glasrohr an (s. o.). Das Abschmelzen erfolgt kurz unterhalb der Ansatzstelle in der Art, dass man unter gleichmäßigem Drehen erhitzt, das Glas zusammenfallen lässt und schließlich zu einer dünnen Kapillare auszieht. Diese wird mit spitzer Flamme endgültig abgeschmolzen. Beim Einschmelzen von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck empfiehlt es sich, die Kapillare vor dem Eingießen in die Ampulle fertig zu stellen. Nach dem Ausfrieren der Flüssigkeit im Kältebad wird die Kapillare zugeschmolzen. Nach dem Zusammenschmelzen achtet man darauf, dass die Substanz nicht in den heißen Ampullenteil gelangt. Das Öffnen gefüllter Ampullen muss unter größter Vorsicht erfolgen (Schutzbrille!). Zuerst wird mit dem Handgebläse die Spitze der Kapillare erwärmt, bis das erweichte Glas durch Überdruck in der Ampulle aufgerissen wird. Anschließend wird der Kapillaransatz eingeritzt und abgesprengt (s. o.). Beim Schließen und Öffnen von Bombenrohren ist es ratsam möglichst einen Fachmann hinzu zu ziehen, denn bei unsachgemäßem Öffnen entweicht der Überdruck explosionsartig.

**9. Durchbohren von Gummistopfen:** Das eigentlich recht einfache Durchbohren von Gummistopfen wird häufig falsch ausgeführt. Als Folge sitzen die Löcher schief, und die Wände der Bohrung verlaufen nicht geradlinig sondern krumm. Zum Lochbohren verwendet man einen Korkbohrer mit glatter und scharfer Schneide. Stumpfe Bohrer werden entweder mit einem Speziälschärfer oder von innen mit einer Rundfeile und von außen mit einer Flachfeile bearbeitet.

Den Durchmesser des Bohrers wählt man ein wenig kleiner als den des Rohres, das durch die Bohrung hindurchgeführt werden soll. Um beim Durchbohren die Bohrunterlage und den Bohrer nicht zu beschädigen, legt man am besten ein Brett aus weichem Holz unter. Dann wird der Gummistopfen mit der einen Hand auf dieser Unterlage festgehalten, mit der anderen bohrt man durch Drehen und leichten Druck, wobei der Bohrer genau senkrecht zur zu durchbohrenden Fläche stehen muss. Einige Tropfen Glycerin auf der Bohrfläche erlauben ein gleichmäßiges Durchdrehen des Bohrers. Der Druck soll auf keinen Fall stark sein, sonst verbiegt sich der Gummistopfen und die oben geschilderten Mängel treten auf.

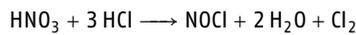
## 11.2 Platingeräte

---

Platin ist eines der widerstandsfähigsten Metalle. Wie kein zweiter Werkstoff ist es wegen seiner Beständigkeit gegen chemische Angriffe, seines hohen Schmelzpunktes (1768 °C) und seines niedrigen Dampfdruckes für Geräte des chemischen Labors geeignet. Seine Säurefestigkeit, vor allem seine vollkommene Widerstandsfähigkeit gegen Flusssäure, auch im Gemisch mit Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, zusammen mit seiner Glühbeständigkeit, wird von keinem anderen Werkstoff erreicht. Reines Platin ist sehr weich und verliert eine bei seiner Verarbeitung zu Geräten eingetretene Verfestigung bereits während des Glühens bei 700 bis 1000 °C. Es ist deshalb in Laborgeräten durch geringe Zusätze anderer Edelmetalle wie Ir, Rh oder Au gehärtet.

Die Zerstörung von Platingeräten geht meist auf eine Legierungsbildung des Platins mit anderen Metallen oder Halbmetallen zurück. Diese Legierungen besitzen meist einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als Platin, der bei den üblichen Arbeitstemperaturen überschritten wird. An erster Stelle in Bezug auf Schädlichkeit stehen die niedrig schmelzenden Metalle Pb, Sn, Sb oder Bi, die schon in geringen Konzentrationen den Schmelzpunkt des Platins stark erniedrigen. Deshalb stellt man beim Glühen Platintiegel nur auf ein Ton-, Quarz-, Platin- oder Nickeldreieck. Auch dürfen in ihnen keine Verbindungen von leicht reduzierbaren Metallen wie Gold, Silber, Blei, Zinn, Bismut, Arsen, Antimon oder Sulfide und Phosphate in Gegenwart reduzierender Substanzen geglüht oder geschmolzen werden. Das Gleiche gilt für Platindrähte, wie man sie für die Flammenfärbung benutzt. Ebenso erhitzt man Platin nicht mit einer leuchtenden, also Kohlenstoff enthaltenden Flamme. Auch der innere blaue Kegel der Bunsenflamme ist schädlich. In beiden Fällen entstehen Platin-Kohlenstoff-Legierungen, die den Tiegel brüchig machen. Weiterhin greifen alkalische Schmelzen der Alkalihydroxide, des Natriumperoxids, des Kaliumcyanids sowie des Lithium- und Magnesiumchlorids Platin an. Schmelzen von Soda und Pottasche dürfen dagegen auch in Platintiegeln vorgenommen werden.

Um einen Platintiegel zu reinigen, kann er mit sehr feinem Sand (Seesand) vorsichtig ausgescheuert werden. Eine bessere Reinigung erzielt man durch Ausschmelzen der Tiegel und Schalen mit Kaliumhydrogensulfat oder Kaliumdisulfat. Auch kann man Platingeräte mit Salzsäure oder Salpetersäure auskochen, aber auf keinen Fall mit beiden zusammen, da die Mischung aus einem Teil konz.  $\text{HNO}_3$  und drei Teilen konz.  $\text{HCl}$ , das Königswasser, Platin löst. Dabei entsteht Chlor, das stark oxidierend wirkt, und Nitrosylchlorid.



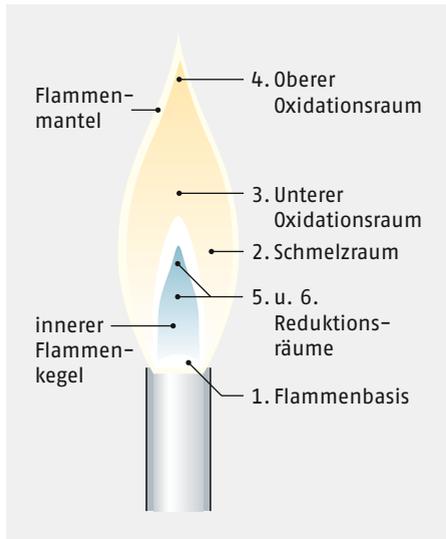
Auch freie Halogene greifen Platin an. Man vermeide also, Platingeräte mit salzsauren Lösungen von Oxidationsmitteln, die Chlor entwickeln können, in Berührung zu bringen.

## 11.3 Grundarbeitstechniken

### 11.3.1 Erhitzen und Kühlen

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 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. 11.1), ein innerer Flammenkegel, in dem keine Verbrennung stattfindet und der verhältnismäßig kalt ist, und der Flammenmantel. Man unterscheidet noch folgende Reaktionsräume:

- **1. Flammenbasis:** Diese ist verhältnismäßig kalt.
- **2. Schmelzraum:** etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe und von der inneren und äußeren Begrenzung des Flammenmantels gleich weit entfernt; hier herrscht die höchste Temperatur.
- **3. Unterer Oxidationsraum**



○ **Abb. 11.1** Schema der Flamme eines Bunsenbrenners

- **4. Oberer Oxidationsraum:** 3 und 4 (zwischen beiden Räumen ist Luftüberschuss vorhanden). Es herrschen oxidierende Bedingungen. Für kleinere Proben, wie Phosphorsalzperlen und dergleichen verwendet man am besten Raum 3.
- **5. Reduktionsräume:** 5 und 6, wobei 6 (oben) am heißesten ist und daher am stärksten reduzierend wirkt.

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 erneut nach Öffnen des Gashahns entzünden. Ein zurückgeschlagener Brenner riecht nach kurzer Zeit, er wird heiß und der Gummischlauch fängt an zu schmoren oder zu brennen. Soll daher eine Gasflamme unbeaufsichtigt brennen, so muss unbedingt durch Drosselung der Luftzufuhr ein Zurückschlagen verhindert werden.

Für hohe Temperaturen wird ein **Gebälsebrenner** 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.

Vor allem für präparative Arbeiten werden **Tiegel-, Röhren- oder Muffelöfen** eingesetzt. Sie haben gegenüber der Gasheizung den Vorteil, dass die Temperatur viel besser geregelt werden kann. Für Temperaturen bis 1000 °C verwendet man Widerstandsöfen mit Chromnickeldrahtwicklung. Darüber bis 1200 °C dienen Speziallegierungen, insbesondere Platinlegierungen, als Wicklungsdraht. Zur Messung und Regelung der Temperatur benutzt man Regler mit Thermoelementen. Bis 500 °C verwendet man Regler für Thermoelemente aus Eisen (Constantan), bis 1100 °C solche aus Nickel (Chrom/Nickel) und ab 1000 °C können Pt (Rh/Pt)-Thermoelemente benutzt werden. **Programmierbare Regler** bieten den Vorteil eines genau reproduzierbaren Temperaturprogramms. Sie werden

Bis	-20 °C	Eis-Kochsalz (3 : 1)
Bis	-30 °C	Eis-MgCl <sub>2</sub> (3 : 2)
Bis	-40 °C	Eis-CaCl <sub>2</sub> (2 : 3)
Bis	-78 °C	Aceton-Trockeneis (CO <sub>2</sub> )
Bis	-196 °C	Flüssiger Stickstoff

■ **Tab. 11.2** Auswahl der gebräuchlichsten Kältemischungen

daher immer häufiger eingesetzt. Beim Betrieb aller Öfen und Regler müssen die genauen Betriebsvorschriften für das jeweilige Gerät beachtet werden.

Zum **Kühlen** unter den Gefrierpunkt dienen Kältemischungen, eine Auswahl der gebräuchlichsten gibt ■ Tab. 11.2.

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. Die Reaktionsgefäße können dann in das Kältebad gehängt werden oder aber das Kältemittel wird durch ein Kühlmantelgefäß, in dem sich das Reaktionsgut befindet, gepumpt.

### 11.3.2 Trennung durch Kristallisation oder Niederschlagsbildung

Viele Stoffe werden durch Fällen oder Kristallisieren getrennt und gereinigt. Das **Fällen** wird in der Regel in der Hitze vorgenommen, weil dann der Niederschlag kompakter und daher leichter filtrierbar anfällt. Beim **Kristallisieren** benutzt man zur Darstellung bestimmter Präparate die Eigenschaft, dass sie meistens in der Hitze löslicher sind als in der Kälte. Man löst also einen Überschuss eines Stoffes in der Hitze auf und kühlt ab. Beim Abkühlen tritt Kristallisation ein. Eine weitere Möglichkeit ist, das Lösemittel langsam verdampfen zu lassen, wodurch die Lösung aufkonzentriert wird und dabei das Präparat auskristallisiert. Je langsamer abgekühlt wird, um so besser sind die Kristalle ausgebildet. Dies gilt sowohl für Lösungen als auch für Schmelzen.

Zur Reinigung von Substanzen ist häufig ein **Umkristallisieren** erforderlich. Hierzu wird eine heiß gesättigte Lösung des Rohproduktes in einem geeigneten Lösemittel hergestellt, aus der beim Abkühlen die Substanz in größerer Reinheit wieder auskristallisiert. Voraussetzung ist, dass die Verunreinigungen eine größere Löslichkeit als die zu reinigende Substanz besitzen und in der erkalteten Lösung (Mutterlauge) gelöst bleiben.

Der Niederschlag oder die Kristalle müssen von der Mutterlauge getrennt werden. Das kann durch Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren oder Absaugen geschehen. Beim **Dekantieren** lässt man den Niederschlag absitzen und gießt vorsichtig die klare Flüssigkeit ab. Dabei verbleibt aber meist recht viel Lösemittel, in dem natürlich noch ein Teil der Verunreinigungen vorhanden ist, in dem Bodenkörper. Man muss zur Reinigung erneut mit reinem Lösemittel versetzen, gut durchrühren, absitzen lassen und wieder abgießen. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis der Nachweis auf die Verunreinigung negativ verläuft.

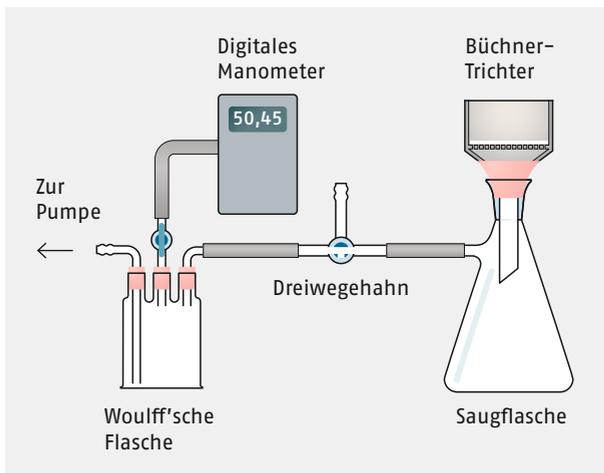
Während das Dekantieren allein meist kein gutes Trennverfahren von Niederschlag und Flüssigkeit darstellt, ist das **Zentrifugieren** bei kleineren Mengen, besonders beim qualitativen Arbeiten, wesentlich geeigneter. Durch die Zentrifugalkraft werden auch schlecht absitzende Niederschläge meist schnell an der Spitze des Zentrifugenglases so fest haftend

angesammelt, dass die klare Lösung leicht abgossen werden kann. Zur Reinigung wird der Niederschlag mit Wasser durchgerührt, wieder zentrifugiert und nach dem Abgießen der Flüssigkeit die Operation nochmals wiederholt. Zur Schonung der Zentrifuge müssen beide Zentrifugengläser gleiches Gewicht besitzen und sind daher stets gleich voll zu füllen. Bei Handzentrifugen dreht man mit gleichmäßiger Geschwindigkeit.

