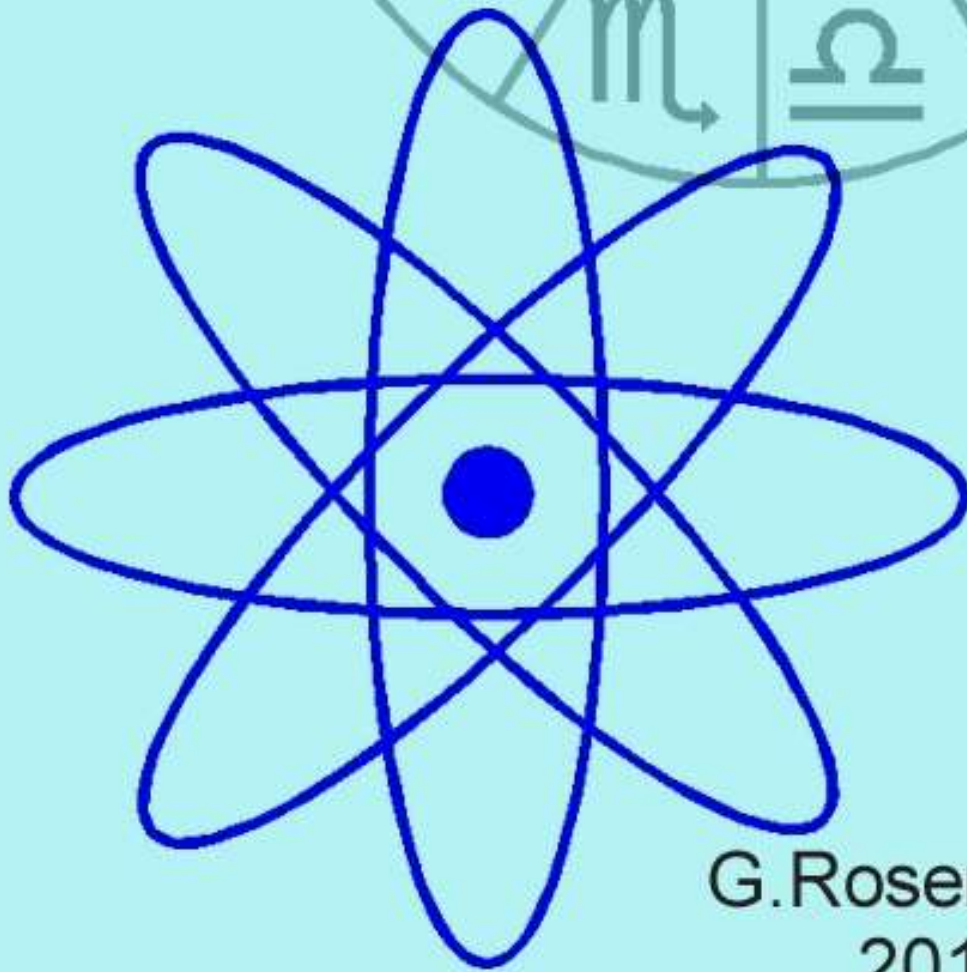


Von der Alchemie zur Atomistik



G.Rosenfeldt
2017

INDEX

1	EINFÜHRUNG	6
2	EMPIRISCHE CHEMIE	8
3	ALCHEMIE	16
4	DIE STAHLSCHE PHLOGISTHONTHEORIE	25
5	LAVOISIER	31
6	ERSTE SCHRITTE ZUR ATOMISTIK	37
7	VON DALTON ZU BERZELIUS	43
7.1	Die DALTONSCHE Atomhypothese	43
7.2	Bestimmung des Atomgewichtes von Blei	44
7.3	Das Äquivalentgewicht	45
8	DIE ALLGEMEINE GASGLEICHUNG	52
9	DIE HYPOTHESE UND DAS GESETZ VON AVOGADRO	55
10	VERBRENNUNGSANALYSE	67
10.1	Verbrennungsanalyse nach LIEBIG	68
10.2	Stickstoffbestimmung nach DUMAS	70
10.3	Sauerstoffbestimmung nach BÜRGER	71
10.4	Die Radikaltheorie	72
10.5.	Zusammenfassung	73
11	ENTWICKLUNG DER VALENZTHEORIE	75
11.1	Die zu lösenden Probleme	75
11.2	Das Ringen um Ordnungsprinzipien	77
11.3	Die KEKULÉSCHE Valenztheorie	81
11.4	Die physikalische Bedeutung des Valenzstriches	83

11.5	Das Benzolproblem	87
11.6	Stereochemie	90
12	ELEKTROCHEMIE	94
12.1	Elektrolyse und Ionenlehre	98
12.2	Die NERNSTSCHE Gleichung	104
13	SÄUREN UND BASEN	108
13.1	Historisches	108
13.2	Von LAVOISIER bis BERZELIUS	109
13.3	Der LIEBIGSCHE Säurebegriff	110
13.4	Die BRØNSTEDSCHE Säure-Base-Theorie	112
15.5	Rückblick	114
14	DIE AVOGADRO-ZAHL	116
14.1	Der Ölfleckversuch	116
14.2	Der PERRINSCHER Versuch	118
14.3	Elektrochemische Bestimmung von N_A	119
14.4	Direkte Messung von N_A	120
14.5	Die Bedeutung der AVOGADRO-Zahl heute	122
15	RÜCKBLICK	124
ANHÄNGE		
A 9.1	MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN	125
A 9.2	STÖCHIOMETRISCHES RECHNEN	131
A 9.3	OXIDATIONSZAHLEN	134
A 10.1	VERBRENNUNGSANALYSE NACH LIEBIG	138

A 10.2	STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH DUMAS	141
A 10.3	STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH KJELDAHL	143
A 10.4	SAUERSTOFFBESTIMMUNG	146
A 11.1	DAS BOHRSCHE ATOMMODELL	147
A 11.2	DER MILLIKAN-VERSUCH	154
A 11.3	DREHUNG DER POLARISATIONSEBENE	159
A 11.4	DAS PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE	161
A 12.1	BATTERIEN UND AKKUMULATOREN	175
A 12.2	BEZUGS- UND MESSELEKTRODEN	183
A 12.2.1	Normal- und Standardwasserstoffelektrode	183
A 12.2.2	Kalomel-Bezugselektrode	184
A 12.2.3	Silberchlorid-Bezugselektrode	184
A 12.2.4	Glaselektrode	185
	LITERATUR	191

1 EINFÜHRUNG

Moderne Chemie ist angewandte Atomistik: Man untersucht eine chemische Reaktion und versucht dann den Vorgang in Form einer Reaktionsgleichung zu beschreiben oder aber man stellt eine Reaktionsgleichung auf und berechnet mit Hilfe thermodynamischer Daten, ob die angenommene Reaktion freiwillig ablaufen wird bzw. welche Bedingungen eingehalten werden müssen, um sie zu erzwingen. Aber woher weiß man, dass es Atome tatsächlich gibt? Wie kann man Atomgewichte ermitteln? Woher kennt man die Wertigkeiten der verschiedenen Atome? Woher die räumliche Ausrichtung ihrer Bindungen? Und wie kann man die Formel und den räumlichen Bau von Molekülen ermitteln?

Heute lassen sich all diese Fragen leicht beantworten: Mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes und des Rasterkraftmikroskopes lassen sich einzelne Atome sichtbar machen, mit Hilfe von Massenspektrometern kann man Atomgewichte mit größter Präzision bestimmen und die Röntgenstrukturanalyse liefert alle Daten über den Bau von Molekülen. Zudem kennt man die LOSCHMIDTSCHES Zahl, man kann also die Zahl von Atomen oder Molekülen pro Gramm einer Reinsubstanz angeben.

Nicht selten werden Schüler, aber auch Studenten, mit den eben skizzierten Antworten abgespeist, obwohl es zu den ganz großen Leistungen des menschlichen Geistes gehört, viele dieser Fragen schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts beantwortet zu haben, wobei die o.g. Geräte nicht zur Verfügung standen!

Diese Schrift wendet sich an Studenten der Chemie, die an einem tieferen Verständnis ihres Faches interessiert sind, aber auch an angehende Studienräte, die ihre Schüler mehr als nur oberflächlich für Chemie begeistern wollen. Letzteres ist durchaus möglich, denn die meisten klassischen Versuche lassen sich mit einfachen Mitteln im gymnasialen Chemieunterricht durchführen und von Schülern deuten, sofern man zunächst von „klassischen Begriffen und Definitionen“ ausgeht, die für Anfänger wesentlich besser verständlich sind als die modernen Begriffe und Definitionen. Mit einer „modernen“ chemikalienfreien und gerätefreien Chemiesammlung, in der Smartboard und PC den Schülern lediglich eine „virtuelle Chemie“ auftischen, lassen sich die beschriebenen Experimente freilich nicht durchführen. Im Hauptteil dieser Schrift werden die entsprechenden Versuche ausführlich besprochen, entweder direkt in den entsprechenden Kapiteln, oder aber im jeweiligen Anhang zu denselben.

Natürlich zeichnet der Hauptteil dieser Schrift die historische Entwicklung in etwa nach, es sei jedoch davor gewarnt, diesen Teil als „Geschichte der Chemie des 19. Jahrhunderts“ misszuverstehen: Erst als CANNIZZARO auf dem „*Chemiker-Kongress von Karlsruhe*“ im Jahre 1860 die schon lange bekannten, jedoch ignorierten, Erkenntnisse AVOGADROS aus dem Jahre 1811 in die Chemie einführte, wurde die Atomistik allgemein akzeptiert. Die Jahrzehnte davor werden von manchen Chemiehistorikern als das „Zeitalter der Verwirrung“ bezeichnet, zum einen, weil viele Chemiker die Atomistik ablehnten und daher z.B. Analysenergebnisse weiterhin in Gewichtsprozenten angaben, ohne diese dann in chemische Formeln umzurechnen, zum anderen, weil viele Atomgewichte in Wahrheit Äquivalentgewichte waren, die erst mit einem passenden Faktor in die entsprechenden Atomgewichte umgerechnet werden mussten, und dies war ohne AVOGADROS Hypothese nicht möglich. Dies führte beim Aufstellen von Formeln natürlich zu großer Verwirrung. Ein Beispiel:

In Ameisensäure (H_2CO_2) kommen auf 2g Wasserstoff 12g Kohlenstoff und 32g Sauerstoff. Schreibt man Sauerstoff das Atomgewicht 8 zu, führt das zur Formel H_2CO_4 ; schreibt man andererseits Kohlenstoff das Atomgewicht 6 zu, erhält man $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$.

Nun neigt die Nachwelt stets dazu, geschichtliche „Brüche“ mit dramatischen Ereignissen (z.B. großen Schlachten) und/oder den Namen „großer Männer“ zu verbinden, und dies ist auch unumgänglich, denn nur derartige „Zeitmarken“ ermöglichen es, in der uferlosen Welt der Geschichte die Orientierung zu wahren. Tatsächlich sind die Vorgänge jedoch stets wesentlich komplexer! Und dies gilt auch für die „Geschichte der Chemie“: Wissenschaftshistoriker konnten immer wieder nachweisen, dass bestimmte Ideen und Erkenntnisse schon sehr viel früher mehr oder weniger vollständig formuliert wurden, wobei die entsprechenden Namen heute nur noch wenigen Spezialisten bekannt sind. KEKULÉ hat dies während der „KEKULÉ-Feier“ 1890 folgendermaßen ausgedrückt (zitiert nach WIKIPEDIA):

„Man hat gesagt: die Benzoltheorie sei wie ein Meteor am Himmel erschienen, sie sei absolut neu und unvermittelt gekommen. Meine Herren! So denkt der menschliche Geist nicht. Etwas absolut Neues ist noch niemals gedacht worden, sicher nicht in der Chemie.“

Im Hauptteil dieser Schrift werden all diese „Vorahnungen“, Umwege und Irrungen nicht beschrieben, der Interessierte sei auf einschlägige historische Werke verwiesen, von denen einige im Anhang aufgeführt werden. Diese Schrift will vielmehr die grundsätzlichen Ideen und Zusammenhänge aufzeigen, die in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts zur „klassischen Atomtheorie“ führten und damit zur Enträtselung der Materie, soweit dies mit chemischen Methoden möglich war, aber auch einige grundsätzliche Schwierigkeiten herausarbeiten.

Gesetze und Definitionen sind so formuliert, dass sie für heutige Schüler einsichtig sind. Die Originalformulierungen der Gesetze werden nicht gegeben, bei den Begriffsdefinitionen kommt die Schwierigkeit hinzu, dass sich auch diese schrittweise entwickelten und auch nicht immer von allen Chemikern akzeptiert wurden. Die in dieser Schrift gegebenen Definitionen sind zwar „klassisch“, stehen aber zugleich oft am Ende eines jahrzehntelangen Ringens.

Die Lebensdaten und Lebensläufe der im Text zitierten Personen sind stets WIKIPEDIA entnommen. Die Originalartikel geben noch zahlreiche weitere Informationen, zudem enthalten sie Links zu ergänzenden Seiten. Ich werde in den folgenden Kapiteln nicht immer wieder auf diese wichtige Quelle aufmerksam machen.