Zum **Filtrieren** wird in einen Glastrichter ein glattes Filter gelegt. Die Größe des Filters, das durch zweimaliges Falten eines runden Stücks Filterpapier hergestellt wird, richtet sich nach der Menge des Niederschlags (nicht nach der Flüssigkeitsmenge), wobei die Größe des Trichters so auszuwählen ist, dass etwa 1 cm des Randes frei bleibt. Man legt es zunächst trocken ein, befeuchtet mit destilliertem Wasser und drückt den Rand des Filters sorgfältig an den Trichter an, sodass zwischen Filter und Trichterwand keine Luftblasen hindurchgehen können. Für größere Flüssigkeitsmengen sind Faltenfilter vorzuziehen, die ein schnelleres Filtrieren ermöglichen.

Beim Filtrieren darf man das Filter nie ganz voll gießen, damit nichts über dessen Rand steigt. Hat man die gesamte Flüssigkeit abfiltriert, so wäscht man den Niederschlag gut aus, um ihn völlig von den noch in Lösung befindlichen Bestandteilen zu befreien. Am besten spritzt man aus einer Spritzflasche wenig destilliertes Wasser auf den Niederschlag, sodass er gerade mit Wasser bedeckt ist, lässt wieder abtropfen und wiederholt das so oft, bis die Prüfung auf Nebenprodukte negativ verläuft. Es ist dabei viel wirksamer, mit wenig Wasser öfter auszuwaschen und gut abtropfen zu lassen, als mit viel Wasser weniger oft auszuwaschen und schlecht abtropfen zu lassen. Für die Filtration heißer Lösungen, die sich möglichst wenig abkühlen sollen, gibt es **Heißwassertrichter**. Der Trichter wird dabei von außen mit heißem Wasser beheizt.

Zur Trennung von Flüssigkeiten und festen Stoffen ist bei präparativen Arbeiten das **Absaugen** besonders geeignet, indem man unter dem Filter einen Unterdruck herstellt. Die dafür verwendete Apparatur zeigt  Abb. 11.2. Sie besteht aus der Pumpe, der **Woulff'schen Flasche**, die mit einem Dreiwegehahn zum Einlassen von Luft versehen ist, dem Manometer sowie der eigentlichen Filtriereinrichtung. Als Trichter kann man für viele Zwecke den **Büchner-Trichter** (Nutsche) verwenden, auf dessen Siebplatte ein glattes, dicht anliegendes Filter aufgelegt wird. Besser sind Glasfilter, die eine poröse Platte aus gesintertem Glas



 **Abb. 11.2** Absaugvorrichtung mit Manometer

enthalten. Je nach Verwendungszweck gibt es Glasfilter der verschiedensten Form, Größe und Porenweite. Vor dem Einlassen von Luft in die evakuierte Apparatur ist der Hahn am Manometer stets zu schließen.

Das Waschwasser enthält stets noch kleine Anteile der in Lösung verbliebenen Verbindungen. Will man diese quantitativ weiterverarbeiten, so muss man Filtrat und Waschwasser vereinigen. Bei der qualitativen Analyse ist das aber nicht nötig, denn im Allgemeinen verbleiben beim Filtrieren nur wenige Procente der gelösten Stoffe im Niederschlag, während sich der Hauptteil, der zum weiteren Nachweis völlig ausreicht, im Filtrat befindet. Um daher das Flüssigkeitsvolumen nicht allzusehr anwachsen zu lassen und ein dadurch notwendig gewordenes Eindampfen zu vermeiden, wird beim qualitativen Arbeiten das Waschwasser verworfen.

Der Niederschlag ist meistens weiter zu verarbeiten. Ist er schnell und leicht in irgendeiner Flüssigkeit löslich, so lässt man das Lösemittel (möglichst warm) auf das Filter auftropfen und fängt es in einem geeigneten Gefäß auf. Oder man stößt ein Loch durch die Spitze des Papierfilters und spült mit dem Lösemittel den Niederschlag heraus. Weiterhin kann man auch das Filter nebst Niederschlag aus dem Trichter entfernen, es öffnen und den Niederschlag in eine Porzellanschale überführen, wobei das Filter oben liegen muss. Man trocknet durch Auflegen von frischem Filterpapier und zieht das Filter ab.

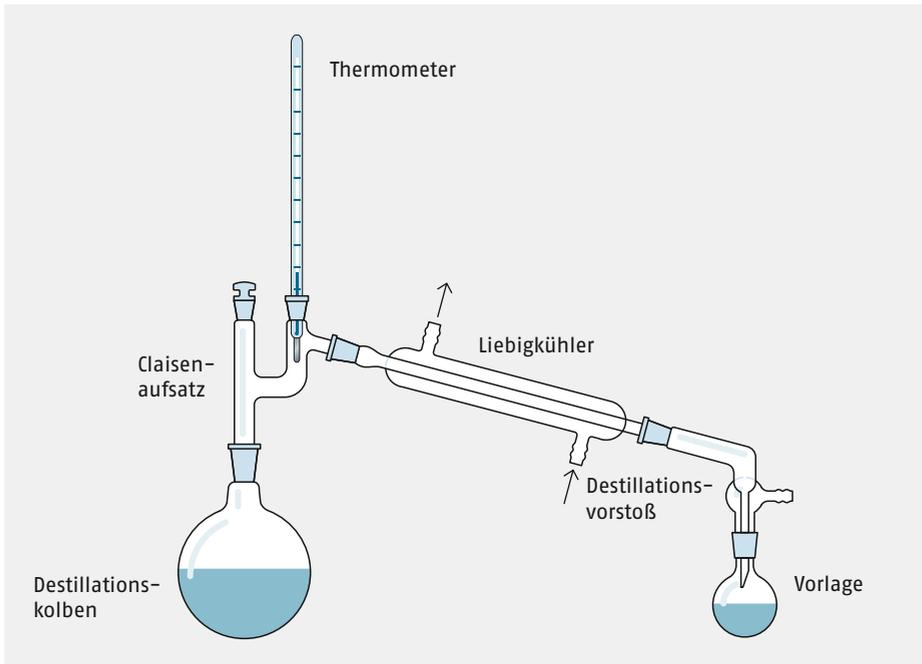
### 11.3.3 Destillieren, Sublimieren, Extrahieren und Eindampfen

Bei der **Destillation** wird die flüssige Substanz durch Verdampfen von Begleitstoffen abgetrennt und wieder kondensiert. Die einfachste Form eines Destillationsapparates ist in  Abb. 11.3 wiedergegeben. Entstehen bei der Destillation giftige Dämpfe, so wird der Saugstutzen der Vorlage über ein Glasrohr direkt mit dem Abzugskamin verbunden. Zum stoßfreien Sieden werden in den Destillationskolben einige Siedesteinchen gegeben.

Zur Destillation hoch siedender oder leicht zersetzlicher Stoffe benutzt man die **Vakuumdestillation**, wobei die Vakuumpumpe am Destillationsvorstoß angeschlossen wird ( Abb. 12.13). Für die Vakuumdestillation dürfen nur einwandfreie Rundkolben oder dickwandige Gefäße (als Vorlage) verwendet werden, niemals **Erlenmeyerkolben**! Die dazu notwendige Siedekapillare stellt man sich aus einem Glasrohr durch Ausziehen in der Gebläseflamme selbst her. Sie darf nicht zu dünnwandig sein (Gefahr des Abbrechens) und muss andererseits fein genug sein; beim kräftigen Hineinblasen sollten unter Wasser die Luftblasen einzeln und langsam herausperlen. Mangelhaftes Vakuum kann durch eine zu grobe Siedekapillare oder – häufiger – durch Undichtigkeiten an den Verbindungsstellen oder Schliffstopfen bedingt sein. Wurde ein Manometer benutzt, so ist nach beendeter Vakuumdestillation vor dem Einlassen der Luft in die evakuierte Apparatur der Hahn des Manometers stets zu schließen(!). Man versäume nie, bei Vakuumdestillationen eine splittersichere Schutzbrille zu tragen!

Die Trennung von zwei oder mehr flüchtigen Stoffen erfolgt im Allgemeinen durch **fraktionierte Destillation**. Ihre Durchführung ist auf  S. 336 am Beispiel  $\text{SOCl}_2/\text{POCl}_3$  näher beschrieben.

Stoffe, die in Wasser zwar schwer löslich sind, aber einen relativ hohen Dampfdruck besitzen (z. B. Iod), können durch eine **Wasserdampfdestillation** abgetrennt bzw. gereinigt werden. Dazu wird in die heiße wässrige Suspension Wasserdampf eingeleitet, der die flüchtige Substanz ihrem Dampfdruck gemäß mitnimmt und sie beim Kondensieren wieder abscheidet. Die wässrige Suspension siedet, wenn die Summe der Dampfdrücke dem Atmosphärendruck gleich geworden ist.



◉ **Abb. 11.3** Einfache Destillationsapparatur mit Claisen-aufsatz und Thermometer, dessen Quecksilberreservoir sich unterhalb des Ansatzrohres befinden muss

Die **Sublimation**, bei der ein Feststoff direkt in die Gasphase übergeht, dient zur Reinigung von leicht flüchtigen Feststoffen. Das fein zerkleinerte Rohprodukt wird in eine Sublimationsapparatur (◉ Abb. 11.4) eingefüllt und ein Kühlfinger zur Abscheidung des Sublimats eingesetzt. Nachdem das Gefäß vorsichtig evakuiert wurde, erhitzt man das Rohprodukt in einem Heizbad. Darauf bildet sich am Kühlfinger ein Belag der Reinsubstanz aus.

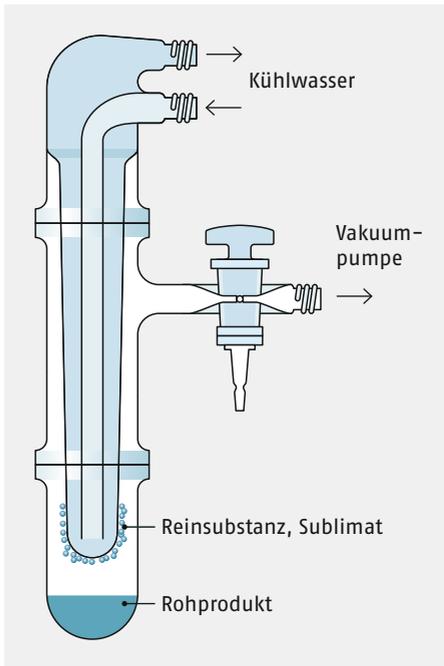
Bei der **Extraktion** macht man sich die unterschiedliche Löslichkeit der zu extrahierenden Substanz in zwei verschiedenen, miteinander nicht mischbaren Lösemitteln zunutze.

Bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht oder begrenzt mischbaren Phasen stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch das Nernst'sche Verteilungsgesetz beschrieben wird. Danach ist der Quotient der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes bei gegebener Temperatur konstant,

$$\frac{c(A)_{\text{Phase 1}}}{c(A)_{\text{Phase 2}}} = K = \alpha$$

$\alpha$  wird Verteilungskoeffizient genannt. Das Gesetz ist jedoch nur dann erfüllt, wenn der Stoff in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand besitzt. Die praktische Bedeutung des Ausschüttelns möge ein Zahlenbeispiel näher erläutern:

1 Mol des Stoffes A verteilt sich zwischen 1 Liter einer leichteren Oberphase und 1 Liter einer schwereren Unterphase im Verhältnis 9 : 1 ( $\alpha = 9$ ). Demnach sind im Gleichgewicht in der Oberphase 0,9 mol/L, in der Unterphase 0,1 mol/L enthalten. Verdoppelt man das



○ Abb. 11.4 Sublimationsapparatur

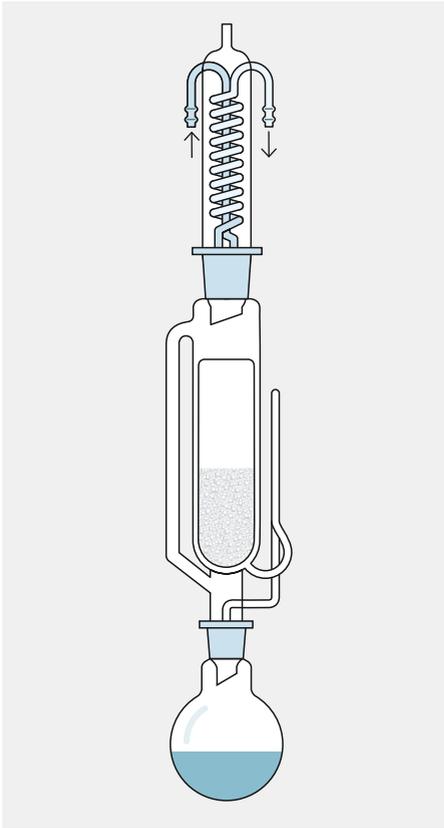
Volumen der Oberphase auf 2 Liter, so muss das Verhältnis der Konzentrationen erhalten bleiben. Es gilt demnach:

$$\left(0,45 + \frac{x}{2}\right) : (0,1 - x) = 9 : 1 \quad x = 0,0474$$

In der Unterphase befinden sich jetzt 0,0526 mol/L, in der Oberphase 0,4737 mol/L. Günstiger ist es, das Volumen der Oberphase nicht zu verdoppeln, sondern nach Abtrennung erneut mit dem gleichen Volumen von einem Liter zu schütteln. Wurden beim ersten Ausschüttelprozess 0,9 mol aus der Unterphase entfernt, so werden beim zweiten 0,09 mol in die Oberphase überführt. Am Ende hat man bei gleicher Volumenmenge der Oberphase die Konzentration in der Unterphase auf 0,01 mol/L im Vergleich zu 0,0526 mol/L reduziert.