Wenn es mir gelungen ist, bei einigen Lesern das Interesse an der geschichtlichen Entwicklung der Chemie zu wecken (s. Literaturliste), wäre der Zweck dieser Schrift erfüllt, denn die Geschichte der Chemie mit all ihren Vorahnungen, Umwegen und Wirkungen ist deshalb so faszinierend, weil sie das jahrhundertelange Ringen des menschlichen Geistes mit den Rätseln der Materie widerspiegelt, und noch immer gibt es diesbezüglich vieles zu entdecken!

2. EMPIRISCHE CHEMIE

Gerben

Schon vor rund 100.000 Jahren besiedelten die Neandertaler den europäischen Kontinent bis an die Grenzen der Tundren. Dies war jedoch nur möglich, weil sie über Fellkleidung verfügten, auch wenn dies archäologisch natürlich nicht mehr nachweisbar ist. Es genügt jedoch nicht, Tierfelle innenseitig zu säubern und danach zu trocknen, denn die Felle werden dann brüchig, und werden sie feucht, gehen sie in Fäulnis über. Die Neandertaler waren folglich in der Lage die Tierfelle zu gerben. Vermutlich wandten sie die uralte „Fettgerbung“ an: Hierbei werden die Felle innenseitig immer wieder mit bestimmten tierischen Fetten eingerieben, wobei durch Luftoxidation dann Oxidationsprodukte entstehen, die gerbend wirken, also die Kollagenfibrillen der Lederhaut vernetzen. Diese Art der Gerbung gelingt jedoch nur mit ganz bestimmten Fetten, nämlich Fischtran oder Hirn. Nur Fette mit einem hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren sind geeignet, denn nur diese Fettsäuren unterliegen der Luftoxidation. Man kann nur staunen, dass die Neandertaler und nach ihnen die modernen Menschen die richtigen Fette ermittelten und sich von den zahlreichen Misserfolgen nicht entmutigen ließen!

Auch die klassische „Lohgerbung“ ist uralte: Die Häute werden zunächst „zugerichtet“, d.h., unbrauchbare Teile werden entfernt. Danach behandelt man die Häute mehrere Tage lang mit Kalkmilch, einer Suspension von gelöschtem Kalk (Ca(OH)_2) in Wasser, um die Häute zu enthaaren, danach muss man die Häute längere Zeit wässern, um die stark alkalische Kalkmilch zu entfernen. Schließlich wird das Unterhautbindegewebe mechanisch entfernt. Nun schließt sich der eigentliche Gerbevorgang an: Die Häute („Blößen“) werden in Gruben gelegt, die mit „Gerberlohe“ gefüllt sind, einem Sud aus gerbstoffreichen Pflanzen, Hölzern oder Rinden (Eiche, Kastanie, Fichte, in neuerer Zeit auch Mimosengewächse, Sumachgewächse, Quebrachoholz). Der Vorgang dauert mehrere Monate, ggf. sogar mehrere Jahre, wobei die Häute mehrfach entnommen und umgeschichtet werden müssen. Schließlich wird der Wassergehalt der gerbten und zugleich gequollenen Blößen reduziert, dann schließen sich weitere Nachbehandlungen an. Die klassische Lohgerberei ist somit ein komplizierter chemischer Prozess, wobei man bis heute keine Vorstellung davon hat, welche Beobachtungen zur Entwicklung der Lohgerberei führten, denn „Kurzzeitversuche“ mit Pflanzenextrakten bewirken keine Gerbung!

Färben

Mit dem Aufkommen von Textilien zu Beginn der Jungsteinzeit war sicherlich auch der Wunsch verbunden, diese zu färben. Voraussetzung für eine gleichmäßige Färbung ist die sorgfältige Reinigung, insbesondere die Entfettung der noch ungefärbten Textilien. Hierzu wurde vermutlich die stark alkalische Lösung von Pottasche verwendet (ausgeglühten Pflanzenasche, i.w. Kaliumcarbonat, K_2CO_3), vielleicht auch damals schon ausgefauter Urin (schwach alkalische Ammoniaklösung). Die Gallier stellten aus Pottasche und tierischen Fetten eine Haarpomade her und waren daher vermutlich auch in der Lage, Schmierseife herzustellen.

Am einfachsten ist die Färbung mit „Färber-Wau“ (*Reseda luteola*). Die blütentragenden Ästchen enthalten gelbes Luteolin und Apigenin (2 bis 4 % Farbstoff in der Trockenmasse), das sich leicht mit Wasser ausziehen lässt. Das Farbstoffgemisch zieht direkt auf Wolle auf, aber auch auf Leinen.

Schwieriger ist schon das Färben mit dem Inhaltsstoff der „Krapp-Pflanze“ (*Rubia tinctorum*), dem Alizarin, das beim Trocknen der Rhizome freigesetzt wird (5 – 7% der Trockenmasse). Die wässrige Lösung ist zwar intensiv gefärbt, besitzt jedoch keine „Färbekraft“. Die Textilien müssen zuvor mit einer Alaunlösung „gebeizt“ werden; taucht man sie dann in die Alizarinlösung, entsteht auf der Faser eine rote, unlösliche Verbindung.

Auch das Färben mit Indigo ist nicht einfach. In Europa verwendete man als Indigoquelle den „Färberwaid“ (*Isatis tinctoria*). Die oberirdischen Pflanzenteile werden zerquetscht, mit Urin und Pottaschelösung befeuchtet und einem Fermentationsprozess unterworfen. Hierbei wird das Glycosid Indican in seine Komponenten, nämlich Zucker und Indoxyl, gespalten. Für den Färbevorgang stehen nun zwei Wege offen: Entweder laugt man das Indoxyl aus, tränkt die Textilien mit dieser Lösung und „verhängt“ die feuchten Textilien, wobei durch Luftoxidation blaues unlösliches Indigo auf der Faser niedergeschlagen wird; oder aber man lässt durch Luftoxidation der oben beschriebenen Lösung zunächst unlösliches Indigo entstehen, das abgetrennt, getrocknet und dann gehandelt werden kann. Um zu färben, wird das so gewonnene Indigo in Wasser suspendiert, dem man Urin und verschiedene organische Substanzen zusetzt. Durch die Tätigkeit von Bakterien entsteht unter Luftabschluss wasserlösliches gelbes Leuko-Indigo, mit dem man die Textilien tränkt. Durch Luftoxidation wird dann Indigo rückgebildet. Beide hier beschriebenen Lösungen bezeichnet man als „Küpen“, die Färbemethode als „Küpenfärberei“.

Schon die wenigen hier beschriebenen Färbeverfahren haben eines gemeinsam: Es handelt sich um komplexe chemische Prozesse, deren Einzelschritte, wie hier nicht näher beschrieben, ineinander greifen müssen und daher eine sorgfältige „Prozesskontrolle“ erfordern.

Alkoholische Getränke

Lässt man Obstsaft längere Zeit stehen, entwickeln sich „wilde Hefen“, die eine Gärung bewirken, bei der aus Traubenzucker Alkohol und Kohlendioxid entsteht. Dieses „Verfahren“ zur Herstellung berauschender Getränke ist sicherlich uralte, es erfordert keinerlei Erfahrung.

Anders die Bierbereitung, die mit Sicherheit bei den Germanen bekannt war –TACITUS berichtet mit leichtem Schaudern über dieses „Cerevisia“ genannte Getränk. Die Herstellung von Bier ist ein hochkomplexer Prozess, der nur bei einer sehr gründlichen „Prozesskontrolle“ gelingt, wobei diese damals ohne Thermometer erfolgen musste!

Zunächst lässt man angefeuchtete Gerste vollständig auskeimen (Dauer: ca. 5 Tage); das Produkt wird als „Grünmalz“ bezeichnet. Nun wird der Grünmalz auf 80 bis 100 Grad erhitzt, wodurch die Keimung unterbrochen wird („darren“). Zahlreiche Enzyme werden inaktiviert, die Amylase bleibt jedoch erhalten. Das Produkt wird jetzt als „Malz“ bezeichnet. Dann wird das Malz zerkleinert („geschroten“) und mit warmen Wasser behandelt. Hierbei wird die Stärke in der Lösung suspendiert, gleichzeitig wird sie

durch die noch aktive Amylase zu Malzzucker abgebaut. Nebenher entstehen länger-kettige Zucker (Dextrine). Bei richtiger Temperaturführung flocken zudem Eiweiße aus. Die Herstellung dieser als „Maische“ bezeichneten Lösung erfordert viel Erfahrung. Ist die gesamte Stärke „verzuckert“, wird die Maische filtriert, der Flüssige Anteil ist die „Bierwürze“, die abermals geklärt werden muss. Nun wird die Bierwürze in der „Sudpfanne“ längere Zeit auf 100 Grad erhitzt und auf diese Weise sterilisiert (wilde Hefen!), zudem wird die Amylase denaturiert. Ab wann es üblich wurde, während des Siedens Hopfen zuzusetzen, ist unbekannt. Nach dem Abkühlen erfolgt dann die Gärung durch Zugabe von Bierhefe.

Die obige Beschreibung ist eine nur sehr grobe Skizze der Bierbereitung, aber sie genügt, um zu verstehen, dass die Bierbereitung in der Tat ein sehr komplexer Prozess ist. Wir verstehen, was bei den einzelnen Schritten geschieht, die damaligen Menschen hatten davon naturgemäß keine Ahnung, aber sie beherrschten diesen Prozess trotzdem!

Kupfer, Zinn, Blei und Bronze

In Europa setzt die „Bronzezeit“ um 2200 v.Chr. ein, wobei im vorderen Orient der Bronzezeit vermutlich eine kurze „Kupferzeit“ voranging.

In vielen Büchern ist zu lesen, dass die Menschheit lernte, Kupfer zu „erschmelzen“, aber das ist so falsch, denn selbst wenn es gelingt, Kupfererze zum Schmelzen zu bringen, erhält man nicht ein Milligramm Kupfer – man benötigt die Anwesenheit eines Reduktionsmittels. Vordergründig dient Holzkohle als Reduktionsmittel; wenn man aber Kupfererze zusammen mit Holzkohle unter Luftabschluss erhitzt, erhält man allenfalls an den Kontaktstellen zwischen Erz und Holzkohle ein wenig Kupfer, denn das eigentliche Reduktionsmittel ist Kohlenmonoxid. Man muss also den Tiegelinhalt unter mäßigem Luftzutritt hoch erhitzen, wobei Kohlenstoff unter diesen Bedingungen nicht zu Kohlendioxid, sondern zu Kohlenmonoxid verbrennt, einem bei hoher Temperatur recht reaktionsfähigen Gas, das dann dem Erz den Sauerstoff entzieht. Auf gleiche Weise lassen sich Zinn und Blei herstellen.

Sulfidische Erze lassen sich nicht direkt „verhütten“. Derartige Erze müssen zunächst an der Luft erhitzt werden, wobei der Schwefel verbrennt und gleichzeitig die entsprechenden Metalloxide entstehen („Röstvorgang“).

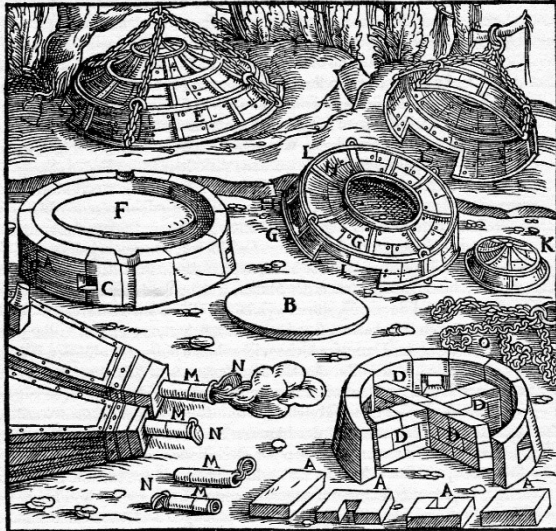
Verhüttet man Kupfer- und Zinnerze zusammen, erhält man „Bronze“. Eine andere Methode besteht darin, Kupfer zunächst zu schmelzen und dann metallisches Zinn zuzusetzen. Die damals hergestellten Bronzen waren „Gussbronzen“ mit einem Zinnanteil von 9 – 13% Zinn. Auch wenn dies nicht überliefert ist, kam bei der Bronzeherstellung sicherlich die Waage zum Einsatz.

Zink und Messing

Zinkerze lassen sich zwar leicht zu Zink reduzieren, jedoch verdampft das Zink sofort (Siedepunkt 907 °C), wobei sich momentan Zinkoxid bildet. Erst im 17. Jahrhundert gelang die Herstellung von elementarem Zink.

Trotzdem war die Herstellung von Messing schon im Altertum bekannt. Man stellte es durch gemeinsame Verhüttung von Kupfer- und Zinkerzen her. Der Zinkgehalt lag zwischen 20 und 36% (Tombak, Gelbguss).

Silber



Die Quadersteine („Werkstücke“) A. Die Bruchsteinplatte (der „Rundstein“) B. Die Luftlöcher C. Die Innenmauerung (das „Kreuz“) D. Der Treibhut E. Der Herd F. Die Ringe G. Die Stäbe der Verankerung H. Die Öffnungen des Treibhutes I. Die Haube („Stürze“) K. Die Ringe zum Aufhängen L. Die Formen M. Die Formklappen („Schnepplerlein“) N. Die Ketten O.

Abb.2.1 Kupellationsofen
Aus AGRICOLA „De Re Metallis“



Der Ofen A. Die Holzschütte B. Die Silberglätte C. Das Blech D. Ein hungriger Meister isst Butter, damit das Gift, welches der Herd ausatmet, ihm nicht schadet; denn sie isst ein Spezialmittel dagegen E.

Abb.2.2 Kupellationsofen
Aus AGRICOLA „De Re Metallis“

Silbererze lassen sich besonders leicht zu Silber reduzieren, jedoch lässt sich das Silber gewöhnlich nicht „ausbringen“, da es in Form kleiner Flitter an der Schlacke haften bleibt. Zudem ist das Silber mit Kupfer und Wismut verunreinigt.

Schon zu Beginn der Bronzezeit war die Reinigung von Silber durch „Kupellation“ bekannt. Ausgangsprodukt war entweder silberhaltiges Blei („Reichblei“) oder ziemlich reines Silber, das zunächst mit einem Überschuss an Blei zusammengeschmolzen werden musste. Diese Blei-Silber-Schmelze wurde dann in kleinen, porösen Tiegeln aus Knochenasche (Cupellen) längere Zeit an der Luft erhitzt, wobei Blei in Bleiglätte übergeht (gelbes Bleioxid, PbO). Gleichzeitig werden auch alle anderen Verunreinigungen, mit Ausnahme von Gold, zu den entsprechenden Oxiden aufoxidiert, die sich in der geschmolzenen Bleiglätte lösen. Diese wiederum wird von dem porösen Tiegelmateriale aufgenommen. Schließlich reißt die verbleibende dünne Oxidschicht auf und das reine Silber wird sichtbar („Silberblick“). Das so gereinigte Silber wird als „Blicksilber“ bezeichnet, der Reinsilbergehalt liegt bei über 95%.

Später wurde die Kupellation in technischem Maßstab angewandt (Abb.2.1 und 2.2). Silbererze werden zusammen mit einem großen Überschuss an Bleiglätte in Schachtofen verhüttet, wobei am unteren Ende des Schachofens silberhaltiges „Reichblei“ abfließt. Dieses gibt man in den „Kupellationsofen“, der über der Feuerung eine große flache Keramikschale besitzt, in der man das Reichblei erneut schmilzt. Über diese Schale stülpt man eine Glocke, die an ihrer Basis mehrere Öffnungen besitzt, ferner

eine weitere Öffnung an ihrem höchsten Punkt. Durch die „Kaminwirkung“ dieser Anordnung strömt ständig Luft über das geschmolzene Reichblei, wobei der Bleianteil in Bleiglätte übergeht, die bei hinlänglich hoher Temperatur geschmolzen vorliegt und über die seitlichen Öffnungen der Kuppel abfließt („Glättégassen“). Diese Bleiglätte kann erneut zur Silbergewinnung eingesetzt werden. Schließlich verbleibt das recht reine „Blicksilber“, das, wie hier nicht weiter ausgeführt, weiteren Reinigungsoperationen zugeführt werden kann.

Eisen und Stahl

Die Gewinnung von Eisen in kleinem Maßstab lässt sich bis 2000 v.Chr. nachweisen. Außerdem wurde schon sehr früh Meteoreisen (kenntlich an seinem Nickelgehalt von etwa 7%) zu Schmuckstücken und Klingen verarbeitet. Eisen muss damals sehr wertvoll gewesen sein. In Europa beginnt die Eisenzeit um 800 v.Chr. Eisen wurde in etwa ein Meter hohen „Rennöfen“ erzeugt, wobei die geschmolzene Schlacke am unteren Ende des Ofens „heraus rann“ (daher der Name), während das Eisen im Inneren ungeschmolzen zurück blieb. Nach Zerstörung des Ofens wurde die „Eisenluppe“ abermals erhitzt und mit schweren Schmiedehämmern bearbeitet, um die verbliebene Schlacke herauszuquetschen. Gleichzeitig sank der Kohlenstoffgehalt auf unter 2%. Das so behandelte Eisen wird als „Schmiedeeisen“ bezeichnet.

Gelingt es, den Kohlenstoffanteil im Werkstück gleichmäßig (!) auf unter 2% zu senken, erhält man „Stahl“, der durch Abschrecken mit Wasser gehärtet werden kann. Der so gehärtete Stahl ist jedoch wegen seiner Sprödigkeit unbrauchbar, man muss ihn eine gewisse Zeit auf Temperaturen zwischen ca. 200 bis 600 °C erhitzen, wobei die Härte ab- und die Zähigkeit wieder zunimmt („Anlassen“).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Episode der Thiedreksaga: Wieland schmiedet ein Schwert, ist mit dessen Schärfe jedoch unzufrieden. Er zerfeilt das Schwert, mischt die Späne mit Weizenmehl und gibt diese Mischung Gänsen zu fressen, die drei Tage gehungert haben. Aus dem Kot dieser Gänse ersmilzt Wieland erneut Stahl, der dann ein wesentlich schärferes Schwert liefert.

Diese Geschichte ist derart abseitig, dass man sie wohl als unverstandene Reminiszenz an ein spezielles Verfahren der Stahlhärtung deuten muss: Umgibt man nämlich Stahl mit einem Gemisch aus Sand und organischem Material (Blut, Kot) und erhitzt das Ganze, so wird Stickstoff freigesetzt, der in die äußerste Schicht des stählernen Werkstückes eindringt – die Oberfläche wird „nitriert“ und dabei erheblich härter; zudem wird sie auch korrosionsfester. Ob ein derartiges Verfahren während der Zeit der Völkerwanderung oder davor tatsächlich angewandt wurde, ist allerdings nicht bekannt.

Salpetergärten

Im 13. Jahrhundert wurde in Europa das Schießpulver bekannt, und sogleich erfolgte eine große Nachfrage nach „Kalisalpeter“ (Kaliumnitrat, KNO_3). Offenbar war bekannt, dass man auch aus „Mauersalpeter“ (Kalziumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) Schießpulver herstellen kann, das allerdings schon nach sehr kurzer Zeit unbrauchbar wird, da Mauersalpeter Luftfeuchtigkeit anzieht und zerfließt. Löst man jedoch Mauersalpeter und versetzt die Lösung mit ebenfalls wasserlöslicher Pottasche (Kaliumcarbonat, K_2CO_3), so erhält

man durch „doppelte Umsetzung“ löslichen Kalisalpeter und unlöslichen Kalk (Kalziumcarbonat, CaCO_3). Beim Eindampfen der geklärten Lösung kristallisiert dann Kalisalpeter aus.

Um vom sehr ineffektiven Sammeln von Mauersalpeter unabhängig zu werden, ging man zur Anlage von „Salpetergärten“ über. Man mischt groben Sand, Kalk, Pflanzenasche, Schlachtabfälle, Blut, Urin und Fäkalien und schichtet diese Mischung zu langen, etwa 1m hohen Mieten auf, die von Dächern vor Regen geschützt werden. Diese Mieten werden feucht gehalten und immer wieder mit Urin begossen. Gelegentlich muss man sie umgraben, nach etwa zwei Jahren sind die Mieten „reif“, 6kg Mietenmaterial liefern ca. 1 kg Kalisalpeter.

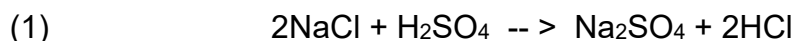
In den Mieten laufen mehrere Reaktionen ab: Die tierischen Abfälle und der Urin verfaulen und setzen Ammoniak frei, das von nitrifizierenden Bakterien in Gegenwart von Sauerstoff (poröse Mieten!) in Salpetersäure umgesetzt wird. Durch Übersäuerung würde dieser Prozess rasch zu Erliegen kommen, aber die Salpetersäure reagiert sofort entweder mit dem beigegeführten Kalk zu Kalziumnitrat oder mit der ebenfalls beige-mischten Pottasche zu Kalisalpeter. Außerdem erfolgt zwischen Kalziumnitrat und Pottasche durch doppelte Umsetzung die Bildung von unlöslichem Kalziumkarbonat und löslichem Kalisalpeter. Nach etwa zwei Jahren wird die Miete abgetragen und mit Wasser ausgelaugt. Die geklärte Lösung wird dann eingedampft, wobei Kalisalpeter auskristallisiert. Wichtig ist es, die Lösung vor dem Eindampfen mit einem geringen Überschuss an Pottasche zu versetzen, damit der Kalisalpeter keine Reste von Mauersalpeter mehr enthält.

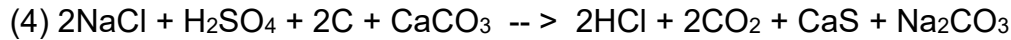
Wir haben hier also eine Kombination von zwei biochemischen Prozessen vor uns (Fäulnis, Nitrifizierung) mit mehreren anorganischen Prozessen (Neutralisierung der Salpetersäure, direkte Bildung von Kaliumnitrat, indirekte Bildung von Kaliumnitrat durch doppelte Umsetzung), und das zu einer Zeit, als die Praktiker all diese Prozesse gar nicht durchschauen konnten!

LEBLANCSCHES Sodaverfahren

Im Jahre 1791 erhielt NICOLAS LEBLANC (1742 – 1806) das Patent für die Herstellung von Soda aus Kochsalz, zu einer Zeit also, die weder chemische Formeln noch Reaktionsgleichungen kannte! Zunächst wird Kochsalz mit Schwefelsäure zu Natriumsulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt (1). Das Sulfat wird dann mit Holzkohle und Kalkstein gemischt und in rotierenden Trommeln erhitzt. Es laufen gleichzeitig zwei Reaktionen ab: Natriumsulfat wird zu Natriumsulfid reduziert (2), das dann mit Kalkstein zu unlöslichem Kalziumsulfid und löslichem Natriumcarbonat (Soda) reagiert (3). Der „schwarze Kuchen“ wird mit Wasser ausgelaugt, die geklärte Lösung wird dann eingedampft, wobei Natriumcarbonat auskristallisiert, je nach Temperatur der Lösung als $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Kristallsoda), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sodamonohydrat) oder als Na_2CO_3 (wasserfreie Soda).

Hier die Reaktionsgleichungen:





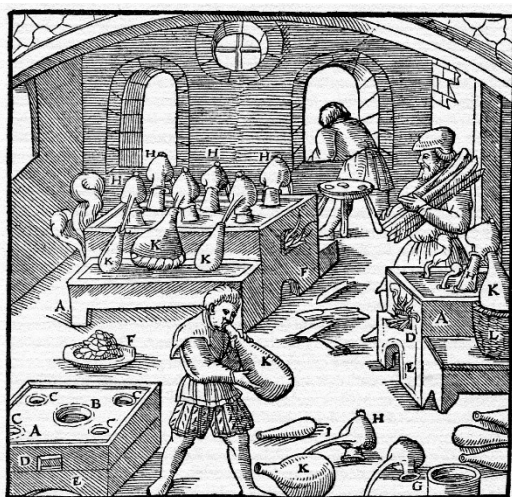
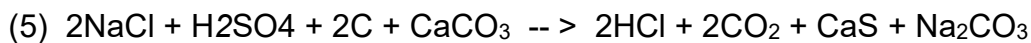
Das Verfahren war ursprünglich sehr umweltschädlich, da der Chlorwasserstoff einfach in die Umwelt entlassen wurde. Zudem wurde das unlösliche Kalziumsulfid einfach „auf Halde“ gelegt, wobei dieses unter Freisetzung von giftigem Schwefelwasserstoff allmählich zersetzt wurde.

Später wurde Chlorwasserstoff in Wasser eingeleitet, wobei man „vermarktungsfähige“ Salzsäure erhielt.

1860 wurde das LEBLANC-Verfahren durch das SOLVAY-Verfahren abgelöst, das auch heute noch fast ausschließlich angewandt wird.

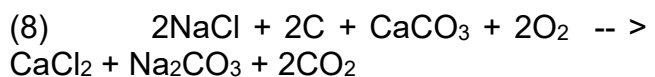
Trotzdem ist das LEBLANC-Verfahren keineswegs obsolet, denn wenn Drittwelt-Staaten über größere Vorkommen an Natriumsulfat verfügen, entfällt der Einsatz teurer Schwefelsäure. Außerdem kann man das anfallende Kalziumsulfid zu wertvollen Gips aufoxidieren.

Eine andere Möglichkeit der Optimierung besteht darin, mit Hilfe des anfallenden Chlorwasserstoffes Kalziumsulfid zu Kalziumchlorid und Schwefelwasserstoff umzusetzen (5), der dann zu Prozessschwefelsäure aufoxidiert werden kann (6).



Der Ofen A. Seine runde Öffnung B. Die Windlöcher C. Die Öffnung D. Das Windloch unter dieser E. Der Tiegel F. Kolben G. Helix H. Die Helixschnecke I. Vorlagen K. Der Korb, in den die Vorlage gefügt wird, damit sie nicht zerbricht L.