Bei der Stoffverteilung zwischen zwei Phasen ergeben mehrere Einzelarbeitsgänge mit kleinen Volumina ein besseres Ergebnis als einmaliges Ausschütteln mit einem großen Volumen. Zur praktischen Ausführung wird die zu extrahierende Lösung mit dem Extraktionsmittel im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nach der Entmischung beider Phasen werden diese getrennt abgelassen.

Für die **Extraktion** einer Substanz aus einem Gemisch von **Festsubstanzen** wird häufig die Extraktionsapparatur nach *Soxhlet* verwendet (○ Abb. 11.5). Das Extraktionsmittel (Lösemittel) befindet sich in einem Rundkolben. Beim Erhitzen verdampft es, steigt in dem Seitenrohr nach oben und kondensiert im Rückflusskühler. Danach tropft das kondensierte, warme Lösemittel in die Extraktionshülse, in der sich das zu extrahierende Gemisch befindet. Der Extrakt steigt bis zur maximalen Höhe des Heberohrs, durch das er dann in den Rundkolben wieder zurückfließt. Das Lösemittel verdampft erneut. Der Soxhlet-Apparat ermöglicht eine kontinuierliche und sehr ergiebige Extraktion, die sich über Stunden erstrecken kann.



○ **Abb. 11.5** Soxhlet-Extraktor mit Umlaufdestillationsapparat

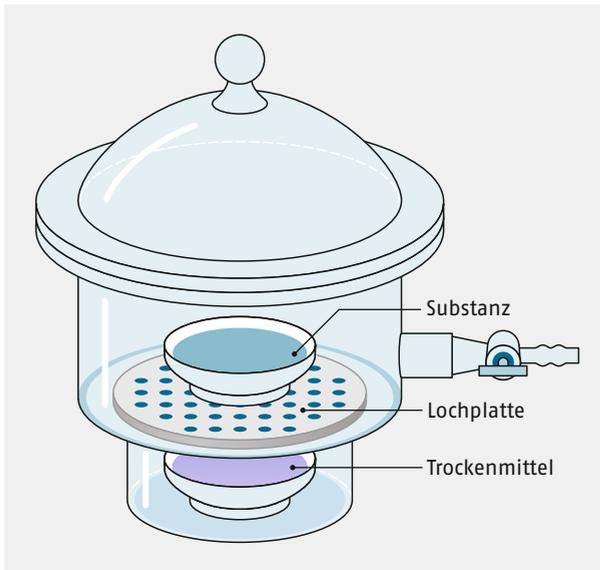
Das **Eindampfen** von Flüssigkeiten wird in flachen Schalen mit großer Oberfläche ausgeführt. In diesen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit größer als bei hohen Bechergläsern. Besondere Vorsicht beim Eindampfen ist geboten, wenn sich ein fester Körper ausscheidet. Dabei tritt leicht starkes Spritzen ein. Man muss in solchen Fällen umrühren und nicht zu heftig erhitzen. Soll die gesamte Flüssigkeit entfernt, also bis zur Trockne eingedampft werden, so ist besonders am Schluss mit fächernder Flamme zu arbeiten. Besser erhitzt man dann auf dem Wasserbad, um Verspritzen und Zersetzen des Rückstandes durch Überhitzung zu vermeiden.

Kleine Flüssigkeitsmengen lassen sich, was für qualitatives Arbeiten wertvoll ist, schnell im Reagenzglas eindampfen, wenn man durch starkes Schütteln oder Auf- und Abbewegen das ganze Reagenzglas gleichmäßig erhitzt. In anderen Glasgefäßen darf nicht auf offener Flamme zur Trockne eingedampft werden, da diese infolge ungleichmäßiger Erhitzung zerspringen.

## 11.4 Arbeiten unter Schutzgas

### 11.4.1 Trocknen von Festsubstanzen

Feste Substanzen können durch Abpressen auf Filterpapier oder auf Tonplatten getrocknet werden. Naturgemäß ist der Trocknungsgrad bei diesem Verfahren nicht groß. Die letzten



○ Abb. 11.6 Exsikkator

Feuchtigkeitsreste lassen sich durch Erhitzen im Trockenschrank oder durch Aufbewahren der Substanz in einem evakuierten Exsikkator (○ Abb. 11.6) über einem geeigneten Trocknungsmittel oder in einer Trockenpistole entfernen. In der Reihenfolge zunehmender Wirksamkeit sind die gebräuchlichsten Trockenmittel:



Viele dieser Trocknungsmittel können später durch Wärmeeinwirkung regeneriert werden, das Wasser wird wieder abgegeben und das Trocknungsmittel ist erneut verwendbar. Blaugel nennt man ein Silicagel, das  $\text{CoCl}_2$  als Indikator enthält, der den Grad der Wasseraufnahme anzeigt.  $\text{CoCl}_2$  ist in trockenem Zustand blau und ändert seine Farbe durch Wasseraufnahme unter Bildung des Komplexes  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  nach rosa. Seit Cobaltverbindungen als krebserregend gelten, sind beim Umgang mit nicht verpacktem Blaugel Sicherheitsmaßnahmen zu beachten. Es empfiehlt sich daher, Blaugel durch andere Kieselgel-Trocknungsmittel mit unbedenklichen Indikatoren zu ersetzen.

Die Industrie bietet seit einiger Zeit cobaltfreie Trockenmittel auf der Basis von Kieselgel an. So enthalten zum Beispiel die KC-Trockenperlen Orange der Firma Süd-Chemie einen organischen Farbindikator. Mit der Aufnahme von 6 Massenprozent Wasser entfärben sich die Perlen von orange nach farblos. Auch nach diesem recht früh einsetzenden Farbwechsel wird noch Wasser adsorbiert. Das Trockenmittel Sorbsil® Chamäleon® der Firma Oker-Chemie enthält Ammoniumeisen(III)-sulfat als Indikator. Das Granulat ist in trockenem Zustand intensiv orange und ändert die Farbe nach Aufnahme von etwa 19 Massenprozent Wasser in blassweiß. Zur Regeneration wird etwa 1 h lang auf höchstens  $140^\circ\text{C}$  erhitzt.

Für  $\text{NH}_3$  abgebende Substanzen kommen Natronkalk ( $\text{NaOH} + \text{CaO}$ ) und  $\text{NaOH}$  in Frage. In Trockentürmen eignet sich auch  $\text{NaNH}_2$ , das  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  bindet.

### 11.4.2 Trocknen bzw. Absolutieren von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten lassen sich von geringen Wassermengen durch Aufbewahren über  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ , wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Molekularsieb oder  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  weitgehend befreien. Man unterscheidet zwischen statischer und dynamischer Trocknung. Bei der **statischen Trocknung** wird dem zu trocknenden Stoff das Trocknungsmittel zugesetzt und wieder entfernt, bei der **dynamischen Trocknung** durchfließt die Flüssigkeit das Trocknungsmittel. Durch Wärmeeinwirkung kann das gebundene Wasser ausgetrieben und so das Trocknungsmittel regeneriert werden.

Spuren von Wasser in einer Flüssigkeit können durch Einpressen von Natrium in Form von Na-Draht und anschließende Destillation entfernt werden, sofern die Flüssigkeit selbst nicht mit Natrium reagiert (vgl. z. B. absol. Ether ►S. 352). Natrium reagiert mit Wasserresten irreversibel zu Natriumhydroxid und gasförmig entweichendem Wasserstoff. **Chlorierte organische Lösemittel**, z. B. **Dichlormethan**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **Chloroform**,  $\text{CHCl}_3$ , oder **Tetrachorkohlenstoff**,  $\text{CCl}_4$ , dürfen keinesfalls mit metallischem Natrium zusammengebracht werden (Explosionsgefahr).

▣ **Tab. 11.3** Methoden zur Trocknung mit den am häufigsten verwendeten Lösungsmitteln

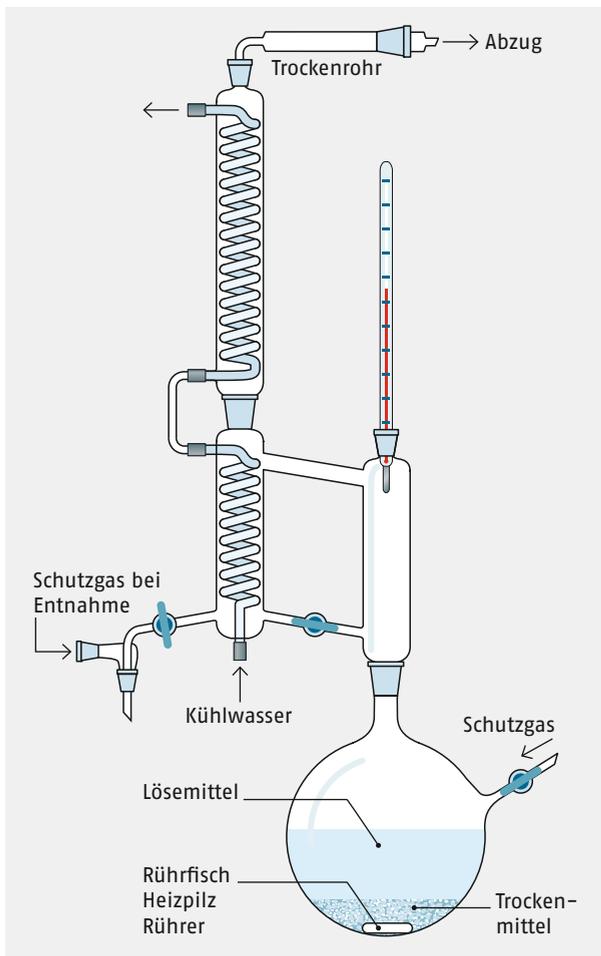
Lösemittel	Vortrocknen	Absolutieren	Bemerkungen
Aceton	$\text{K}_2\text{CO}_3$	Molekularsieb 0,3 nm	
Acetonitril	$\text{CaCl}_2$	Natriumhydrid-Dispersion 1 g/L, 10 min Rückfluss	
Ether	$\text{CaCl}_2$	Destillation über Natrium	Benzophenon (blau)
THF	$\text{CaCl}_2$ , $\text{FeSO}_4$	Destillation über Natrium	Benzophenon (violett)
Petrolether	$\text{CaCl}_2$	Natrium	
Benzol	$\text{CaCl}_2$	Natrium	
1,4-Dioxan	$\text{CaCl}_2$ , $\text{CaH}_2$	Molekularsieb 0,4 nm	
Toluol	$\text{CaCl}_2$	Molekularsieb 0,4 nm	
Methanol	$\text{CaO}$ Rühren	Magnesiumspäne 5 g/L	$\text{I}_2$ Zusatz heftige Reaktion 3 h Rückflussskochen
Ethanol	$\text{CaO}$ Rühren	Magnesiumspäne 5 g/L	$\text{I}_2$ Zusatz heftige Reaktion 3 h Rückflussskochen
Halogenierte KW	$\text{CaCl}_2$	Destillation über $\text{P}_2\text{O}_5$	
Pyridin	20 g/L festes KOH	Molekularsieb 0,3 nm	
Aceton	$\text{CaCl}_2$ 6 h max.	Molekularsieb 0,3 nm	
Essigsäure	$\text{CaSO}_4$		

Statt „Trocknen“ spricht man häufig auch vom Absolutieren der Lösemittel. Darunter wird meistens das Entfernen von Wasser verstanden. Zusätzlich werden so getrocknete Lösemittel nach Bedarf unter Inertgas (Ar, N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>) destilliert.

Kriterien für die Auswahl eines Lösemittels sind z. B. der Siedepunkt und die Polarität. Lösemittel lassen sich in drei größere Gruppen einteilen:

- Polare Lösemittel (Methanol, Ethanol, Dichlormethan, Chloroform)
- Unpolare Lösemittel (Diethylether, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff)
- Koordinierende Lösemittel (Acetonitril, Tetrahydrofuran, Pyridin)

Im Handel können diese gängigen Lösemittel in hoher Reinheit bezogen werden. Sie sind dann entsprechend teuer. Lösemittel hoher Reinheit lassen sich durch Trocknung und Destillation unter Schutzgas aber auch leicht selbst herstellen. Hierzu benutzt man eine Lösemittel-Umlaufapparatur (○ Abb. 11.7). Am besten entfernt man zunächst mit einem geeigneten Trockenmittel (□ Tab. 11.3) Reste von Wasser. Dazu lässt man in einem 1-L-Rundhalskolben mit Schutzgashahn zunächst 750 ml Lösemittel über einem geeigneten



○ **Abb. 11.7** Umlaufdestillationsanlage. **Niemals in einer völlig geschlossenen Apparatur destillieren.**

Trockenmittel über Nacht stehen, kocht etwa 1 h unter Rückfluss und destilliert darauf unter einem Schutzgasstrom das Lösemittel ab.