Abb. 2.3 Destillation
Aus AGRICOLA, „De Re Metallica“



Zusammenfassung

Die angeführten Beispiele zeigen, dass ganze chemische Prozesse schon seit vielen tausend Jahren beherrscht und angewandt wurden. Die Beispiele ließen sich beliebig erweitern: Die Glasherstellung wurde vermutlich um 1600 v.Chr. in Mesopotamien entdeckt, archäologisch belegt ist sie seit 1450 v.Chr. in Ägypten; Porzellan wurde seit 620 v.Chr. in China nach geheimen Rezepten hergestellt, „nacherfunden“ wurde die Porzellanherstellung um 1709 durch den deutschen Alchemisten BÖTTGER (1682 – 1719). Hierher gehören ferner die diversen Herstellungs-

verfahren für Keramiken, die Herstellungsverfahren für Keramikglasuren, viele hier nicht erwähnte Färbemethoden, die Herstellung zahlreicher organischer und mineralischer Kosmetika und Heilmittel, die Herstellung von Schwefel- und Salpetersäure im ausgehenden Mittelalter, ferner die Entdeckung zahlreicher weiterer Elemente und Pflanzeninhaltsstoffe noch vor der Zeit LAVOISIERS (1743 – 1794), mit der man die „moderne Chemie“ beginnen lässt.

Es gibt somit eine sehr lange Tradition „praktischer Chemie“, ob es aber auch theoretische Konzepte gab, ist unbekannt. In Schriftkulturen wären entsprechende Texte zwar denkbar, aber die Praktiker gehörten ganz überwiegend den sozialen Unterschichten an. Sie konnten vermutlich gar nicht schreiben, und wenn, hätten sich die Vertreter der Oberschichten für entsprechende Traktate sicherlich nicht interessiert. Zudem waren viele Verfahren „Werksgeheimnisse“. So informieren uns nur archäologische Funde über die Leistungen dieser frühen Praktiker.

3. ALCHEMIE

Die Herkunft des Wortes „Chemie“ ist umstritten. Man leitet das Wort entweder von dem griechischen Wort „*chimeia*“ ab („[Kunst der Metall] Gießerei“ im Sinne von „Stoffumwandlung“) oder von dem altägyptischen Wort „*kemi*“. Letzteres bedeutet „schwarz“, bezeichnet aber auch das von fruchtbarem schwarzem Nilschlamm bedeckte Unterägypten („*kemet*“). „Chemie“ wäre dann „die ägyptische Kunst“, eine durchaus plausible Deutung, denn die Mumifizierer des alten Ägyptens verfügten mit Sicherheit über reiche empirische Kenntnisse Stoffumwandlungen betreffend. Als arabisch sprechende Völker den vorderen Orient und Nordafrika besetzten, ließen deren Herrscher zahlreiche griechische Texte ins Arabische übersetzen, wobei man dem Wort „Chemie“ den arabischen Artikel „al“ voranstellte. Aus „Chemie“ wurde auf diese Weise „al Chemie“ und schließlich „Alchemie“.

Heute verstehen wir unter „Alchemie“ den fruchtlosen und nicht selten betrügerischen Versuch, aus unedlen Metallen Gold herzustellen. Schon 1494 schreibt SEBASTIAN BRANT (1457–1521) in seiner Satire „*das Narrenschiff*“ die folgenden Zeilen:

*Damit ich nicht vergess hiebie
Den großen B'schiss der Alchemie*

Ein anderer Autor sagt über einen Zeitgenossen:

Hat viel gealchymeyt und viel verthan ...

Großes Ansehen genossen Alchemisten demnach nicht, aber ist dieses Urteil gerecht? Immerhin beschäftigten sich auch viele gebildete Personen der höchsten Kreise mit Alchemie, so z.B. ALBERTUS MAGNUS (~1200 – 1280), um nur einen von vielen zu nennen.



Abb. 3.1 Karikatur aus dem 15.JH.



Abb. 3.2 Satirisches Bild von PIETER BREUGHEL, 16.JH

Zur Klärung dieser Frage greife ich auf die gut belegte Entwicklung der antiken Astronomie zurück.

Babylonischen Astronomen war es gelungen, gestützt auf tausendjährige Beobachtungen, die Positionen der sichtbaren Planeten relativ zur „Fixsternkugel“ recht genau vorherzuberechnen. Die Rechenvorschriften sind auf Tontafeln überliefert, sie erinnern

an Computerprogramme, denn der Anwender musste die Gedanken hinter den Vorschriften gar nicht verstehen, er musste lediglich unter Beachtung der einschränkenden Vorschriften korrekt rechnen. Trotz dieser Meisterleistungen kann man nicht wirklich von „Wissenschaft“ sprechen, denn es fehlte ein allgemeingültiges „Konzept“. Naturvorgänge korrekt beschreiben ist eben noch keine Wissenschaft.

Um 140 n. Chr. schuf CLAUDIUS PTOLEMÄUS (100 – 160 n. Chr.) das nach ihm benannte „geozentrische Weltbild“. Alle Planeten sind an sich drehende Kristallkugeln angeheftet (den „Epizykeln“), die ihrerseits von je einer deutlich größeren Kristallkugel, dem „Deferenten“ mitgenommen werden. Die Planeten beschreiben also räumliche Bahnen (konkret: Epizykloiden), wobei wir von der Erde aus lediglich die zweidimensionale Projektion dieser Bahnen auf die Himmelskugel sehen – die scheinbaren Bahnen der Planeten. Durch passende Wahl der jeweiligen Parameter war es möglich, die scheinbaren Positionen aller Planeten zufriedenstellend vorherzuberechnen.

Heute wissen wir, dass dieses Weltbild falsch war, trotzdem ist seine Erschaffung eine „wissenschaftliche Leistung“, denn erstmalig steht hinter allen Berechnungen dasselbe „Konzept“. Zudem war das Teilkonzept der Unterscheidung zwischen „räumlicher Bahn“ und „scheinbarer Bahn“ durchaus fruchtbar, es wurde im „heliozentrischen Weltbild“ des KOPERNICUS (1473 – 1543) beibehalten. Man kann mit Fug und Recht sagen, dass erst PTOLEMÄUS den „Weltenraum“ in die Astronomie eingeführt hat – für die Babylonier waren die beweglichen Himmelskörper lediglich leuchtende Punkte, die sich an der Innenseite der Himmelkugel entlang bewegten.

Im Laufe der Jahrhunderte bildeten auch die Alchemisten Erklärungskonzepte aus, von denen die zwei wichtigsten hier vorgestellt werden.

Beim Schmieden von Eisen entstehen Funken, die zu einer schwarzen nichtmetallischen Substanz verbrennen, dem „Eisenhammerschlag“ (Fe_3O_4), und auch alle anderen damals bekannten Metalle, mit Ausnahme von Gold und Silber, gehen beim Erhitzen an der Luft in nichtmetallische Pulver über, sogenannte „Metallkalke“. Vermutlich waren es derartige Beobachtungen, die zu der Auffassung führten, alle Metalle seien eine Mischung aus einem „metallischen Prinzip“, genannt „*mercurius philosophorum*“ und einem „brennbaren Prinzip“, genannt „*sulphur philosophorum*“, wobei man den Terminus „*philosoph*“ am besten mit „Gelehrter“ übersetzt. Diese hypothetischen Stoffe dürfen keinesfalls mit dem real existierenden Quecksilber bzw. Schwefel gleichgesetzt werden!

Dieses Konzept erklärte sehr einfach die unterschiedlichen Edelkeiten der Metalle: Je geringer der Anteil an „*sulphur philosophorum*“, desto edler das Metall. Dieses Konzept enthielt aber auch immanent die Idee der Transmutation, denn gelingt es, den Gehalt an „*sulphur philosophorum*“ zu verringern, so verwandelt sich das unedlere Metall in ein edleres. Eine Erklärung für die Tatsache, dass nur ganz bestimmte Metalle existieren, Übergangsformen jedoch fehlen, konnten die Alchemisten, die diesem Erklärungskonzept anhängen, allerdings nicht geben.

Nun hätte es nahe gelegen, bei Transmutationsversuchen entweder von Eisen auszugehen (besonders hoher Gehalt an „*sulphur*“), oder von Kupfer (relativ geringer Gehalt an „*sulphur*“), tatsächlich beschäftigten sich die hier genannten Alchemisten auffallend häufig mit Blei und Quecksilber. Die Gründe sind zwar unbekannt, lassen sich jedoch vermuten. Man arbeitete damals im „Makromaßstab“, und so fand man nichts dabei,

ein ganzes Pfund Quecksilber unter der Esse zu verkochen – einziger „Arbeitsschutz“ ein mit Honig getränkter Lappen, den man vor Mund und Nase hielt. Sicherlich starben viele Alchemisten an Quecksilbervergiftung oder trugen schwere Nervenschäden davon, aber man darf annehmen, dass nicht selten kleine Mengen Gold am Boden des Tiegels zurückblieben, einfach deshalb, weil Rohquecksilber oft goldhaltig ist. Blei wiederum enthält nicht selten etwas Silber. Schon ein Promille Silber genügt, um beim „Abtreiben“ von einem Kilogramm Blei ein Gramm Silber zu liefern! Die Alchemisten mussten dies als erste Erfolge einer Transmutation fehldeuten.

Es sei ergänzt, dass PARACELSUS (1493 – 1541) noch ein drittes Prinzip hinzufügte, das „sal“ („kristallbildendes Prinzip“), denn man kannte inzwischen Schwefel- und Salpetersäure und hatte beobachtet, dass sich Metalle in diesen Säuren lösen, wobei „Salze“ auskristallisieren.

Ein weiteres, viel umfassenderes Konzept war das der „Urmaterie“ („*materia prima*“, auch „*hyle*“ genannt). Die Alchemisten dieser Schule gingen davon aus, dass alle real existierenden Stoffe Modifikationen derselben „Urmaterie“ sind. Gelingt es daher, einen geeigneten Stoff in Urmaterie zurück zu verwandeln, so sollte es möglich sein, alle anderen Stoffe herzustellen – auch dieses Konzept enthielt somit implizit die Idee der Transmutation. Der Vorgang der Rückverwandlung wurde gewöhnlich als „*nigredo*“ („Schwärzung“) bezeichnet, aber auch als „*putrefactio*“ („Fäulung“, „Verwesung“), und man darf annehmen, dass man tatsächlich Fleisch, aber auch Fäkalien, einem Verwesungsprozess unterzog, bei dem dann eine schwärzliche teerige Masse entstand. Kein Wunder, dass man Alchemisten auch als „Sudelköche“ bezeichnete.

Hat man erfolgreich die „*materia prima*“ hergestellt, wird diese schrittweise veredelt, und zwar durch die „*albedo*“ („Weißung“), die „*citrinitas*“ („Gelbung“) und schließlich durch die „*rubedo*“ („Rötung“), bei der dann Gold entsteht. Wie diese „Prozess-Schritte“ umgesetzt werden, verraten uns die entsprechenden Schriften naturgemäß nicht, allerdings kam parallel zu diesen Vorstellungen die Idee des „*lapis philosophorum*“ auf („Stein der Weisen“), auch „rote Tinktur“ oder einfach „Tinktur“ genannt (abgeleitet von *tingere* = färben). Modern gesprochen handelte es sich um einen „Katalysator“, der die oben genannten Schritte schon bei Zugabe winziger Mengen ablaufen ließ. So wird RAIMUNDUS LULLUS (1232 - 1316) der folgende Satz zugeschrieben:

„*Mare tingerem, si mare mercurius esset*“

Im Jahre 1597 erschien das von ANDREAS LIBAU (1555 – 1616, latinisiert: LIBAVIUS,) verfasste Buch „Alchemie“, das heute in deutscher Übersetzung wieder zugänglich ist. Obwohl LIBAU kein „Praktiker“, sondern auf Grund seiner Ausbildung eher ein Universalgelehrter war, ist das Werk noch heute lesenswert. Im ersten Teil, der „Handgriffslehre“, werden alle Laborgerätschaften der damaligen Zeit ausführlich beschrieben, ferner ihre Handhabung, zusammen mit zahlreichen weiteren Arbeitsmethoden. Viele Holzschnitte ergänzen diese Ausführungen. Dann folgen diverse Rezepturen, die einen Einblick in das Denken und Arbeiten der damaligen Alchemisten gestatten. Ob LIBAU den nach ihm benannten „*spiritus fumans Libavii*“ (wasserfreies Zinntetrachlorid, SnCl_4) tatsächlich hergestellt hat oder eine ältere Quelle zitiert, ist nicht bekannt. Die Herstellung durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Sublimat (Quecksilber-II-chlorid, HgCl_2) ist jedenfalls „nicht ohne“!