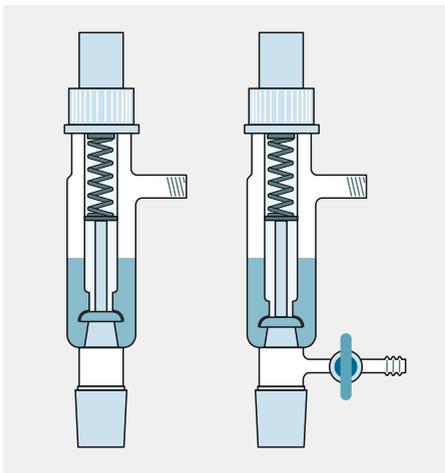
Neuerdings sind Lösemittelreinigungsanlagen (SPS = solvent purifying system) in vielen Labors im Einsatz. Hier werden aus Vorratsbehältern hochreine Lösemittel mit Inertgas durch Reinigungscolonnen, die z. B. mit Molekularsieb befüllt sind, gepresst und können dann entnommen werden.

### 11.4.3 Gasreinigungsanlage

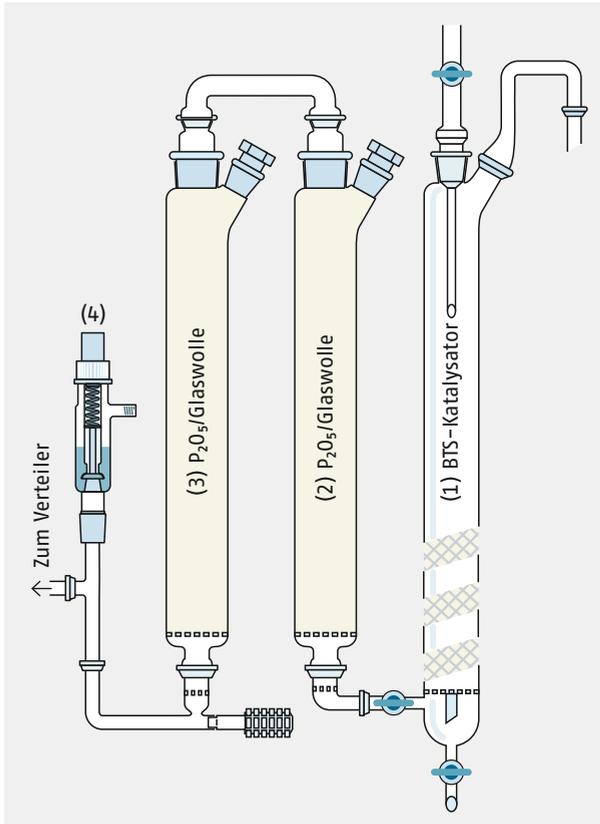
Um Gase zu trocknen, lässt man sie in der Regel durch 50–70 cm lange Säulen mit 3–4 cm Durchmesser strömen, die mit einem Trocknungsmittel bzw. einem Sauerstoffabsorber befüllt sind. Lange Rohr- und Schlauchleitungen zwischen einer Gasreinigung und der Apparatur erhöhen das Risiko der Undichtigkeit und so der erneuten Verunreinigung der gereinigten Gase. Deshalb sollte die Gasreinigung unmittelbar vor der Versuchapparatur aufgebaut werden. Beim Anschluss an den Verteilerrechen einer Hochvakuumapparatur (s. u.) muss die Gasreinigung mit einem kombinierten Überdruck-/Rückschlagventil nach *Stutz* (◉ Abb. 11.8) mit federbelastetem Kugelschliffverschluss ausgerüstet werden. Die Dichtheit des Verschlusses wird mit einer hochviskosen, entgasten Sperrflüssigkeit gewährleistet. Bei anliegendem Vakuum verschließt das Ventil die gesamte Anlage gegenüber der Umgebung und bläst bei zu hohem Gasdruck ab.

Quecksilberventile sollten nur noch in Ausnahmefällen verwendet werden. Solche sind mit einem 90 cm langen Steigrohr ausgerüstet, das bei voll anliegendem Vakuum eine etwa 76 cm hohe Quecksilbersäule aufnimmt. Bei Überdruck reagiert das Ventil wie ein Blaszähler. Das Gas blubbert dann ab einem Überdruck von z. B. 10 mm Quecksilbersäule durch das flüssige Quecksilber.

◉ Abb. 11.9 zeigt die Säulenordnung für eine Gasreinigungsanlage. Zunächst lässt man das Gas, um es sauerstofffrei zu bekommen, durch eine Säule mit BTS-Katalysator (Cu-Katalysator, Merck Millipore) oder Oxysorb (Chromsalze in Kieselgel, Spectromol) strömen. Die Säule mit dem BTS-Katalysator muss zusätzlich beheizt werden und besitzt unten einen Hahn, durch den das bei der Regenerierung entstehende Wasser ablaufen kann (das durch  $O_2$  gebildete CuO wird mit  $H_2$  zu Cu und  $H_2O$  umgesetzt). Als



◉ **Abb. 11.8** Überdruck-/Rückschlagventil nach *Stutz*



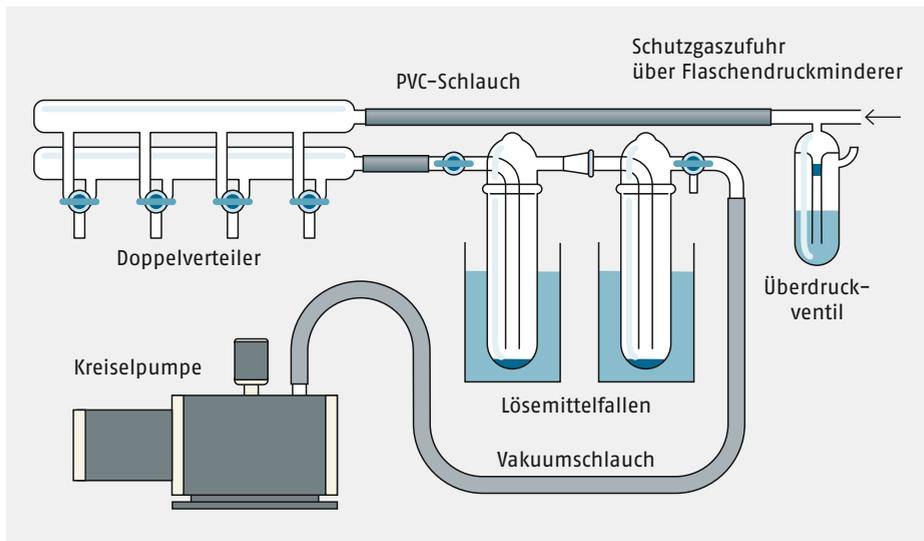
○ **Abb. 11.9** Gasreinigungsanlage; Säule 1 mit Heizband: BTS-Katalysator. Säulen 2 und 3: Sicapent oder  $P_2O_5$  / Glaswolle; 4 Überdruck-/Rückschlagventil

Trocknungsmittel wird, wo möglich,  $P_2O_5$  verwendet. Um ein Verklumpen des  $P_2O_5$  zu verhindern, sollte die Säulenfüllung durch Glaswolle aufgelockert werden oder  $P_2O_5$  auf einem anorganischen Trägermaterial z. B. Sicapent verwendet werden.

#### 11.4.4 Hochvakuumapparatur

Eine Reihe von Substanzen, darunter auch metallorganische Komplexe in niederen Oxidationsstufen, sind oftmals extrem luftempfindlich. Durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit entstehen dann unerwünschte Oxokomplexe oder Oxide. Die Exposition an der Luft vermeidet man, indem man unter einer Inertgasatmosphäre arbeitet, dies geschieht im Wesentlichen durch das Evakuieren des Glasgefäßes und anschließendes Spülen mit Inertgas ( $N_2$ , Ar,  $CO_2$  usw.). Um diese Arbeiten auszuführen, benutzt man eine Hochvakuumapparatur. Eine solche ist in ○ Abb. 11.10 gezeigt. Sie besteht im Prinzip aus dem Verteilerrechen, zwei Kühlfallen und einer Vakuumpumpe. Am Inertgaseinlass wird meistens eine Gasreinigungsanlage (s. o.) angeschlossen.

Die Anschlüsse können über Dreiwegehähne entweder Vakuum oder nach dem Drehen des Hahns um  $180^\circ$  einen Schutzgasstrom liefern. Die Hähne selbst sind entweder aus Glas und müssen dann mit Hochvakuumfett geschmiert werden oder aus Teflon mit fettfreien Teflonringdichtungen (PTFE-Spindelventile). Die Glaswände der Hochvakuumapparatur sollten dickwandig genug sein, um Vakuum oder Überdruck im Bereich zwischen  $10^{-4}$  bis



• Abb. 11.10 Hochvakuumapparatur

900 Torr ( $10^{-5}$ –120 kPa) auszuhalten. Mit einem Lecksuchgerät können über eine Funkenentladung undichte Stellen ausfindig gemacht werden. Je größer die Querschnitte der Hähne sind, desto besser ist das Vakuum. Es empfiehlt sich, an einem solchen Verteilerrechen ein Vakuummessgerät anzubringen z. B. ein Pirani-Vakuummeter, mit dem man das Vakuum ständig kontrollieren kann. Damit das Messgerät nicht beschädigt oder verdreckt wird, sollte es über einen Hahn vom Rest der Apparatur getrennt werden können.

### Kühlfallen

Die Kühlfallen werden zwischen die Pumpe und den Verteilerrechen eingebaut und von diesem durch Hähne getrennt. In den Kühlfallen sollen flüchtige Substanzen, insbesondere Lösemittel ausgefroren werden, damit die Qualität des Pumpenöls nicht herabgesetzt und die Pumpe nicht beschädigt wird. Gekühlt wird die Kühlfalle in der Regel mit flüssigem Stickstoff in Dewar-Gefäßen. Die Kühlfallen sollten so angebracht werden, dass sie leicht entfernt und geleert werden können.

### Pumpen

Normalerweise wird eine Drehschieberpumpe benötigt, deren Abgase in einen Abzug geleitet werden. Man erreicht damit ein Vakuum von  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr (1,33–0,133 Pa). Ein besseres Vakuum erhält man durch Öldiffusionspumpen, die bis zu  $10^{-4}$  Torr liefern.

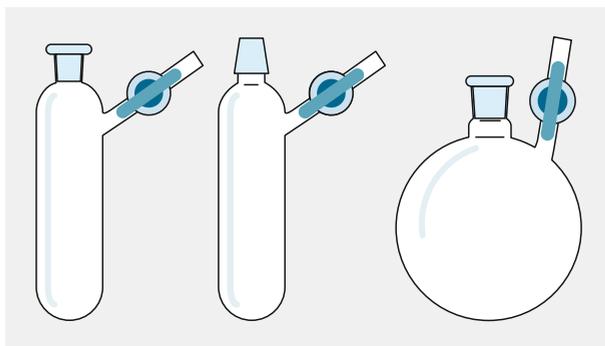
### Gaszuleitung

Das Schutzgas, das meistens verwendet wird, besitzt hohe Reinheit (mindestens 5.0 (99,999%) und besser) und wird normalerweise einem Stahlzylinder entnommen. Gase mit geringerem Reinheitsgrad werden zunächst in einer Gasreinigungsanlage getrocknet und von Sauerstoff befreit. Das Inertgas liegt mit einem leichten Überdruck (0,1 bar = 10 kPa) an der Verteilerstation an. Sind alle Hähne geschlossen, entweicht es über die Überdruckventile (s. o.).

## 11.4.5 Schlenktechniken

### Vorbereiten der Gefäße

Eine gängige Methode Lösemittelchemie unter Schutzgas zu betreiben bietet die Schlenktechnik (*Wilhelm Schlenk*, 1879–1943). Dafür ist jedes Gefäß mit einem Hahn versehen, an den eine Schutzgasleitung angeschlossen werden kann. Während des Befüllens oder Entnehmens der darin aufbewahrten Substanzen strömt dann ein gleichmäßiger Schutzgasstrom durch das Schlenkgefäß (◉ Abb. 11.11).



◉ **Abb. 11.11** Schlenkgefäße zum Arbeiten unter Schutzgas

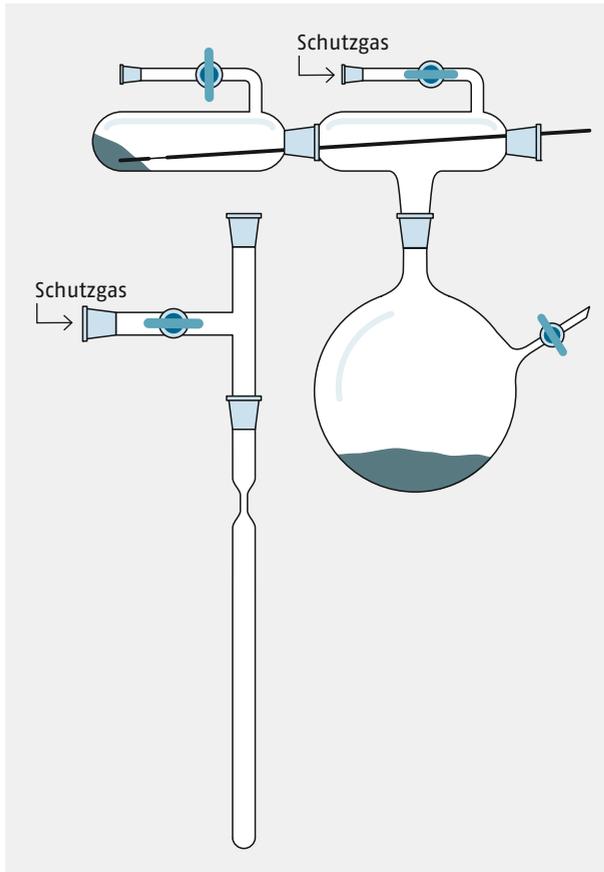
Zur Vorbereitung eines Gefäßes, das mit einer luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz befüllt werden soll, wird dieses evakuiert. Um fest anhaftende Verunreinigungen von der Gefäßwand zu entfernen, kann das Schlenkrohr oder das Reaktionsgefäß zusätzlich mit einem Heißluftföhn oder einem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt werden. Danach wird das Gefäß mit Schutzgas belüftet und evtl. der ganze Vorgang wiederholt. Daraufhin kann das Schlenkrohr zum Aufbewahren einer Substanz verwendet werden. Schliffverbindungen an einer solchen Apparatur müssen mit Schliffklemmen, Keck-Clips, Gummibändern oder Stahlfedern gesichert werden. Wo möglich können auch Schraubverschlüsse verwendet werden.

### Abfüllen einer luftempfindlichen Festsubstanz

Zum Befüllen eines Reaktionsgefäßes mit einer Festsubstanz wird ein Abfülltrichter benutzt. Mit dessen Hilfe und einem langen Spatel wird die Substanz unter Stickstoff in ein Reaktionsgefäß gebracht. Dazu wird zunächst das Reaktionsgefäß mitsamt dem Abfülltrichter (◉ Abb. 11.12) mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült, bevor das Schlenkrohr mit der anzufüllenden luftempfindlichen Substanz angeschlossen wird. Während des gesamten Abfüllvorgangs strömt durch den Kolben sowie durchs Schlenkrohr ein stetiger Inertgasstrom. Nach dem Abfüllen der Festsubstanz kann der Kolben an eine Umlaufdestillationsapparatur gehängt werden und so mit einem Lösemittel beaufschlagt werden. Es sollte darauf geachtet werden, dass Schutzgas nur an einer Stelle entweichen kann.

### Abmelzen einer Ampulle unter Vakuum

Oftmals führt man Reaktionen in Ampullen durch. Die Ampullen können aus den verschiedensten Materialien sein. Glasampullen bzw. Quarzampullen sind dabei relativ einfach zu handhaben, sollten aber von einem Glasbläser hergestellt werden. Auswahlkriterien für das Ampullenmaterial sind die Temperatur und der Druck, denen die Ampulle ausgesetzt wird. Glasampullen sind dabei nur bis 500 °C belastbar, solche aus Quarz bis



○ **Abb. 11.12** Abfüll-  
apparat für luft- und  
feuchtigkeitsempfindliche  
Substanzen

1100 °C. Die Glaswandung sollte entsprechend dick sein, um einen geringen Überdruck auszuhalten. Da es trotzdem immer wieder vorkommt, dass eine Ampulle platzt, bedingt durch Überdruck oder Spannungen im Glas, sollten Ampullen nur in einem zusätzlichen Schutzrohr aus Eisen mit kleinen Öffnungen an beiden Kappenseiten verwendet werden. Jede Ampulle sollte eine Abschmelzstelle vorweisen. In ihr ist der Ampullenradius verjüngt, sodass beim Abschmelzen der Verschluss der Ampulle leichter gelingt. Das Verschließen der Ampulle an der Abschmelzstelle wird durch ein Vakuum stark verbessert, da dadurch die Glasschmelze geringfügig nach innen gezogen wird.

Vor dem Abschmelzen von Reaktionsansätzen, die Flüssigkeiten enthalten, sind diese mittels einer Kühlfalle auszufrieren. Direkt nach dem Entfernen der Kühlfalle sollte unter Vakuum abgeschmolzen werden. Dazu zieht man, zumindest an der Hand, die die kalte Ampulle später hält, einen Kälte isolierenden Schutzhandschuh an. Zum Abschmelzen der Ampulle benutzt man für normales Laborglas einen Gebläsebrenner (Luft, Gas) oder für Quarzglas einen Knallgasgebläsebrenner (Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1).

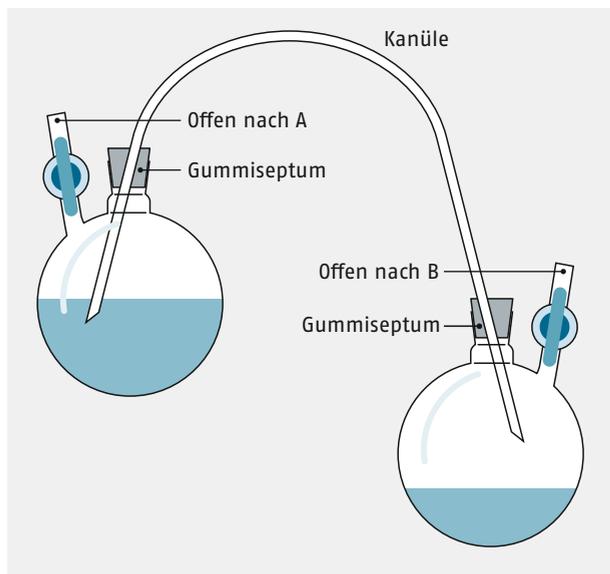
Für andere Zwecke, insbesondere bei höheren Temperaturen, bieten sich wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit als Ampullenmaterialien die Edelmetalle Gold (bis 1000 °C) und Platin bis (1600 °C) an. Für noch höhere Temperaturen können Tantalampullen verwendet werden, jedoch nur unter Argon als Schutzgas, da Tantal bei hohen Temperaturen

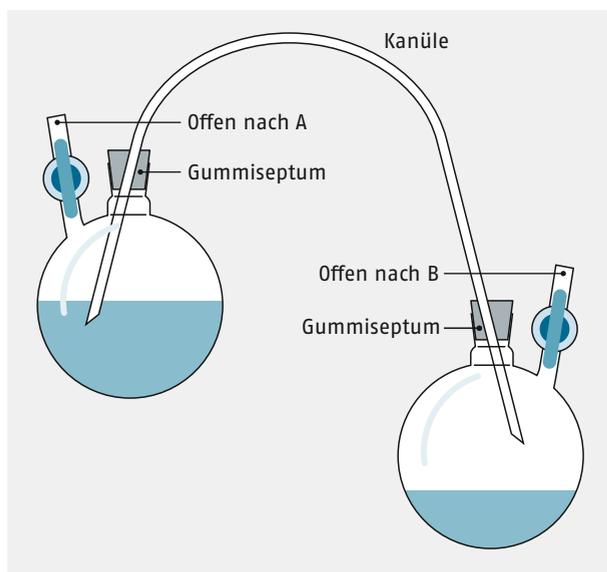
nicht nur mit dem Sauerstoff sondern auch mit dem Stickstoff der Luft reagiert. Für das Abschmelzen solcher Ampullen sind spezielle Schutzgasschweißanlagen nötig.

### Umfüllen von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten lassen sich am leichtesten mit einer FORTUNA®-Messpipette mit Saugkolben (1–100 mL) umfüllen. Dazu wird die Pipette zunächst dreimal mit Schutzgas gespült. Dieses wird aus dem Entnahmegefäß gesaugt und außerhalb des Gefäßes ausgestoßen. Nach dreimaliger Durchführung ist die Pipette einsatzbereit. Danach wird die Flüssigkeit mit der Pipette aufgenommen und in ein Reaktionsgefäß, einen Tropftrichter oder auf eine Schutzgasfritte (s. u.) gefüllt, um z. B. ein Reaktionsprodukt zu waschen. Arbeitet man mit kleineren Mengen lassen sich auch Spritzen verwenden.

### Transfer über Kanülen

Der Transfer von Lösemitteln vom Vorratsgefäß in einen Reaktionskolben lässt sich auch auf einfache Weise mit einer Kanüle durchführen. In  Abb. 11.13 ist der Aufbau für eine solchen Transfer abgebildet. Dazu sind beide Gefäße mit einem Gummi-Septum versehen. Für Vorratsflaschen mit trockenen Lösemitteln liefern manche Hersteller passende Septum-Deckel (SeccoSept®-Merck). Reaktionskolben werden am einfachsten mit Push-On-Kappen versehen. Kleinere Ansätze werden in Glasgefäßen, in Bördel-, Gewinde- oder Schnappringfläschchen mit Septum und entsprechendem Verschluss durchgeführt. Ein Septum ist in diesem Zusammenhang eine sich wieder selbstständig verschließende Abdichtung. Um diese Funktion nicht zu zerstören, sollten für das Durchstechen eines Septums nur einwandfreie, spitze Nadeln verwendet werden. Die Spritzenkanülen können dann direkt mit einem Schlauch der Inertgasversorgung verbunden werden. Beim Aufsetzen eines Septums muss man beachten, dass sich im Hohlraum des Septums noch Luft befinden kann. Zum Entfernen der Luft, wird das Septum, nachdem es aufgesteckt wurde, wieder an einer Seite herausgezogen, um die Luft herauszuspülen. Dies wird drei Mal

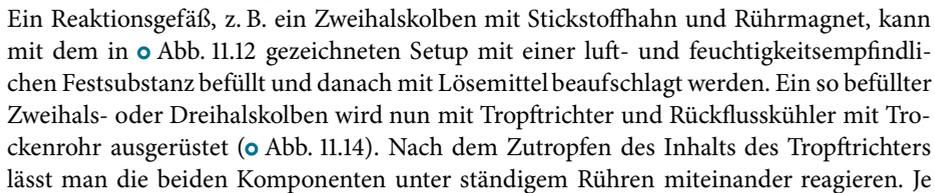


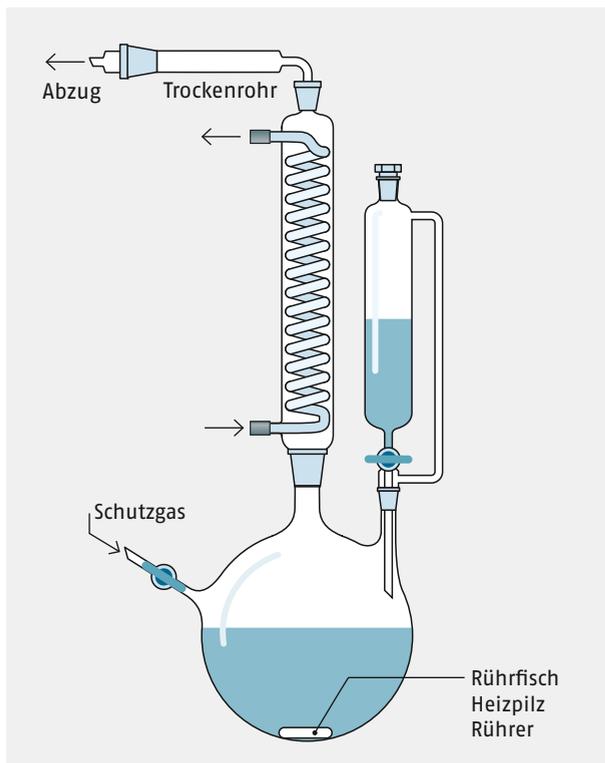
 **Abb. 11.13** Transfer von Lösemitteln über Kanülen

gemacht und anschließend das Septum umgestülpt. Nach dreimaligem Spülen einer Spritze wird das Lösemittel aufgezogen. Eine eventuell auftretende Inertgasblase wird aus der Spritze herausgedrückt. Das aufgezogene Lösemittel kann nun in ein ebenfalls mit einem Septum verschlossenes Reaktionsgefäß gespritzt werden.

Ist die verwendete Menge Lösemittel nicht wichtig, kann eine Überführungskanüle verwendet werden. Auch hier muss zunächst eine Inertgasleitung zu den Kolben offen sein. Die Kanüle wird zuerst nur durch ein Septum gestochen, um zunächst die Luft aus der Kanüle zu spülen. Anschließend wird die Kanüle durch das Septum des zweiten Kolbens gestochen. Dann wird die Kanüle im Vorratskolben in das Lösemittel geschoben. Auf der zu befüllenden Seite wird eine zusätzliche Kanüle durch das Septum gestochen und die Inertgasleitung geschlossen. Nun wird durch den Überdruck im Vorratskolben das Lösemittel in den Zielkolben überführt. Um den Fluss zu stoppen wird die Inertgasleitung zum Kolben wieder aufgedreht und die zusätzliche Kanüle entfernt.