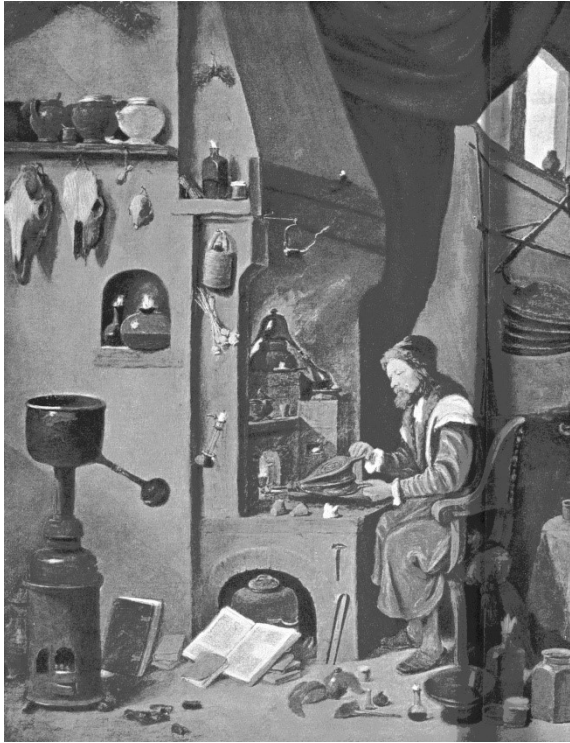


Abb. 3.3 Alchemistisches Labor
DAVID TENIERS d.j., 1650, Aus-
schnitt

Liest man die diversen Rezepturen des o.g. Werkes, so wird deutlich, wieviel Zeit und Mühe die damaligen Alchemisten aufwendeten, um die gewünschten Endprodukte zu erhalten, zudem erkennt man, dass diese Alchemisten durchaus eifrig die Waage einsetzten, um eine korrekte „Ausgangsmischung“ herzustellen. Andererseits dachten sie „qualitativ“, dies sei der Einfachheit halber an einem fiktiven Beispiel erläutert:

Löst man Gold in konzentrierter Salpetersäure, der man zuvor Kochsalz oder Salmiak zugesetzt hat („Königswasser“) und destilliert einen Teil der Lösung ab, wobei man die Dämpfe in konzentriertem Alkohol („Weingeist“) auffängt, so färbt sich der Alkohol durch Oxidationsprodukte gelb. Jeder Alchemist wäre überzeugt gewesen, die „Essenz“ des Goldes abgetrennt zu haben, auch wenn nach dem Abdampfen des Alkoholes kein Milligramm Gold übrig geblieben wäre und man umgekehrt aus dem Destillationsrückstand die gesamte eingesetzte Goldmenge hätte zurückgewinnen können.

Geradezu modern mutet dagegen das Werk „*De Re Metallica Libri XII*“ des GEORG BAUER an (1494 – 1555, latinisiert: GEORGUS AGRICOLA), das ein Jahr nach dessen Tod erschien. Auch dieses Werk ist heute in deutscher Übersetzung wieder zugänglich.

AGRICOLA war Arzt und Apotheker in St.Joachimsthal, später Stadtarzt in Chemnitz und dort viermal Bürgermeister. In zweiter Ehe heiratete er in eine der reichsten Familien dieser Stadt ein. Er interessierte sich für das Bergbauwesen seiner Umgebung, sammelte Informationen aus erster Hand und fasste diese dann in dem o.g. Werk zusammen, das zudem reich bebildert ist, so dass man heute z.B. die wasserbetriebenen „Förderkünste“ im Maßstab 1:1 problemlos nachbauen könnte. Dem Werk haftet nichts „mittelalterliches“ an; das Kapitel über „Berggeister“ findet man als „Anhang“, und man spürt, dass AGRICOLA dieses Kapitel nur „der Vollständigkeit halber“ durchaus distanziert beigefügt hat.

Es wird oft behauptet, das Durchführen quantitativer Analysen sei eine Errungenschaft der Neuzeit, wobei gewöhnlich LAVOISIER angeführt wird, aber das ist falsch. So gibt AGRICOLA detailliert das Verfahren an, mit dem zu seiner Zeit der Feingehalt von Goldmünzen ermittelt wurde. Heute wird Münzen ein „Nominalwert“ eingeprägt, moderne Münzen sind daher nichts anderes als „metallisches Papiergeld“. Zu AGRICOLAS Zeiten (und noch Jahrhunderte später) bemaß sich der Wert einer Münze nach ihrem Gewicht und ihrem „Feingehalt“ an Gold oder Silber. Beides wurde vom „Münzherren“ durch die Prägung garantiert, wobei natürlich die Versuchung groß war, das Münzgold mit Kupfer zu „verschneiden“, ein Betrug, den schon die römischen Kaiser

beherrschten. Zu AGRICOLAS Zeiten musste der Feingehalt an Gold i.d.R. mindestens 98,6% betragen. Hier nun die sinngemäß wiedergegebene Arbeitsvorschrift:

Die zu prüfende Goldmünze wird genau gewogen („Einwaage“) und in einem hierfür geeigneten kleinen Tiegel mit vier Teilen Silber zusammengeschmolzen, da der folgende Schritt nur mit goldarmen Silberlegierungen gelingt. Die Silbermenge ist unkritisch. Der Regulus wird dann zu einem dünnen Blech ausgehämert, aus dem Blech formt man ein lockeres Röllchen, das man in einem Glasgefäß mit Salpetersäure übergießt. Diese löst nun das gesamte Silber, ferner etwaige Verunreinigungen (Kupfer, ggf. Blei). Das Gold wird nicht angegriffen (weshalb man Salpetersäure auch als „Scheidewasser“ bezeichnete). Der verbleibende „Goldschwamm“ wird gewaschen, getrocknet und zur Auswaage gebracht.

Die Genauigkeit dieser Analysenmethode lässt sich abschätzen: Ein Dukat wiegt rund 3,5 Gramm, das kleinste Apothekergewicht ist das Gran (rund 50 mg), Apothekerwaagen müssen folglich noch auf eine Massendifferenz von 50 mg ansprechen. Damit beträgt die Genauigkeit mit Sicherheit 1,4%, vermutlich ist sie jedoch erheblich genauer, denn spricht die Waage noch auf 10 mg an, wäre die Genauigkeit 0,3%. Ein zu hoher Kupfergehalt konnte also sicher nachgewiesen werden.

Bemerkenswert sind nun zwei zusätzliche Angaben AGRICOLAS:

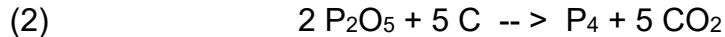
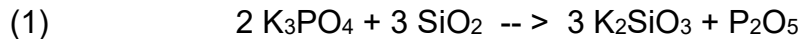
1. Bevor man die Salpetersäure verwendet löst man so lange metallisches Silber in derselben auf, wie ein weißer Niederschlag entsteht – ein Überschuss an gelöstem Silber stört nicht. Offenbar war bekannt, dass rohe Salpetersäure auch Gold angreift. Aus heutiger Sicht ist dies leicht zu erklären: Herstellungsbedingt dürfte Salpetersäure oft kleine Mengen Chlorid enthalten haben, wobei sich diese Säure dann mehr oder weniger wie „Königswasser“ verhielt. Chemisch gelöstes Silber bindet die Chloridionen, wobei Silberchlorid ausfällt.
2. AGRICOLA betont, dass man die Goldröllchen mit Regenwasser säurefrei waschen muss, keinesfalls mit Brunnenwasser. Man wusste folglich, dass Regenwasser stets kalkfrei ist, während kalkhaltiges Brunnenwasser die Analyse verfälscht.

Alchemisten waren aber auch durchaus „Laborpraktiker“. Dies zeigt das folgende Beispiel:

Im Jahre 1669 entdeckte der Hamburger Alchemist HENNING BRAND (~1630 - ~1692) den weißen Phosphor. Ausgangsprodukt war ein Fass Urin, den er in einer Hamburger Kaserne hatte sammeln lassen. Dieser Urin enthielt offenbar größere Mengen Eiweiß (s.u.), was auf einen schlechten Gesundheitszustand der Soldaten schließen lässt.

BRAND dampfte den Urin ein, wobei er eine schwarze Masse erhielt (verkohltes Eiweiß!). Um diese Masse einer Destillation zu unterziehen, vermischte er sie mit Sand, damit sie während der Destillation porös blieb. Die Destillation erfolgte bei sehr hoher Temperatur, die Dämpfe fing Brand unter Wasser auf. Er erhielt eine gelbliche wachsartige Masse, die wenig später als „Phosphor“ („Lichtträger“) bezeichnet wurde.

Ohne das zufällig anwesende Eiweiß, das während der Destillation in Kohlenstoff überging (Reduktionsmittel!) hätte BRAND keinen Phosphor erhalten, und auch der beige-mischte Sand (SiO_2) war entscheidend, wie die Reaktionsgleichungen zeigen:



BRAND verkaufte zunächst den von ihm hergestellten Phosphor für hohe Summen an reiche Interessenten, im Jahre 1676 verkaufte er dann das geheim gehaltene Verfahren für 200 Reichstaler an JOHANN DANIEL KRAFT. Im Jahre 1769 entdeckte CARL WILHELM SCHEELE (1742 – 1786) den Phosphorgehalt von Knochen, so dass man nun bei der Herstellung auf kostengünstige Knochenasche zurückgreifen konnte.

Man kann die Arbeitstechnik BRANDS nur bewundern. Selbst noch heute hätte ein angehender Chemiker große Schwierigkeiten, weißen Phosphor nach dem BRANDSCHEN Verfahren herzustellen!

Heute stellen wir uns Alchemisten als Sonderlinge vor, die in dunklen Gewölben, umgeben von phantastisch geformten Apparaturen, obskure Versuche durchführten. Aber diese Vorstellung ist sicherlich falsch, denn die Durchführung alchemistischer Arbeiten war sehr kostspielig, nur reiche Personen und Klosterbrüder konnten sich das leisten; es ist bekannt, dass sich sogar Könige und Päpste mit Alchemie beschäftigten. Der „Durchschnittsalchemist“ musste jedoch zugleich einem „Broterwerb“ nachgehen, er wird daher in seinem Labor auch Elixiere, Duftwässer und diverse Arzneien hergestellt haben. Es gab sicherlich alle Übergänge zwischen „echten Alchemisten“ und Praktikern, die sich nur nebenher mit Alchemie beschäftigten.

Stellvertretend seien hier drei sehr erfolgreiche Vertreter der „praktischen Chemie“ genannt: GLAUBER, KUNCKEL und BÖTTGER, deren Lebenswege man bei WIKIPEDIA ausführlich nachlesen kann.

JOHANN RUDOLPH GLAUBER (1604 - 1670) war ein durch und durch praktischer Chemiker, der zunächst in vielen Orten Deutschlands tätig war. 1654 ließ er sich dann endgültig in Amsterdam nieder, wo er ein großes Labor betrieb und zahlreiche Chemikalien in fast industriellem Maßstab herstellte. Zugleich verbesserte er viele schon bekannte Herstellungsverfahren und Apparaturen. Man sagt, er sei der erste Chemiker gewesen, der von seiner Tätigkeit leben konnte.

JOHANNES KUNCKEL (1630 – 1703) beschäftigte sich mit der Herstellung verschiedener hochwertiger Gläser, fand ein deutlich verbessertes Verfahren zur Herstellung von Rubinglas und stellte mit Metalloxiden gefärbte Gläser her. Ab 1678 war er Leiter der Glashütte von Potsdam-Drewitz. Sein Gehalt erhielt er vom Kurfürstlichen Hof, der KUNCKEL bis zu seinem Tod förderte.

JOHANN FRIEDRICH BÖTTGER (1682 – 1719) absolvierte zunächst eine Lehre als Apotheker. Im Jahre 1701 führt er seinem Lehrherren, dem Apotheker ZORN, im Beisein mehrerer Zeugen, die Transmutation von Silber in Gold vor. Dieser Taschenspielertrick hatte fatale Folgen: Er wird wenig später von seinem Landesherrn, FRIEDRICH III., vorgeladen. Daraufhin flieht er nach Wittenberg und erbittet Schutz, der ihm von

„AUGUST DEM STARKEN“ auch gewährt wird, allerdings unter starker Einschränkung seiner persönlichen Freiheit, die er erst 1714 wiedererlangt.

Zugleich werden seine chemischen Forschungen recht großzügig gefördert. BÖTTGER benötigt hochfeuerfeste Tiegel und Öfen, die eine sehr hohe Temperatur liefern. Diese Gerätschaften muss er selbst herstellen, und zwar mit der Auflage, nur im Lande vorkommende Rohstoffe zu verwenden. Im Zuge dieser Versuche gelingt ihm die Herstellung von rötlichem harten Steinzeug, dann im Jahre 1708 die Herstellung eines weißen Hartporzellans. Zudem entwickelt BÖTTGER geeignete Glasuren und Mineralfarben für das Dekor. Schließlich wird er zum Leiter der „Sächsischen Porzellanmanufaktur“ ernannt. Statt des „roten Goldes“ hatte BÖTTGER seinem Landesherrn „weißes Gold“ beschert.

BÖTTGER wurde zwar immer wieder aufgefordert, Gold herzustellen, aber die sehr großzügige Förderung durch den Sächsischen Hof, trotz aller diesbezüglichen Misserfolge, deutet darauf hin, dass sich BÖTTGER wohl schon länger mit der Herstellung hochwertiger Keramiken beschäftigt hatte und dass seine Arbeiten auf diesem Gebiet, zusammen mit den Versuchen seines Mentors TSCHIRNHAUS (1651 – 1708), sehr systematisch und zugleich sehr umfänglich waren, anders lässt sich nicht erklären, dass man schon kurze Zeit nach der Entdeckung der Porzellan-Rezeptur eine ganze Manufaktur ins Leben rufen konnte.

Im 17. Jahrhundert erlosch allmählich das Interesse an alchemistischen Versuchen, denn man dachte nun rationaler. Eingeläutet wurde dies durch das Werk „*The Sceptical Chymist*“ des ROBERT BOYLE (1626 – 1691). Diese Verlagerung vom spekulativen Denken hin zu scharfer Naturbeobachtung lässt sich an der nun einsetzenden Entdeckung zahlreicher Elemente zeigen:

Schon im Altertum bekannt:

Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Arsen, Antimon, (Zink als Legierungsbestandteil)

Bis 1500: Wismut

Bis 1700: Phosphor

Bis 1800: Kobalt, Platin, Zink, Nickel, Magnesium, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Mangan, Wasserstoff, Molybdän, Tellur, Wolfram, Zirkon, Uran, Strontium, Titan, Yttrium, Strontium, Beryllium, Chrom

Angemerkt sei, dass viele metallische Elemente noch nicht als „freie“ Elemente dargestellt werden konnten, sondern lediglich chemisch gebunden in Form ihrer Salze identifiziert wurden.

Im 18. Jahrhundert kam es dann zu einer literarischen Nachblüte der Alchemie: Es erschienen viele esoterische Traktate, in denen die Autoren sowohl von der Bildersprache der Alchemisten als auch von deren Allegorien Gebrauch machten. Ein Beispiel hierfür ist die reich bebilderte Schrift des STOLZIUS VON STOLZENBERG „*Chymisches Lustgärtlein*“ (1624). Es ist jedoch sehr fraglich, ob die Autoren dieser Schriften jemals alchemistische Experimente durchgeführt haben, und wenn, dann dienten die

Vorgänge in Tiegel und Glaskolben wohl eher als „Meditationshilfen“ – mit Alchemie im eigentlichen Sinne haben diese Schriften nichts mehr zu tun.

In diese Zeit fällt auch das Auftreten betrügerischer „Goldmacher“. Die deutschen Duodezfürsten versuchten dem französischen „Sonnenkönig“ nachzueifern und bauten ihre Residenzstädte prachtvoll aus. Natürlich waren sie dann knapp bei Kasse, und das machte sie für betrügerische Goldmacherei besonders anfällig. Der *modus operandi* der Goldmacher war stets derselbe: Zunächst wurde eine Transmutation durchgeführt, bei der tatsächlich ein wenig echtes Gold „entstand“. Nun erhielt der Goldmacher 10 Dukaten, um in größerem Maßstab arbeiten zu können, und wiederum gelang die Transmutation – im Tiegel fand sich nun ein Goldregulus im Werte von einem Dukaten! Offenbar machte sich keiner der Potentaten klar, dass er keineswegs um einen Dukaten reicher war sondern um neun Dukaten ärmer! Nun erhielt der Goldmacher einen bedeutenden Geldbetrag, mit dem er sich dann aus dem Staube machte. Wurde er allerdings erwischt, endete der betrügerische Goldmacher, mit Flittergold behängt, am „Alchemistengalgen“.

Angemerkt sei, dass die oben geschilderte „Masche“ auch heute noch erfolgreich angewendet wird, denn die „Goldmacher“ sind heutzutage zu „Geldmachern“ mutiert. Diese versprechen Anlegern z.B. eine Rendite von 10%, die nach einem Jahr auch anstandslos ausgezahlt wird. Bekommt ein Anleger „kalte Füße“, erhält er sogar zusätzlich seine Einlage zurück. Dieses ausgesprochen ehrliche Gebaren verleitet dann zahlreiche Anleger zum Einsatz hoher Geldbeträge, mit denen der „Geldmacher“ dann z.B. auf die Cayman-Inseln entschwindet. Wird er gefasst, ist die Freiheitsstrafe bei „guter Führung“ durchaus erträglich.



Abb. 3.4. „Der Alchemist“ JOSEPH WRIGHT OF DERBY, 1771

Das obige Gemälde aus der Zeit der beginnenden modernen Chemie zeigt im Vordergrund den „alten“ Alchemisten, der von dem Erscheinen leuchtender Phosphordämpfe in der Vorlage der Destillationsapparatur tief ergriffen ist; aber er schaut gar nicht auf die Vorlage, vielmehr schaut er nach oben, denn für ihn ist der chemische Vorgang ein göttliches Wunder. Zugleich bedeutet seine Handbewegung, man möge ihn während dieser göttlichen Offenbarung nicht stören.

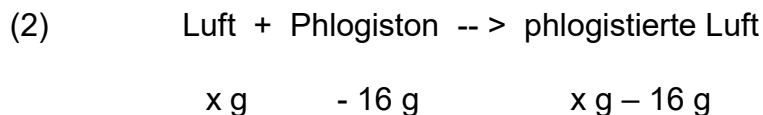
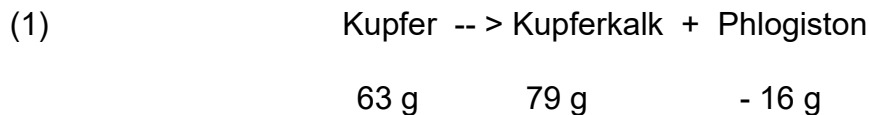
Im Hintergrund sieht man einen jungen Mann, den Vertreter der „modernen Chemie“. Auch er ist fasziniert, aber seine Blicke richten sich auf ein Experiment, das er gerade durchführt, er ist als scharfer Beobachter dem „Diesseits“ zugewandt.

Die mittlere Figur weist auf den Alchemisten, wendet sich aber zugleich dem jungen Manne zu, so als wolle sie den jungen Mann auffordern, die Alchemie und deren Vertreter nicht zu vergessen. Vielleicht ermahnt sie ihn sogar, sich die Ehrfurcht vor der Natur zu erhalten, die der alte Alchemist zeigt.

4. DIE STAHLSCHE PHLOGISTHONTHEORIE

GEORG ERNST STAHL (1659 – 1734) begann im Jahre 1679 in Jena ein Medizinstudium, promovierte im Jahre 1684, habilitierte im Jahre 1702 und lehrte von diesem Zeitpunkt an in Jena. Ab 1715 war er Leibarzt von FRIEDRICH-WILHELM I. VON PREUSSEN, dem „Soldatenkönig“. In dieser Eigenschaft war er maßgeblich an der Erstellung des „Medicinal Edictes“ beteiligt, in dem die Ausbildung der Apotheker erstmals staatlich geregelt wurde.

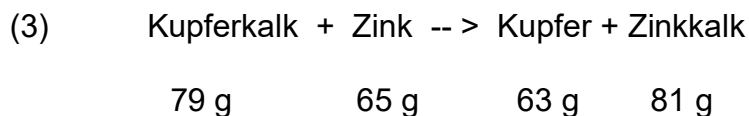
STAHL gilt als Begründer der „Phlogisthontheorie“, der bis zu ihrer Widerlegung durch LAVOISIER zahlreiche bedeutende Chemiker anhingen. Ausgangspunkt für diese Theorie war vermutlich die Beobachtung, dass bei Verbrennungsvorgängen „augenscheinlich“ ein Stoff entweicht, der die Flamme bildet. Diesen geheimnisvollen Stoff nannte STAHL „Phlogiston“ („Feuerstoff“). Da auch Eisenspäne beim Erhitzen an der Luft aufglühen, also „verbrennen“, wobei ein nichtmetallischer Stoff – „Eisenkalk“ – entsteht, wandte man die neue Vorstellung sogleich auf „Kalzifizierungsreaktionen“ an, die ja schon die Alchemisten immer wieder studiert hatten. Hier ein Beispiel:



Metallkalke sind also dephlogistierte Metalle; die Verkalkung gelingt nur an der Luft, da diese das Phlogiston aufnimmt.

Es war durchaus bekannt, dass bei Verkalkungen stets eine Massenzunahme zu beobachten ist; man erklärte dies mit der „negativen Masse“ des Phlogistons (s.o.).

Phlogistiker dachten eher qualitativ, sie haben chemische Reaktionen sicherlich nicht quantitativ verfolgt, aber die obigen Massenangaben zeigen, dass auch die quantitative Untersuchung einer Metallverkalkung zu keinen Widersprüchen geführt hätte, sofern man die „negative Masse“ des Phlogistons akzeptiert. Mit der Waage war der Theorie nicht beizukommen!



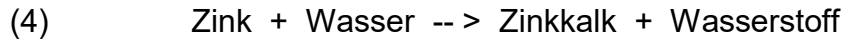
Zink gibt sein Phlogiston an den Kupferkalk ab, der in Kupfer übergeht, gleichzeitig entsteht aus Zink dephlogistiertes Zink, eben Zinkkalk.

Schon diese Beispiele zeigen, dass man aus heutiger Sicht Phlogiston als „negativen Sauerstoff“ auffassen kann:

Abgabe von Phlogiston = Aufnahme von Sauerstoff

Daraus folgt aber sofort, dass die Phlogistontheorie einfache Redoxvorgänge, bei denen Sauerstoff ausgetauscht wird, einwandfrei zu erklären vermag – es war keine „abseitige“ oder „wirre“ Theorie, wie spätere Generationen gedankenlos urteilten, wobei sie die vernichtende Kritik LAVOISIERS kritiklos übernahmen.

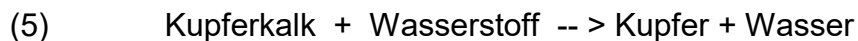
Hier zwei weitere Beispiele:



65 g 18 g 81 g 2 g

Zink gibt -16 g Phlogiston an das Wasser ab, wobei dieses in phlogistiertes Wasser (Wasserstoff) übergeht. 2 g Wasserstoff enthalten folglich -16 g Phlogiston!

Es ist daher kein Wunder, dass man mit Hilfe von Wasserstoff Metallkalke wieder in Metalle zurückverwandeln kann:



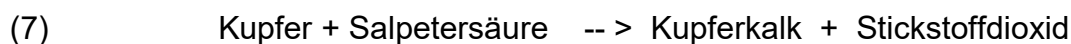
81 g 2 g 65 g 18 g

2 g Wasserstoff geben -16 g Phlogiston an den Kupferkalk ab, wobei der Wasserstoff in dephlogistierten Wasserstoff, eben Wasser, übergeht, dabei nimmt dann die Masse um 16 g zu.

Schließlich noch ein komplizierteres Beispiel:

Erhitzt man ein Kupferblech in konzentrierter Schwefelsäure, so überzieht sich dieses mit einer schwarzen Schicht aus Kupferoxid (Kupferkalk), zugleich entweicht gasförmiges Schwefeldioxid.

Führt man die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure durch, so entsteht blaues Kupfernitrat und braunes Stickstoffdioxid. Kocht man Kupfernitrat anschließend mit einer starken Lauge, so entsteht schwarzes Kupferoxid. Die Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure ist also letztlich auch eine Verkalkung.



Folglich ist Schwefeldioxid (SO₂) phlogistierte Schwefelsäure, Stickstoffdioxid (NO₂) ist phlogistierte Salpetersäure.

Bringt man nun die beiden Gase zusammen, gibt das braune Stickstoffdioxid einen Teil seines Sauerstoffes an das Schwefeldioxid ab, und es entsteht Schwefeltrioxid (SO₃) und farbloses Stickstoffmonoxid (NO). Hier die Wortgleichung, wobei angemerkt sei, dass man damals nicht scharf zwischen „Säureanhydrid“ (hier Schwefelsäureanhydrid, SO₃) und Säure (hier Schwefelsäure, H₂SO₄) unterschied.

- (8) Phlogistierte Schwefelsäure + phlogistierte Salpetersäure -- >
 Schwefelsäure + doppelt phlogistierte Salpetersäure

Die Tatsache, dass phlogistierte Schwefelsäure in Schwefelsäure rückverwandelt wird, zeigt, dass Phlogiston abgegeben wurde, welches folglich vom braunen Stickoxid aufgenommen worden ist.

Bringt man nun das farblose Stickoxid mit Luft in Berührung, wird momentan braunes Stickoxid rückgebildet:

- (9) Doppelt phlogistierte Salpetersäure (farblos) + Luft -- >
 phlogistierte Salpetersäure (braun) + phlogistierte Luft.

Die Reaktionen (8) und (9) sind bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem „Bleikammervorgang“ von entscheidender Bedeutung, das ab 1746 in England angewendet wurde, im Prinzip aber schon seit dem Mittelalter bekannt war.

Die angeführten Beispiele zeigen hinlänglich die Leistungsfähigkeit der Phlogistontheorie bis hin zu quantitativen Aussagen. Sie war gewissermaßen das „chemische Pendant“ zum „Ptolemäischen Weltbild“: Sie war zwar falsch, jedoch sehr leistungsfähig, schwer zu widerlegen und sie enthielt sogar ein richtiges Teilkonzept: Bei Redoxprozessen wird ein Stoff zwischen den beiden Reaktionspartnern ausgetauscht. Heute wissen wir, dass es sich bei diesem Stoff um Sauerstoff handelt, STAHL ging vom „Phlogiston“ aus.

Trotz ihrer Leistungsfähigkeit waren manche Deutungen, die sich aus der Phlogistontheorie ergaben, auch bei ihren Anhängern umstritten. Diese Widersprüche traten immer dann auf, wenn man die Theorie auf Reaktionen anwandte, bei der kein Sauerstoff ausgetauscht wurde oder auf Reaktionen, an denen elementarer Sauerstoff beteiligt war – aber wie sollte man damals zwischen „erlaubter“ und „unerlaubter“ Anwendung unterscheiden?