### Reaktionsdurchführung

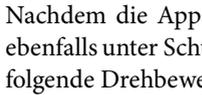
Ein Reaktionsgefäß, z. B. ein Zweihalskolben mit Stickstoffhahn und Rührmagnet, kann mit dem in  gezeichneten Setup mit einer luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Festsubstanz befüllt und danach mit Lösemittel beaufschlagt werden. Ein so befüllter Zweihals- oder Dreihalskolben wird nun mit Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr ausgerüstet (). Nach dem Zutropfen des Inhalts des Tropftrichters lässt man die beiden Komponenten unter ständigem Rühren miteinander reagieren. Je

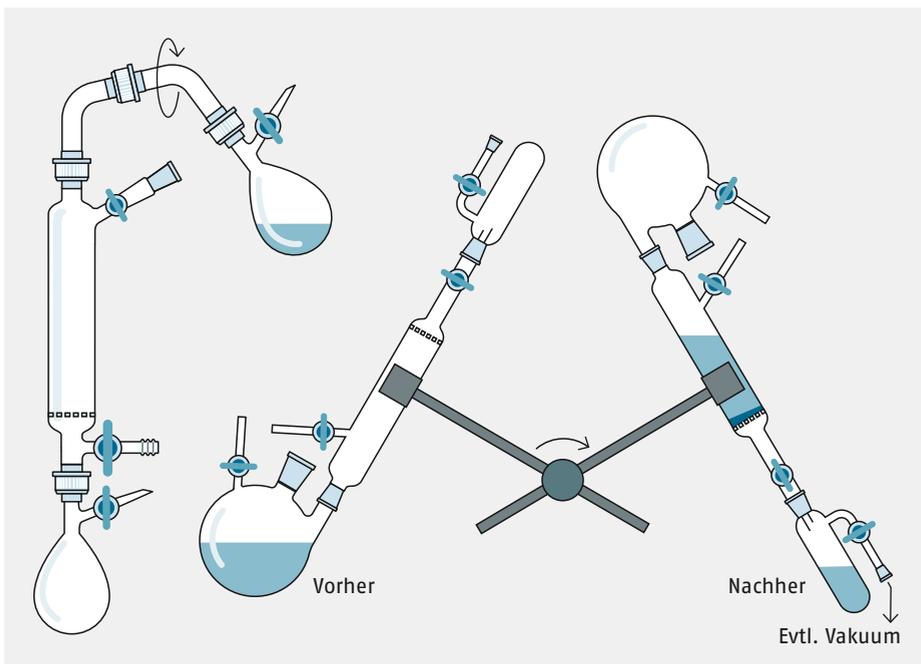


 **Abb. 11.14** Reaktionsapparatur mit Tropftrichter und Kühler

nach Reaktion muss gekühlt bzw. geheizt werden. **Umsetzungen niemals in einer geschlossenen Apparatur durchführen.** Während der gesamten Reaktion lässt man einen leichten Schutzgasstrom durch die Apparatur strömen. Dieser lässt sich durch einen Blasenähler nach dem Trockenrohr kontrollieren. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Silikonöl im Blasenähler beim Abkühlen des Reaktionsansatzes nicht ins Trockenrohr gezogen werden kann.

### Abfiltrieren eines Reaktionsprodukts

Im nächsten Schritt wird das Reaktionsprodukt unter Schutzgas über eine Fritte abfiltriert. Nachdem die Apparatur, (wie in ) unter Schutzgas mit einer ebenfalls unter Schutzgas befindlichen Fritte zusammengebaut wurde, können für die nun folgende Drehbewegung die Schutzgasschläuche entfernt werden. Die gesamte Apparatur wird nun an der Drehmuffe so gedreht, dass die Reaktionsprodukte in die Fritte laufen. Unter Schutzgas lässt sich jetzt das Reaktionsgefäß entfernen und die Fritte mit einer Kappe bzw. einem Stopfen verschließen. Am Anschluss oberhalb der Fritte schließt man das Schutzgas an und unterhalb kann Vakuum gezogen werden. Vakuum wird auf die Fritte gegeben, wenn das Filtrat nicht automatisch, bedingt durch den Inertgasdruck, durchläuft. Dabei sollte man den Vakuumhahn lediglich kurz durchdrehen, damit nicht allzu viel Lösemittel verdunstet und diesen Vorgang, wenn nötig, nach einiger Zeit wiederholen. Gut lösliche Produkte lassen sich so auch von unlöslichen Reaktionsnebenprodukten trennen. Mit dem Filtrat können dann Kristallisationsversuche durchgeführt werden, um z. B. Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung zu erhalten. In einem etwas

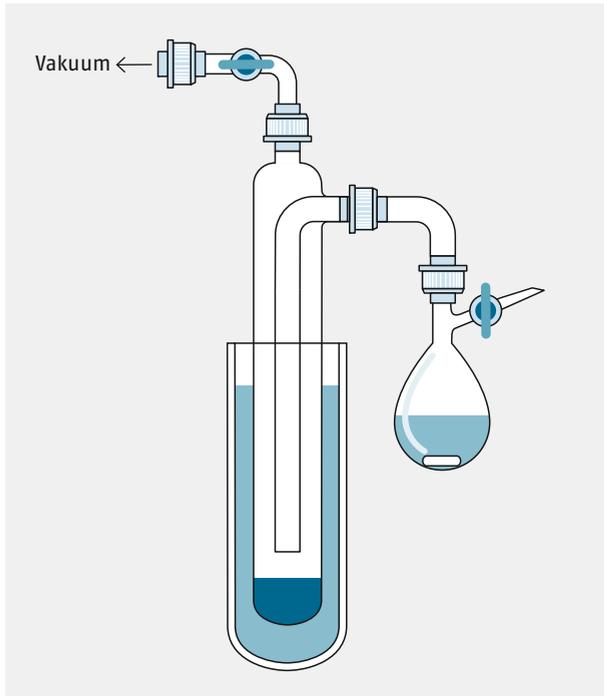


 **Abb. 11.15** Apparaturen zum Abfiltrieren von Festsubstanzen

einfacheren Verfahren (◉ Abb. 11.15, links) wird der Reaktionskolben einfach nach oben gedreht und so Lösemittel und darin enthaltene Festsubstanzen auf die Fritte gespült.

### Lösemittel abziehen

Zum Auskristallisieren einer gelösten Festsubstanz muss das Lösemittel abgezogen werden. Dazu schließt man das Schlenkgefäß mit der enthaltenen Lösung an das Vakuum der Verteilerstation an. Es ist zweckmäßig, zwischen Verteilerstation und Rundhalskolben noch eine zusätzliche Kühlfalle zu installieren, die die Hauptmenge des abgezogenen Lösemittels aufnimmt (◉ Abb. 11.16).



◉ **Abb. 11.16** Abziehen und Ausfrieren eines Lösemittels

### Kristallzucht

Einfache Kristallisationstechniken, wie das Aufkonzentrieren des Lösemittels, das langsame Abkühlen einer Lösung oder das Überschichten der Lösung mit einem Lösemittel, in dem die zu kristallisierende Substanz nicht löslich ist, lassen sich auch unter Schutzgasatmosphäre durchführen. Für die zuletzt genannte Methode wird die Lösung mit der zu kristallisierenden Substanz mit einem Lösemittel überschichtet, das sich mit der Lösung nicht mischt, also ein unpolares und ein polares Lösemittel kombiniert. Neben diesem Überschichten besteht eine weitere Möglichkeit darin, die zweite Flüssigkeit über den Dampf auf die Lösung zu bringen. Dazu wird ein Reagenzglas mit der Lösung in ein Schlenkrohr gestellt, das die leichter verdampfende Flüssigkeit anderer Polarität enthält. Auf diese Weise wachsen an den Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten im Laufe von Tagen oder Wochen Einkristalle, die mit den geeigneten Röntgenmethoden untersucht werden können.

### Entgasen einer Lösung

Oftmals ist es nötig, Flüssigkeiten zu entgasen, z. B. vor dem Transfer in eine Glovebox. Dazu wird die Flüssigkeit im Schlenkrohr mittels einer Kühlfalle ausgefroren und anschließend ein Vakuum angelegt. Danach wird sie unter Schutzgas aufgetaut. Dieser Vorgang ist mehrfach zu wiederholen.

### 11.4.6 Einsatz der Handschuhbox (Glovebox)

Chemikalien, die bereits mit den Bestandteilen der Luft, wie Sauerstoff oder Wasser reagieren, bewahrt man am Besten in einer Handschuhbox (◉ Abb. 11.17) oder in speziellen Gefäßen (Exsikkator, Schlenkrohr) unter einer Schutzgasatmosphäre auf. Als Schutzgase kommen reiner Stickstoff (Reinheit 5.0) oder die Edelgase, insbesondere das billigste, Argon, infrage. Es ist darauf zu achten, dass diese Gase entweder hohe Reinheit besitzen oder weitgehend sauerstoff- bzw. wasserfrei sind. Handschuhboxen, die ordentlich gewartet werden, weisen üblicherweise eine Sauerstoff- und Wasserkonzentration kleiner als 1 ppm auf. Zur ständigen Kontrolle sind sie mit entsprechenden Messgeräten ausgerüstet. In einer Handschuhbox vereinfachen sich die komplizierten Arbeitsoperationen der Schlenktechnik wesentlich. Es gibt sie mit einer mehr oder weniger aufwändigen Zusatzausstattung. Je nach Wunsch können in ihnen Kühlfallen, Lösemittelhähne, Vakuumzusatzausstattung zum Filtrieren, Waagen, Mikroskope und anderes betrieben werden. Es stellt sich auch hier die Frage der Reinigung der Inert- bzw. Schutzgasatmosphäre. Für eine vollkommen lösemittelfreie Glovebox läuft das Schutzgas im Umlaufverfahren über ein Trocknungsmittel zur Wasserentfernung, über eine Säule mit metallischem Kupfer zur Sauerstoffentfernung und, sofern nötig, über eine mit Titanschwamm befüllte und beheizte Säule, um Stickstoff aus der Box zu entfernen. Letzteres ist insbesondere dann nötig, wenn z. B. mit Li-Metall in der Box gearbeitet wird. Hier würde sich sehr leicht  $\text{Li}_3\text{N}$  bilden.

Es ist zu beachten, dass in Gloveboxen, in denen mit Lösemitteln mit höherem Dampfdruck gearbeitet wird, dieser Lösemitteldampf die Atmosphäre der Box verun-



◉ Abb. 11.17 Handschuhbox

reinigt, wodurch andere Substanzen kontaminiert werden können. Der Lösemittelanteil in der Glovebox-Atmosphäre lässt sich durch regelmäßiges Spülen der gesamten Box mit Inertgas verringern oder er wird zusätzlich über einem Aktivkohlefilter entfernt. Man sollte auch beachten, dass Lösemittel nicht nur die Katalysatoren zur Entfernung von Sauerstoff und Wasser beeinträchtigen sondern auch deren Messsonden. Einige Lösemittel sollten deshalb überhaupt nicht in einer Glovebox verwendet werden. In Boxen mit Cu-basierter Sauerstoffentfernung sollten auf alle Fälle keine flüchtigen Amine, halogenierte Lösemittel, Alkohole, Phosphane und Thiole verwendet werden.

Eine Glovebox auf die Dauer sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei zu halten, ist eine ziemliche Herausforderung, da fast an jeder Dichtung eine Leckage auftreten kann. Meistens jedoch sind es die Silikonkautschuk-Handschuhe, an denen mehr oder minder große Löcher auftreten können. Die kleineren lassen sich mit einem Fahrradschlauch-Reparaturset abdichten. Bei größeren Löchern ist das Auswechseln der Handschuhe nötig.

Alle Substanzen und Geräte müssen durch eine Schleuse in die Glovebox gebracht werden. Beim Einschleusen wird der Gegenstand zunächst in dieser Schleuse platziert. Danach wird die Schleuse zweimal evakuiert und mit Inertgas gespült, bevor die innere Tür von der Box aus geöffnet wird und der Gegenstand ins Innere der Box kommt. Da diese Prozedur umso mehr Zeit in Anspruch nimmt, je größer die Schleuse ist, besitzen viele Boxen sowohl eine große als auch eine kleine Schleuse. Bedingt durch das notwendige Vakuum müssen alle Gefäße, die verschlossen durch die Schleuse sollen, vorher evakuiert werden. Ansonsten kann es dazu kommen, dass Schliffkappen sich öffnen und der Inhalt durch das Vakuum hinausgezogen wird. Dies gilt für feine Pulver ebenso wie für Flüssigkeiten, die zuvor entgast werden müssen. Da das Vakuum auch ein Septum abzieht, können Flaschen mit Lösemittel, die mit einem Septum verschlossen sind, nicht einfach durch die Schleuse gebracht werden.

## 11.5 Chromatographische Methoden

---

Die Bezeichnung Chromatographie geht auf den russischen Botaniker *Tswett* (1903) zurück, der kurz nach der Jahrhundertwende Blattfarbstoffe trennte, indem er einen Benzin-Extrakt der Blätter durch eine Säule laufen ließ, die übereinander Füllungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und Puderzucker enthielt. Beim Durchlaufen trennte sich das Farbstoffgemisch in mehrere voneinander getrennte Zonen, die beim Nachwaschen mit Lösemittel nur langsam in der Säule weiter nach unten wanderten. Er erhielt auf diese Weise ein Chromatogramm, ein Bild der Zusammensetzung des Farbstoffs (chromos = Farbe).

Heute versteht man unter Chromatographie allgemein Verfahren zur Trennung von Substanzen, wobei diese unterschiedlich zwischen einer stationären und einer mobilen Phase verteilt sind. Bei einer stationären Phase kann es sich um eine feste Phase (Sorbens), wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kieselsäure, Aktivkohle oder Ionenaustauscherharze handeln. Ebenso sind Trennflüssigkeiten und Gele als stationäre Phasen denkbar. Die stationäre Phase kann auch als Packung der Säule oder als chromatographisches Bett (**Dünnschichtchromatographie, DC**) bezeichnet werden.

Die mobile Phase durchströmt das Bett der stationären Phase in einer definierten Richtung. Sie kann flüssig (**Flüssigchromatographie, LC**) oder gasförmig (**Gaschromatographie, GC** ▶ S. 299) sein. In der GC spricht man auch vom Trägergas, in der LC vom Eluenten und in der DC vom Fließmittel.

## 12 Synthesevorschriften von Präparaten

Gase ... 301 | Alkali- und Erdalkalimetalle ... 309 | Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden – Chrom, Mangan, Silicium, Bor (Aluminothermische Verfahren) ... 311 | Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon ... 313 | Aufarbeitung von Rückständen ... 314 | Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen ... 317 | Säuren und Basen ... 320 | Salze ... 325 | Kovalente Verbindungen ... 336 | Ester, Alkohole, Ether, Carbocyclen ... 351 | Komplexverbindungen ... 352 | Metallorganische Verbindungen ... 359 | Kolloide und Nanomaterialien ... 361

Beim präparativen Arbeiten ist die Kenntnis der allgemeinen Arbeitsregeln unerlässlich. An dieser Stelle sei daher nochmals auf die vorangehenden Kapitel hingewiesen. Aus Gründen der Zeit- und Geldersparnis führt man jede einzelne Phase der Darstellung eines Präparats, vor dem Einsatz der Chemikalienhauptmenge, zunächst im kleinen Maßstab durch, sofern dies möglich ist. Von Anfang an sollte man versuchen, die Präparate in möglichst reiner Form zu erhalten. Nicht die Quantität sondern die Qualität ist in den meisten Fällen ausschlaggebend.

Zu jedem Präparat gehört ein Arbeitsprotokoll, das den Gang der Darstellung, aufgetretene Schwierigkeiten, besondere Beobachtungen usw. sowie die Berechnung der Ausbeute in Prozenten (mit Angabe des Bezugsstoffes) enthalten soll. Ebenso muss man die Toxizität und Umweltbelastung der einzelnen Präparate, ihrer Ausgangsverbindungen und Nebenprodukte berücksichtigen. Für Präparate empfiehlt es sich, stets Betriebsanweisungen zu erstellen, die die wichtigsten Informationen über den Darstellungsprozess enthalten (► S. 375 f.).

**Hinweis:** Für Anfänger geeignete Präparate sind mit **Ⓐ** gekennzeichnet.

### 12.1 Gase

Die meisten Laborgase sind kommerziell verfügbar und werden in Stahlflaschen geliefert. Aus diesen kann dann über ein Druckreduzierventil das Gas entnommen werden. **Druckgasflaschen** sind je nach Inhalt mit einer besonderen Farbe und einer Beschriftungshinweis gekennzeichnet, um Verwechslungen auszuschalten. Die DIN EN 1089-3 stellt ein System der Farbkennzeichnung von Gasflaschen dar, das eine zusätzliche Information über die Eigenschaften des Gasinhaltes (giftig, brennbar, oxidierend, inert) liefert. Eine verbindliche Kennzeichnung des Gasgemisches erfolgt jedoch am Gefahrgutaufkleber (► S. 369 f.). Die Farbkennzeichnung (▣ Tab. 12.1) nach Norm ist nur für die Flaschenschulter festgelegt (außer bei medizinischen Gasen). Außerdem besitzen Druckgasflaschen für verschiedene Gase unterschiedliche Anschlussgewinde, ▣ Tab. 12.2.

Die Farbe des zylindrischen Flaschenmantels ist in der DIN nicht festgelegt. In der Regel sind die Flaschenmäntel von Industriegasen grau und die von Medizin- und Inhalations-

■ **Tab. 12.1** Allgemeine Kennzeichnungsregel für Gase und Gasgemische nach DIN EN 1089–3 Tafel 1

Eigenschaften	Schulterfarbe	Beispiele
Giftig und/oder ätzend	Schulter: gelb	Ammoniak, Chlor, Fluor, Kohlenmonoxid, Stickoxid, Schwefeldioxid
Entzündbar	Schulter: rot	Wasserstoff, Methan, Ethylen, Formiergas, Stickstoff-Wasserstoffgemisch
Oxidierend	Schulter: blau	Sauerstoff, Lachgasgemische
Erstickend	Schulter: leuchtend grün	Krypton, Xenon

Gas	Anschluss
Acetylen	Bügelanschluss (ähnlich INT-Tauchflaschen)
Druckluft	R5/8" Innengewinde
Inertgase (N <sub>2</sub> , He, CO <sub>2</sub> )	R3/4" Außengewinde
Sauerstoff	R5/8" Außengewinde
brennbare Gase (z. B. H <sub>2</sub> )	R3/4" Außen-Linksgewinde

■ **Tab. 12.2** Anschlussgewinde von Druckgasflaschen verschiedener Gase

gasen weiß. Auf jeden Fall befindet sich auf einer Gasflasche ein Gefahrgutaufkleber, der die verbindlichen Angaben über den Inhalt der Gasflasche angibt:

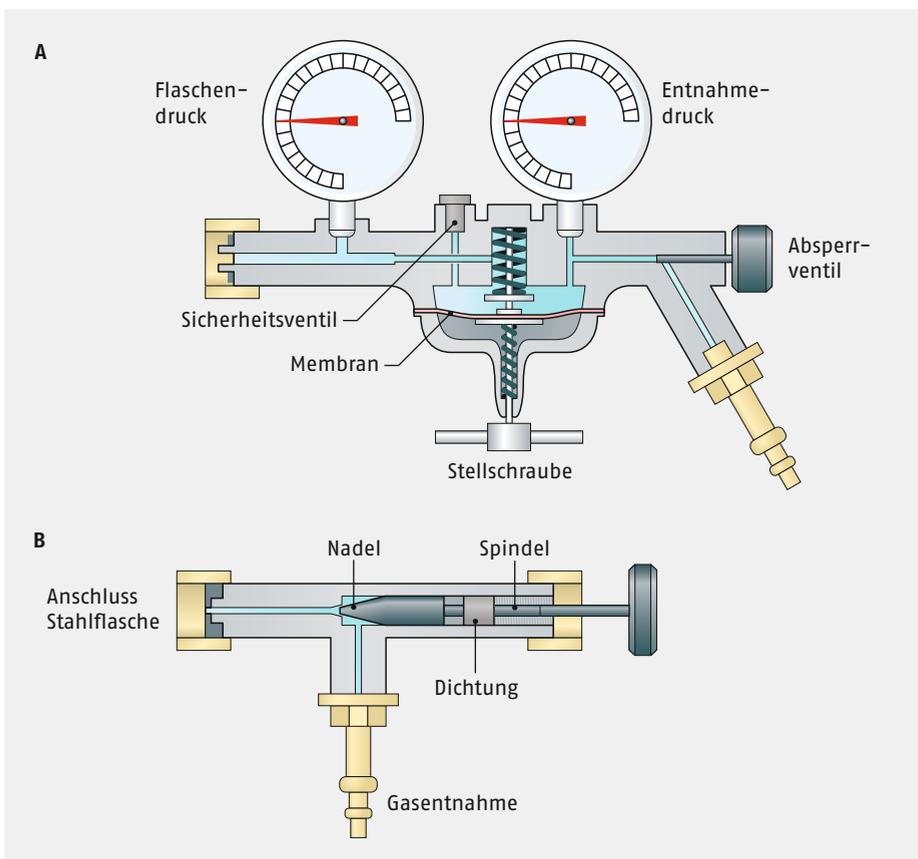
- Gefahren- und Sicherheitshinweise
- Gefahrenpiktogramme
- Signalwort (Gefahr, Achtung)
- Reinheit des Gases
- Handelsname des Gaseherstellers
- EG-Nummer bei Einzelstoffen
- UN-Nummer und Benennung des Stoffes
- Hinweise des Gaseherstellers
- Name, Anschrift und Telefonnummer des Herstellers

Zusätzlich zu den Gefahrensymbolen (► S. 369 f.) für das jeweilige Gas werden Gasflaschen mit dem GHS04-Symbol (Gasflasche, ■ Tab. 12.3) gekennzeichnet. Man unterscheidet die vier Kategorien: verdichtetes Gas, verflüssigtes Gas, tiefgekühlt verflüssigtes Gas und gelöstes Gas.

**Betrieb einer Druckgasflasche** Zunächst muss die Flasche gegen Umfallen gesichert werden. Nach dem Entfernen der Verschlusskappe wird das richtig gewählte Reduzierventil (Kennfarbe, Anschlussgewinde) angeschraubt, dabei ist der Zustand der Dichtung zu kontrollieren. Ist die Anschlussschraube mit dem Schraubenschlüssel angezogen, überzeugt man sich zuerst, ob das Abnahmeventil des Druckminderventils (○ Abb. 12.1) geschlossen

▣ **Tab. 12.3** Verschiedene Kategorien des GHS04-Symbols

Verdichtetes Gas	Verflüssigtes Gas	Tiefgekühlt verflüssigtes Gas	Gelöstes Gas
Compr. Gas; H280	Liquef. Gas; H280	Refr. Liquef. Gas; H281	Diss. Gas; H480
			
Achtung	Achtung	Achtung	Achtung
Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren



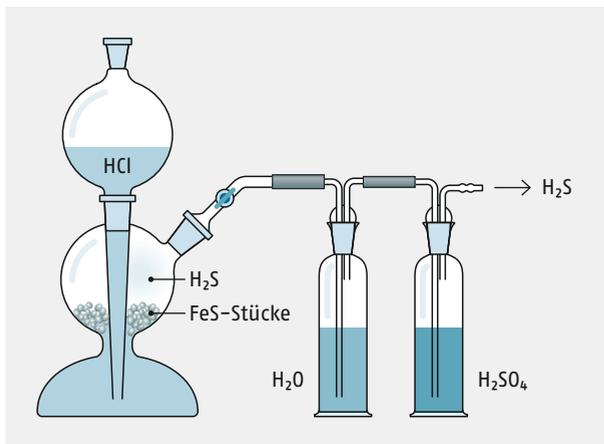
○ **Abb. 12.1** Druckminderer für Druckgasflaschen: (A) Reduzierventil mit Manometer, (B) Nadelreduzierventil

und die Stellschraube vollständig gelöst ist. Jetzt erst wird das Flaschenventil bis zum Anschlag geöffnet. Das erste Manometer zeigt den Flaschendruck an. Danach wird die Stellschraube so lange gedreht, bis das zweite Manometer den gewünschten Entnahmedruck anzeigt. Meist genügt ein Arbeitsdruck von 0,1 bar. Die Flasche ist jetzt betriebsbereit und das Entnahmeventil kann geöffnet werden. **Nach dem Gebrauch** schließt man das Flaschenventil und lässt den Druck aus dem Reduzierventil ab. Danach wird die Stellschraube vollständig gelöst und das Absperrventil am Niederdruckteil geschlossen. Wichtig: Beim Anschluss einer Druckgasflasche an eine Reaktionsapparatur (besonders aus Glas) muss diese mit einem Überdruckventil versehen sein. Für verflüssigte Gase (z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ) kann man Nadelreduzierventile benutzen.

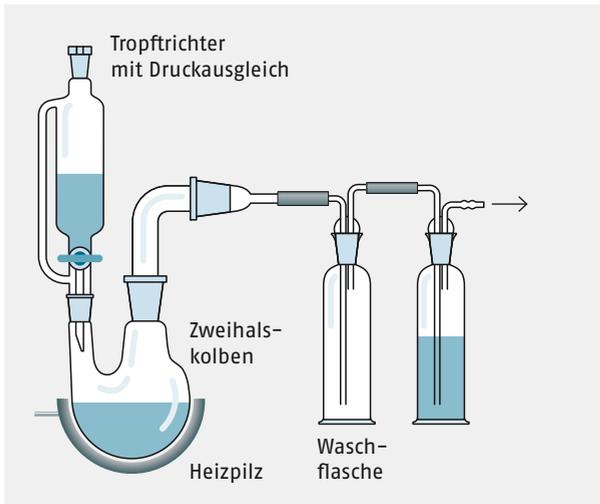
### Synthese von Gasen im Labor

Bei der Darstellung von Gasen im Labor durch Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Stoffe hat sich der **Kipp'sche Apparat** („Kipp“) bewährt (◉ Abb. 12.2). Im „Kipp“ wird relativ grobes Material (Stücke, Stangen, Würfel usw.) umgesetzt. Häufig werden Gase auch durch Einwirken von Flüssigkeiten oder Feststoffen aufeinander dargestellt. Zur Durchführung derartiger Reaktionen verwendet man zweckmäßig die in ◉ Abb. 12.3 wiedergegebene Gasentwicklungsapparatur (Gasentwickler). Sie besteht aus einem je nach der erforderlichen Gasmenge dimensionierten **Zweihalskolben**, der neben einem Gasableitungsrohr noch mit einem Tropftrichter versehen ist.

Bei der folgenden Aufzählung der für die Darstellung von Gasen geeigneten Reaktionen ist jeweils angedeutet, welches Gasentwicklungsgerät zweckmäßig ist. Zu den Gefahrstoffkennzeichnungen siehe ► S. 370 f.



◉ **Abb. 12.2** Kipp'scher Apparat



○ **Abb. 12.3** Gasentwicklungsapparatur

## Wasserstoff, H<sub>2</sub> Ⓐ

**Eigenschaften:** Sdp.  $-252,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Smp.  $-259,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, brennbares Gas, viel leichter als Luft, geruchlos. Bildet mit Luft, bzw. Sauerstoff oder Chlor explosionsfähige Gemische.