Betrachten wir zunächst die Verbrennung von Kohlenstoff: Da dieser Stoff an der Luft rückstandslos verbrennt, muss es sich um reines Phlogiston handeln! Dasselbe gilt aber auch für alle Öle, Fette und Wachse!

Nun hatte bereits VAN HELMONT (1580 – 1644) nachgewiesen, dass es unterschiedliche farblose Gase gibt, man darf farblose Gase daher nicht pauschal als „Luft“ bezeichnen. Insbesondere hatte er das Kohlendioxid entdeckt, das er „gaz sylvestre“ nannte, da es bei der Verbrennung von Holz entsteht. Nun war man zu Zeiten der „Phlogistiker“ durchaus zu Gasanalysen in der Lage und konnte nachweisen, dass Kohlenstoff beim Verbrennen das „gaz sylvestre“ liefert, welches man nun konsequent als „dephlogistierten Kohlenstoff“ bezeichnen musste, denn diese Verbrennung verlief völlig analog zu den Verkalkungsreaktionen der Metalle ab.

Auch Wasserstoff wurde von einigen Phlogistikern als „reines Phlogiston“ angesehen, aber dessen Verbrennung an der Luft liefert Wasser – man muss nur eine wassergefüllte Glasschale in einem Abstand über die Wasserstofflamme halten.

Nun war bekannt, dass eine Kerzenflamme erlischt, wenn man die Kerze in einem geschlossenen Gefäß brennen lässt. Ebenso kommen Verkalkungsreaktionen in einem geschlossenen Gefäß zum Erliegen. Das verbliebene Restgas (Stickstoff) bezeichnete man als „phlogistierte Luft“, und man behauptete, dass ein bestimmtes Luftvolumen eben nur eine bestimmte Menge Phlogiston aufnehmen könne – eine durchaus plausible Erklärung.

Wir würden entgegnen, dass dieses Restgas schon vorher anwesend war, aber wie sollte man das damals beweisen? Erst ab 1895 konnte man Luft verflüssigen und destillativ in ihre Komponenten zerlegen, vorher musste man in einem abgeschlossenen Luftvolumen eine Verbrennung oder Verkalkung durchführen, und dann erhielt man nach Ansicht der Phlogistiker „phlogistierte Luft“. Es war somit unmöglich zu beweisen, dass das Restgas auch schon vor der Phlogistisierung anwesend war!

Bedenklich war allerdings die Zerlegung von Quecksilberkalk (Quecksilberoxid, HgO) in Quecksilber und Sauerstoff: Erhitzt man Quecksilber längere Zeit auf etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, so geht es quantitativ in Quecksilberkalk über, ganz so, wie andere Metalle auch ihre entsprechenden Kalke bilden. Erhitzt man jedoch Quecksilberkalk auf $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, so zerfällt dieser in Quecksilber und Sauerstoff.

Woher kommt nun aber das Phlogiston, das ja den Kalk zum Metall phlogistiert? Und welchen Phlogistongehalt muss man dem Sauerstoff zuschreiben? Die Annahme, Phlogiston sei mit dem „Wärmestoff“ der Flamme identisch, hilft auch nicht weiter, denn wieso führt der „Wärmestoff“ bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Dephlogistierung?

Im Jahre 1771 entdeckte CARL WILHELM SCHEELE (1742 – 1786) den Sauerstoff. Er erhielt dieses Gas durch Erhitzen von Braunstein (MnO_2) oder von Kaliumpermanganat (KMnO_4) mit konzentrierter Schwefelsäure. 1774 entdeckte JOSEPH PRIESTLEY (1733 – 1804) unabhängig von SCHEELE ebenfalls den Sauerstoff; er zersetzte Quecksilberoxid bei höheren Temperaturen. Da SCHEELE seine Ergebnisse erst 1777 veröffentlichte, gilt heute PRIESTLEY als Entdecker des Sauerstoffes.

Bemerkenswert ist, dass PRIESTLEY das von ihm entdeckte Gas als „dephlogistierte Luft“ bezeichnete, obwohl er es durch thermische Zerlegung von Quecksilberkalk gewann, eine Reaktion, die im Widerspruch zur Phlogistontheorie steht (s.o.). Es ist diese inflationäre und zugleich unkritische Anwendung des Begriffspaares „Phlogistierung“ und „Dephlogistierung“, die die Phlogistontheorie in Verruf brachte. Viele zeitgenössische Chemiker ignorierten sie deswegen.

LAVOISIER (1743 – 1794) erfuhr von diesem neuentdeckten Gas, vermutlich sogar von PRIESTLEY persönlich, denn PRIESTLEY besuchte LAVOISIER im Jahre 1773; aber im Gegensatz zu PRIESTLEY erkannte LAVOISIER das „Potential“ dieser Entdeckung: Verkalkungsvorgänge ließen sich nun ganz anders erklären, und es war möglich, das fragwürdige „Phlogiston“ ganz aus chemischen Reaktionen zu verbannen.

Für LAVOISIER war eine Verkalkung nichts anderes als Aufnahme von Sauerstoff, wobei der Sauerstoff der Luft entstammte. Luft ist folglich ein Gemenge zweier Elemente: Dem Sauerstoff und einem zweiten Gas, das LAVOISIER „Azote“ nannte (abgeleitet von „azoon“, da das Gas erstickend wirkt). Bei einfachen Redoxreaktionen wird

nun nicht mehr Phlogiston ausgetauscht, sondern Sauerstoff, ein in freier Form gasförmiges Element mit positiver Masse. Und auch das seltsame Verhalten von Quecksilberkalk lässt sich nun verstehen: Es gibt offenbar Reaktionen, deren Richtungen, je nach Temperatur, umgekehrt werden können. Bei 200 °C nimmt Quecksilber Sauerstoff auf, bei 400 °C gibt Quecksilberoxid Sauerstoff ab.

Damit kommen wir zu einem Experiment, dass der Phlogistontheorie endgültig den Todesstoß gab: Führt man eine Verkalkung in einem abgeschlossenen Gefäß durch, das vollständig (!) mit reinem (!) Sauerstoff gefüllt ist, entsteht in dem Gefäß ein Vakuum. Lässt man nach Beendigung der Reaktion über einen Hahn Wasser einströmen, füllt sich das Gefäß vollständig mit Wasser. Nach der Phlogistontheorie hätte keine Reaktion erfolgen dürfen, da nun der „Phlogistonakzeptor“ fehlt, der ja das dem Metall entzogene Phlogiston aufnehmen muss und dabei in „phlogistierte Luft“ übergeht. Da die Reaktion jedoch abläuft, hätte erstmals „pures Phlogiston“ in Erscheinung treten müssen – und das war nicht der Fall. Im Jahre 1777 erklärte LAVOISIER dann endgültig, dass die Phlogistontheorie falsch sei.

Ich habe bewusst die Phlogistontheorie recht ausführlich dargestellt, denn es war die erste leistungsfähige Theorie, die eine bestimmte Klasse chemischer Reaktionen widerspruchsfrei zu deuten gestattete – bis hin zu quantitativen Untersuchungen. Zugleich ist sie ein Beispiel dafür, dass auch leistungsfähige Theorien falsch sein können, wobei die Widerlegungen gewöhnlich nicht einfach sind. So reichte der LAVOISIERSCHE Oxidationsbegriff allein nicht aus, die Theorie zu widerlegen. Nur wenn man die Schwachpunkte kennt (thermische Zerlegung von Quecksilberoxid, Verkalkung in reiner Sauerstoffatmosphäre), gelingt die Widerlegung.

In Texten über die Geschichte der Chemie wird die Phlogistontheorie oft damit abgetan, dass eine Theorie, die einem Stoff eine negative Masse zuschreibt, unsinnig sein muss. Hierzu einige Bemerkungen:

Noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts fasste man „Wärme“ nicht als eine Energieform auf, sondern als einen masselosen Stoff („calorischer Stoff“), der mühelos alle Gefäßwände durchdringen kann und über einen gewissen Eigendruck verfügt, sodass sich der Wärmestoff stets vom Orte höherer Temperatur zum Orte niedrigerer Temperatur bewegt. Erst die kinetische Gastheorie machte dieser Vorstellung ein Ende.

Im gleichen Jahrhundert wurde der alles durchdringende „Weltenäther“ postuliert. Erst EINSTEIN (1879 – 1955) machte 1905 durch seine Relativitätstheorie dem „Weltenäther“ ein Ende, wobei er den „denknotwendigen absoluten Raum“ und die „denknotwendige absolute Zeit“ gleich mit abschaffte.

Andererseits kennen wir heute die Neutrinos, von denen die Sonne pro Sekunde Myriaden produziert. Diese Teilchen wechselwirken (fast) nicht mit gewöhnlicher Materie, sie durchheilen ungebremst die Sonne und den gesamten Erdball. Inzwischen lassen sie sich in großvolumigen Detektoren nachweisen, aber wenn man pro Tag einige Dutzend Wechselwirkungen („Ereignisse“) beobachten kann, ist man schon froh.

Noch rätselhafter ist die „dunkle Materie“. Messungen zeigen, dass die äußeren Sonnen einer Galaxie mit viel höheren Geschwindigkeiten um das jeweilige Galaxiezentrum umlaufen als es das NEWTONSCHE Gravitationsgesetz erlaubt. Der Versuch, das Gravitationsgesetz für große Distanzen (einige tausend Lichtjahre) zu modifizieren

brachte keine Erfolge, und so geht man heute davon aus, dass 30% der Masse des Universums aus „dunkler Materie“ besteht, die keinerlei Wechselwirkungen mit der uns zugänglichen Materie eingeht – sie zeigt sich nur durch ihre Gravitationswirkung. Aufwendige Computersimulationen deuten darauf hin, dass lokale Verklumpungen dieser Materie *quasi* die Matrix für die Entstehung der für uns sichtbaren Galaxien sind, aber noch hat niemand „dunkle Materie“ direkt nachweisen können. Das letzte Wort hierzu ist noch lange nicht gesprochen – wir wissen nicht einmal, ob diese Form der Materie überhaupt korpuskular aufgebaut ist.

Diese beiden Beispiele mögen genügen um zu zeigen, dass die Rätsel der Materie auch heute noch lange nicht gelöst sind. Die alten Alchemisten lagen mit ihrem Glauben an die fast „magischen“ Eigenschaften der Materie gar nicht so falsch – aber es war eben nur ein unbewiesener Glaube.

5 LAVOISIER

ANTOINE LAURENT DE LAVOISIER wurde 1743 in Paris geboren, 1794 wurde er in Paris hingerichtet.

Im Jahre 1760 begann er auf Wunsch seines Vaters mit dem Jurastudium. 1764 promovierte er zum Doktor der Rechte und wurde in die Pariser Anwaltsliste immatrikuliert. Er hat diesen Beruf jedoch nie ausgeübt.

Ab 1761 beschäftigt sich LAVOISIER intensiver mit Chemie, ab 1768 erhielt er eine Stelle als Chemiassistent der *Académie des sciences*.

1768 trat LAVOISIER der *Ferme générale* bei, der Organisation der Hauptzollpächter. Diese Personen schossen dem Staat das geschätzte Steueraufkommen einer Provinz vor und erhielten dafür das Recht, bestimmte Steuern und Zölle einzutreiben. Der erzielte Überschuss floss den Steuerpächtern zu, und auch LAVOISIER konnte ein großes Vermögen anhäufen, ohne das er seine Forschungen gar nicht hätte finanzieren können. Natürlich waren diese Steuerpächter verhasst, und so wurde LAVOISIER im November 1793 festgenommen und angeklagt. Am 8. Mai 1794 wurde er auf der Guillotine hingerichtet. Der vorsitzende Richter des Revolutionstribunales soll in diesem Zusammenhang gesagt haben:

„Die Republik braucht weder Wissenschaftler noch Chemiker. Der Lauf der Justiz darf nicht aufgehalten werden.“



Abb. 5.1 LAVOISIER und Frau

Im Jahre 1771 heiratete LAVOISIER mit 28 Jahren die erst 13-jährige ANNE PIETRE PAULZE (1758–1836), Tochter reicher Eltern. Das Ehepaar bezog ein Haus und richtete sich dort ein gut ausgestattetes Labor ein. Hier ließ LAVOISIER des Öfteren vor illustrem Publikum unter seiner Anleitung von Gehilfen Demonstrationsversuche im Makromaßstab durchführen. Seine Frau saß dabei, schrieb Pro-