Farbe der Druckgasflasche: rot

**Kipp:** Zur Gewinnung von H<sub>2</sub> wird der mittlere Behälter des Kipp'schen Apparats mit schwach verkupferten, arsenfreiem Stangen-zink beschickt und bei geöffnetem Hahn so lange ca. 6 mol/L HCl von oben eingefüllt, bis der Säurestand das Zn erreicht. Nun wird der Hahn geschlossen und die obere Kugel zu zwei Dritteln mit Säure aufgefüllt. Beim Öffnen des Hahnes gelangt die Säure zum Zink und es entsteht H<sub>2</sub>. Beim Schließen des Hahnes verdrängt der entstehende Überdruck die Säure aus dem Zinkbehälter, und die Reaktion kommt zum Stillstand.

**Gasentwickler:** Al-Grieß oder -Schnitzel, KOH (1 : 3); **Achtung, schäumt stark!**



### Gefahrenhinweis:

Zu Beginn der Reaktion ist Luft aus dem Kipp'schen Apparat durch Stickstoff zu vertreiben, da O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ein explosives Gemisch bilden.



**Gefahr**

## Sauerstoff, O<sub>2</sub>

**Eigenschaften:** Sdp. –183 °C; Smp. –218,8 °C; farbloses, brandförderndes geruchloses Gas, etwas schwerer als Luft

Farbe der Druckgasflasche: blau (grau)

**Gasentwickler:** KClO<sub>3</sub> und gut getrocknetes MnO<sub>2</sub> (10 : 1); MnO<sub>2</sub> bzw. das durch Erhitzen daraus entstehende Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wirken als Katalysator (►Band I, Nachweis 35). Der Gasstrom kann durch die Temperatur gut reguliert werden.



**Gefahr**



### Gefahrenhinweis:

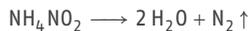
KClO<sub>3</sub> bildet mit oxidierbaren Substanzen explosive Gemische.

## Stickstoff, N<sub>2</sub> A

**Eigenschaften:** Sdp. –195,8 °C; Smp. –210,0 °C; farbloses, unsichtbares, ungiftiges, außerordentlich reaktionsträges Gas, nicht brennbar, etwas leichter als Luft

Farbe der Druckgasflasche: grau (dunkelgrün, schwarz)

**Gasentwickler:** Vorsichtiges Erhitzen einer konz. Mischlösung aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaNO<sub>2</sub> bis zum Einsetzen der Gasentwicklung. Die Reaktion verläuft dann ohne Wärmezufuhr weiter. Das Gas ist ziemlich stark mit NO und NH<sub>3</sub> verunreinigt, die jedoch mit Wasser ausgewaschen werden können.

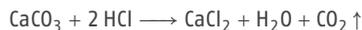


## Kohlendioxid, CO<sub>2</sub> A

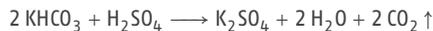
**Eigenschaften:** Sbp. –78,5 °C; farbloses, unsichtbares, beständiges Gas, nicht brennbar, schwerer als Luft. Je nach eingatmeter Konzentration wirkt das Gas erregend, betäubend oder erstickend.

Farbe der Druckgasflasche: grau

**Kipp:** Grobe Marmorstücke und ca. 6 mol/L HCl.



**Gasentwickler:** Gesättigte KHCO<sub>3</sub>-Lösung und 50%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



### Gefahrenhinweis:

Die Darstellung der folgenden Gase muss in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

## Chlor, Cl<sub>2</sub>

**Eigenschaften:** Sdp.  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-101,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; gelbgrünes, hochgiftiges, stark korrosives, wasserlösliches, nicht entzündbares Gas, schwerer als Luft, stechender Geruch



Gefahr

**Kipp:** Chlorkalkwürfel, 7 mol/L HCl; das entstehende Chlor ist durch CO<sub>2</sub> verunreinigt.



**Gasentwickler:** Gefälltes MnO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O und konz. HCl; die Cl<sub>2</sub>-Entwicklung lässt sich durch Erwärmen regulieren.



Zur Cl<sub>2</sub>-Darstellung beschickt man den Kolben mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, lässt aus dem Tropftrichter langsam ca. 4 mol/L HCl zufließen und erwärmt gelinde.



**Vernichtung:** Einleiten in NaOH und Reduktion mit Thiosulfat

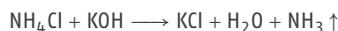
## Ammoniak, NH<sub>3</sub>

**Eigenschaften:** Sdp.  $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, sehr leicht wasserlösliches, chemisch stabiles, kaum entzündbares, stark ätzendes Gas, das mit stark oxidierenden Gasen explosionsfähige Gemische bildet.

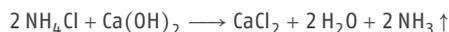


Gefahr

**Gasentwickler:** Zu festem NH<sub>4</sub>Cl wird 60%ige KOH unter gelindem Erwärmen zugetropft.



Erwärmen einer innigen Mischung von NH<sub>4</sub>Cl mit gelöschtem Kalk.



**Vernichtung:** Einleiten in eine NaNO<sub>2</sub>-Lösung

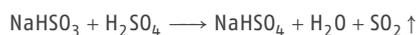
## Schwefeldioxid, SO<sub>2</sub> Ⓐ

**Eigenschaften:** Sdp.  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-75,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, giftiges, wasserlösliches, stechend riechendes Gas, schwerer als Luft, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an.

**Gasentwickler:** 50%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu konz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung tropfen lassen.



Gefahr



**Vernichtung:** Einleiten in NaOH und Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Schwefelwasserstoff, H<sub>2</sub>S <sup>Ⓐ</sup>

**Eigenschaften:** Sdp.  $-59,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-85,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; sehr giftiges, farbloses, sehr leicht entzündliches Gas, bildet mit Luft explosionsfähiges Gemisch. Schwere als Luft. In bestimmten Konzentrationen Geruch nach faulen Eiern.

**Kipp:** FeS in Stangen oder Stücken, 5 mol/L HCl; das Gas enthält H<sub>2</sub>.



**Vernichtung:** Einleiten in KI<sub>3</sub>-Lösung, Einleiten in NaOCl-Lösung, Verbrennen zu SO<sub>2</sub>

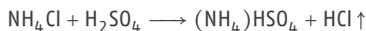


Gefahr

### Chlorwasserstoff, HCl <sup>Ⓐ</sup>

**Eigenschaften:** Sdp.  $-84,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-114,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, beständiges, stark korrosives, giftiges, ätzendes, unbrennbares, leicht wasserlösliches Gas, wenig schwerer als Luft, stechender Geruch

**Gasentwickler:** Zu festem NH<sub>4</sub>Cl wird 50%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam zutropft; nicht schütteln, sonst starkes Schäumen.



**Vernichtung:** Einleiten in NaOH



Gefahr

### Bromwasserstoff, HBr

**Eigenschaften:** Sdp.  $-66,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-86,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, leicht wasserlösliches, unbrennbares, stark korrosives Gas, raucht an feuchter Luft, stechender Geruch, giftig, viel schwerer als Luft

**Gasentwickler:** Zutropfen sirupöser H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu KBr und schwaches Erwärmen



**Vernichtung:** Einleiten in NaOH



Gefahr

### Stickstoffmonoxid, NO

**Eigenschaften:** Sdp.  $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Smp.  $-163,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; farbloses, wenig wasserlösliches, geruchloses, giftiges Gas, nicht brennbar. An Luft Oxidation zu NO<sub>2</sub>

**Kipp:** NaNO<sub>2</sub> in Stangen, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Gasentwickler:** Gesättigte K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-Lösung und festes KNO<sub>2</sub>; verd. CH<sub>3</sub>COOH zutropfen



**Vernichtung:** Einleiten in Amidoschwefelsäurelösung



Gefahr

## Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>

**Eigenschaften:** N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Sdp. 21,2 °C; Smp. -9,3 °C; hochgiftiges, ätzendes, wasserlösliches Gas. Starkes Oxidationsmittel, schwerer als Luft, stechender Geruch

**Gasentwickler:** Vorsichtiges Erhitzen von gut getrocknetem Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**Vernichtung:** Einleiten in Amidoschwefelsäurelösung



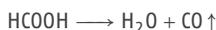
Gefahr

## Kohlenmonoxid, CO

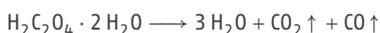
**Eigenschaften:** Sdp. -191,5 °C; Smp. -205 °C; farbloses, giftiges, hoch entzündliches Gas, etwas leichter als Luft, geruchlos. Gas-Luftgemische explosionsfähig.

**Starkes Blutgift!**

**Gasentwickler:** Zutropfen von konz. Ameisensäure zu konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 70–80 °C



Vorsichtiges Erhitzen von Oxalsäure-Dihydrat mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gewichtsverhältnis ca. 1 : 5) bis zur beginnenden Gasentwicklung. CO<sub>2</sub> wird in einer mit 50%iger KOH gefüllten Gaswaschflasche absorbiert.



**Vernichtung:** Verbrennen



Gefahr

## 12.2 Alkali- und Erdalkalimetalle

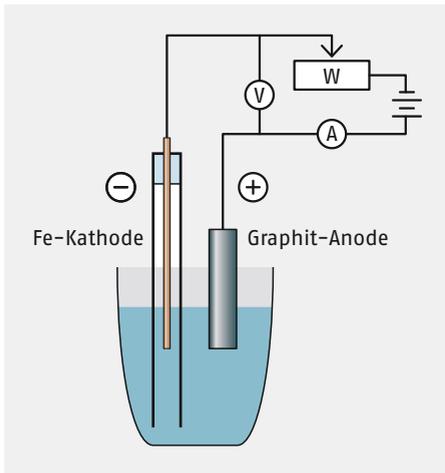
Alkali- und Erdalkalielemente sowie Al werden technisch durch Schmelzflusselektrolyse der entsprechenden Halogenide, Oxide usw. dargestellt. Um die gewöhnlich recht hohen Schmelzpunkte dieser Salze herabzusetzen, fügt man Flussmittel (CaF<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>], KCl usw.) zu. Als Kathode verwendet man häufig Eisenstäbe. Anodenmaterial ist meistens Kohle (Acheson-Graphit). Arbeitet man in Graphittiegeln, dient oft der Tiegel selbst als Anode. Das entstehende Rohmetall wird durch Umschmelzen unter Flussmitteln (Mg) oder durch Destillation im Vakuum (Na, K, Rb, Cs) gereinigt.

## Magnesium, Mg

**Eigenschaften:** Smp. 648,8 °C; Sdp. 1090 °C; silberweißes, glänzendes, sehr reaktionsfähiges Metall. Reagiert schon mit kaltem Wasser langsam unter Bildung von Wasserstoff. Verbrennt an Luft über 500 °C unter starker Wärmeentwicklung mit blendend weißem Licht.



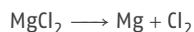
Gefahr



○ **Abb. 12.4** Versuchsanordnung zur Schmelzflusselektrolyse;  
W = Schiebewiderstand, V = Voltmeter,  
A = Amperemeter

**Darstellung:** 100 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 40 g KCl, 15 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 15 g  $\text{CaF}_2$  werden innig vermischt und bis auf einen Rest von 10–20 g, der später beim Umschmelzen des Mg gebraucht wird, in einen Porzellantiegel von 6 cm  $\varnothing$  gefüllt. Das Substanzgemisch wird in einem elektrischen Ofen bei 260 °C entwässert. Der  $\text{NH}_4$ -Zusatz soll die Hydrolyse von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beim Erhitzen verringern; das gemäß  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2 \text{HCl}$  entstehende MgO würde sonst das Zusammenreten der gebildeten Mg-Kügelchen verhindern. Als Anode dient ein Graphitstab, als Kathode ein verzinkter Eisenstab von 0,6 cm  $\varnothing$ , der in einem schwer schmelzbaren Glasrohr von 1,5 cm Innendurchmesser steckt und durch einen Stopfen gehalten wird. Anordnung und Schaltung sind der schematischen Skizze (○ Abb. 12.4) zu entnehmen.

Das Salzgemisch wird unter dem Abzug bis zur dünnflüssigen Schmelze (650–750 °C) erhitzt. Die Elektroden werden so eingesetzt, dass das Glasrohr fast den Tiegelboden berührt, die Elektroden selbst aber nur in die Oberfläche eintauchen. Man elektrolysiert bei 20 V Klemmenspannung und genau 2 A. Die Temperatur ist so zu regeln, dass die Schmelze gerade noch nicht zu kristallisieren beginnt. Nach ca. 3 h (genaue Zeitmessung! Zeit und Stromstärke fließen in die Berechnung der Ausbeute mit ein) wird der Versuch abgebrochen. Die Elektroden werden bei beginnender Kristallisation aus der Schmelze herausgenommen. Das Glasrohr enthält noch etwas Schmelze, die das gebildete Mg einschließt. Der untere Teil des Glasrohrs wird zerschlagen und das Salz unter  $\text{CaF}_2$ -Zusatz in einem kleinen Tiegel nochmals zusammengeschmolzen. Die auf der Schmelze schwimmenden Mg-Kügelchen lassen sich mit einem Eisendraht leicht zu einem Regulus vereinigen; andernfalls muss noch mehr  $\text{CaF}_2$  zugesetzt werden. Nach dem Erkalten wird der Mg-Regulus mechanisch vom Salz abgelöst, kurz(!) in verd. HCl getaucht, getrocknet und zur Ausbeutebestimmung gewogen.



**Berechnung:** 1 mol Elektronen (96 485 Coulomb) scheidet 0,5 mol Mg  $\hat{=}$  12,15 g Magnesium ab. Hat man x Sekunden mit y Ampere elektrolysiert, ist die theoretische Ausbeute  $\frac{x \cdot y \cdot 12,15}{96\,485}$  g Mg. Die praktische Ausbeute wird in Prozenten der theoretischen angegeben.