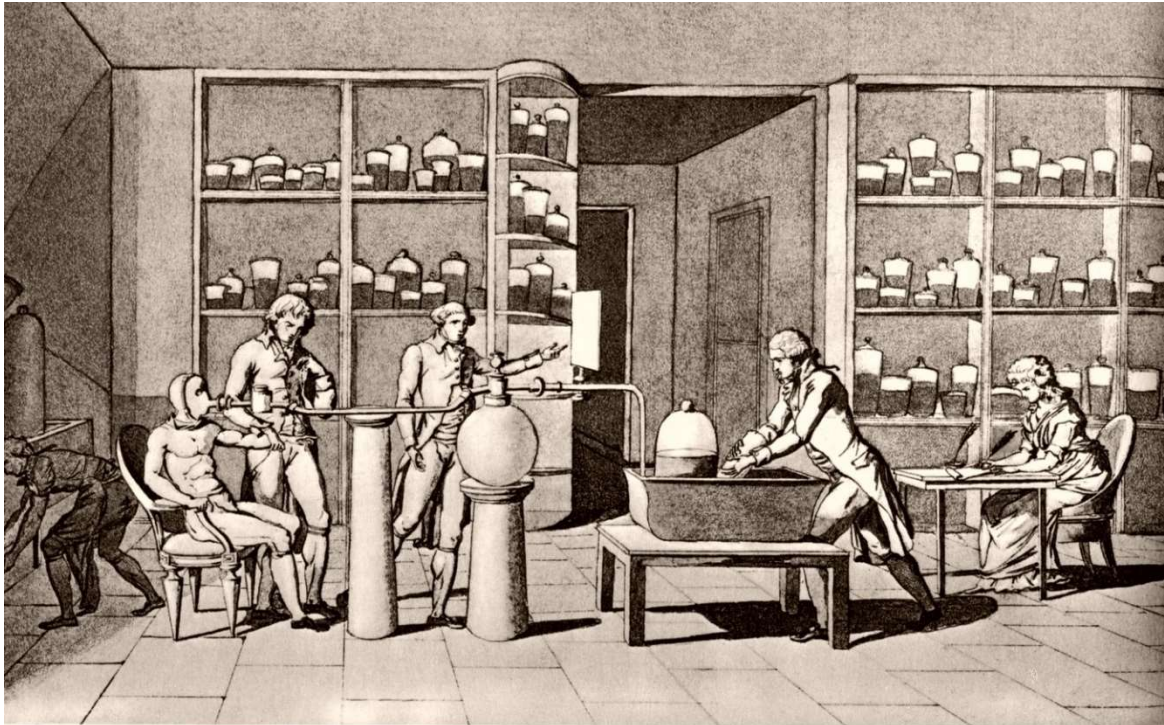
tokoll und zeichnete zugleich den Versuchsaufbau. Diese Skizzen sind noch heute erhalten. Durch diese Vorführungen machte LAVOISIER die Chemie buchstäblich „salonfähig“ (s. Abbildungen).

Hier seine Karriere:

- 1768 Mitglied der *Académie des sciences*
- 1775 Inspekteur im *Comité des Poudres et Salpêtres*
- 1782 Mitglied der *Société royale de médecine*
- 1783 Mitglied der *Société royale d'agriculture*
- 1784 Leiter der *Académie des sciences*
- 1785 Mitglied im *Comité d'agriculture*
- 1788 Mitglied (Fellow) der *Royal Society*

LAVOISIER war ein begnadetes PR-Genie in Sachen Chemie, und davon profitierten langfristig auch Chemiker in anderen Ländern, denn es wurden nach und nach überall

Lehrstühle für Chemie eingerichtet. Er war aber auch ein guter Organisator und Praktiker, denn es gelang ihm die Schießpulverproduktion erheblich zu erhöhen und als Mitglied des *Comité d'agriculture* konnte er den Getreideertrag verdoppeln und die Ergebnisse der Viehhaltung verfünffachen.



LAVOISIERS EXPERIMENTE ÜBER DIE ÄTMUNG

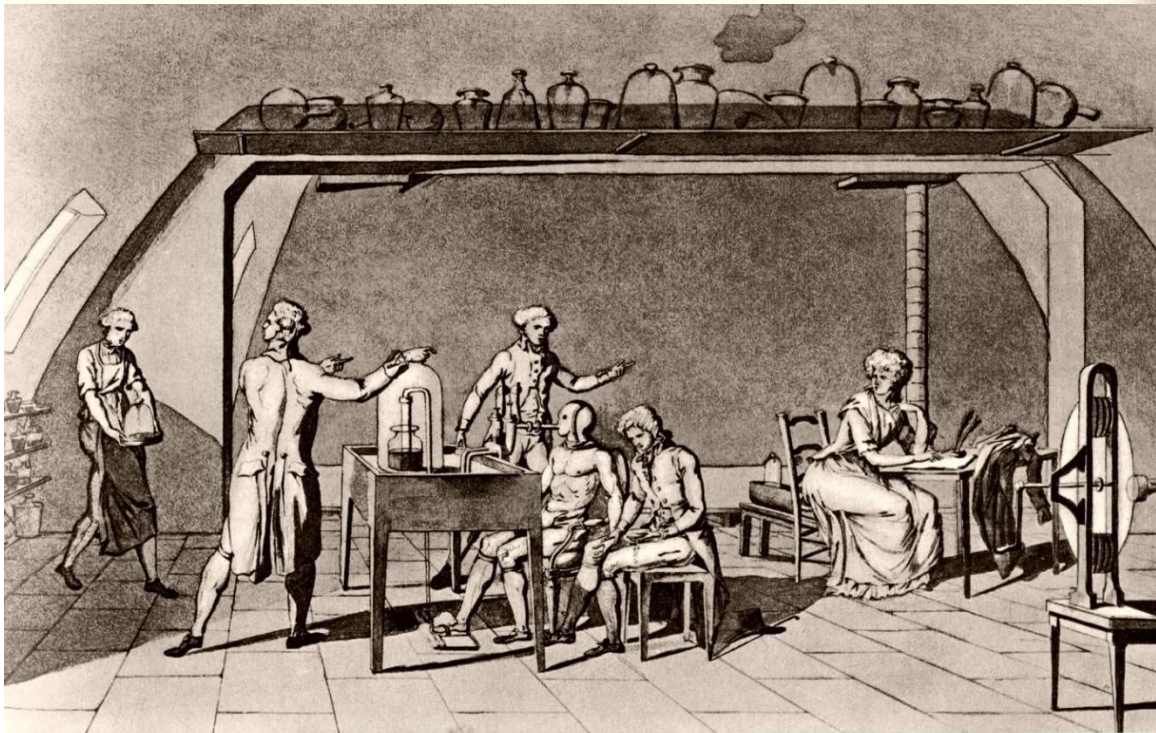


Abb. 5.2 und 5.3 Auf beiden Bildern erkennt man einen Arzt, der dem Probanden den Puls fühlt. Im Hintergrund führt MADAME LAVOISIER Protokoll, während ihr Mann den Gehilfen Weisungen erteilt. Nach einer Skizze von MADAME LAVOISIER.

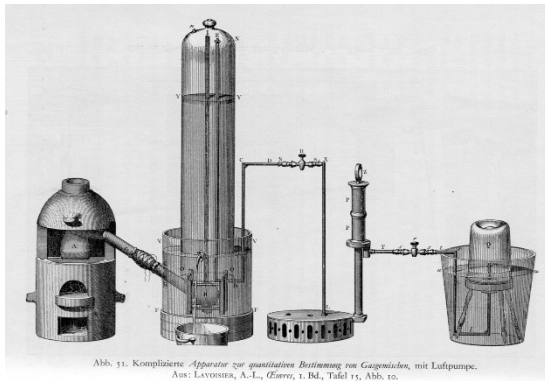


Abb. 5.4 Apparatur zur Gasanalyse

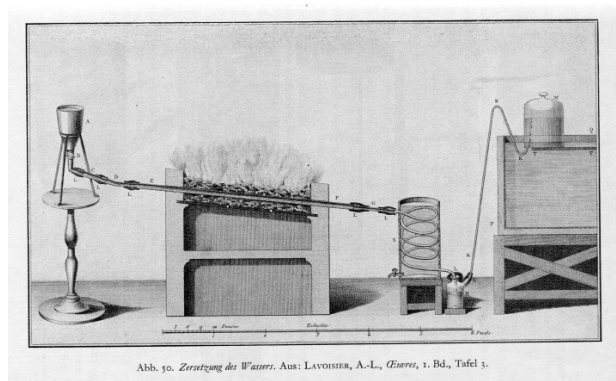


Abb. 5.5 Apparat zur Wasserzersetzung

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen, dass LAVOISIER seine Experimente im Makromaßstab durchführte, wohl auch, damit geladene Gäste die Vorgänge besser beobachten konnten. Alle Teile der Apparaturen waren teure Sonderanfertigungen.

LAVOISIER hat kaum große Entdeckungen gemacht, seine Stärke war „der Blick fürs Wesentliche“, gepaart mit einem scharfen, streng logisch arbeitenden Verstand.

Für die Durchführung und Protokollierung von Experimenten fordert er eine strikte Trennung in drei Teilschritte:

Versuchsbeschreibung – Beobachtung – Deutung

Dies bringt man Schülern noch heute während des Anfangsunterrichtes bei, aber kaum ein Kollege ist sich bewusst, dass diese Forderungen auf LAVOISIER zurückgehen.

Bahnbrechend waren auch diese Definitionen und Sätze, hier abweichend in moderner Formulierung wiedergegeben:

- 1. Stoffe, die sich mit physikalischen Mitteln nicht weiter zerlegen lassen, sind „Reinstoffe“.***
- 2. Reinstoffe, die sich mit chemischen Mitteln nicht weiter zerlegen lassen, sind „Elemente“, andernfalls handelt es sich um „Verbindungen“.***
- 3. Chemische Gesetzmäßigkeiten lassen sich nur bei der Umsetzung von Reinstoffen erkennen.***
- 4. Für alle chemischen Reaktionen gilt der Massenerhaltungssatz: Die Summe der Massen der Ausgangsprodukte ist gleich der Summe der Massen der Endprodukte.***

Mit diesen Definitionen und Sätzen beginnt die moderne Chemie, wobei es gerade hinsichtlich des Elementbegriffes Vorläufer gegeben hat. Tatsächlich sind die Definitionen 1 und 2 jedoch fragwürdig: Die Nichtzerlegbarkeit mit physikalischen Mitteln (1) ist tatsächlich ein sehr unsicheres Kriterium, denn man muss ja damit rechnen, dass in der Zukunft neue Trennverfahren gefunden werden. Dasselbe gilt natürlich auch für Definition 2.

Tatsächlich waren schon zu LAVOISIERS Zeiten Stoffe bekannt, die sich mit chemischen Mitteln nicht zerlegen ließen, von denen man jedoch aus guten Gründen annahm, dass es sich um Metalloxide handelte, da sie mit Säuren in gleicher Weise zu Salzen reagierten wie „normale“ Metalloxide. Derartige „Scheinelemente“ nannte man „Erden“ (z.B. Baryterde (BaO), Strontianerde (SrO)). Diese Bezeichnung hat sich bis in unsere Zeit hinüber gerettet: Noch heute spricht man von „Seltenerdmetallen“, denn diese Metalle konnten im 19. Jahrhundert noch nicht elementar dargestellt werden – man kannte nur ihre Oxide.

Bemerkenswert ist auch, dass sich LAVOISIER im Falle der Luft nicht an seine eigenen Definitionen hielt: Eine Trennung von Luft in Sauerstoff und Stickstoff mit physikalischen Mitteln ist erst seit 1895 möglich (fraktionierte Destillation von flüssiger Luft). Zu LAVOISIERS Zeiten verbrannte man einen leicht brennbaren Stoff (z.B. weißen Phosphor) in einem geschlossenen Gefäß, wobei Stickstoff zurückblieb. Dies ist aber eine Trennung mit chemischen Mitteln, und folglich hätte LAVOISIER Luft als „Stickstoffoxid“ bezeichnen müssen. Trotzdem sah er Luft als eine Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff an, da Luft i.w. dieselben Eigenschaften besitzt wie reiner Sauerstoff.

Satz 3 ist eine unbewiesene Behauptung, die sich allerdings als richtig erweisen sollte.

Zum Massenerhaltungssatz (4) kann man oft lesen, dass er erstmals von LAVOISIER formuliert wurde. Dies ist jedoch falsch. Dieser Satz dürfte uralt sein, denn er erscheint uns „denknotwendig“. Außerdem wären quantitative Analysen sinnlos, wenn während einer Reaktion Masse verloren geht oder hinzukommt (Münzprüfung, Kapitel 3). LAVOISIER erkannte jedoch die fundamentale Bedeutung dieses Erhaltungssatzes für die noch zu schaffende „rationale Chemie“, die seiner Zielsetzung nach auf der quantitativen Untersuchung chemischer Reaktionen beruhen sollte.

Diese kritischen Anmerkungen zeigen, dass die „klassische Chemie“, die mit LAVOISIER beginnt, auf noch recht schwankendem Boden stand, aber bessere Definitionen ließen sich nicht finden – so kann man Reinstoffe, Elemente und Verbindungen nur widerspruchsfrei atomistisch definieren. Aber gerade in dieser „unsauberen“ Begriffsbildung zeigt sich der Weitblick und die Genialität LAVOISIERS: Sie waren der fruchtbare Einstieg in das rätselhafte Labyrinth chemischer Prozesse, zugleich gaben sie den Chemikern der folgenden Generation ein Programm vor, dessen Abarbeitung die Qualität chemischer Untersuchungen deutlich erhöhte und damit auch die Aussagekraft neuer Erkenntnisse.

Im Jahre 1778 legten GUYTON DE MORVEAU (1737 – 1816), CLAUDE-LOUIS BERTHOLLET (1748 – 1822), FOURCROY (1755 – 1809) und LAVOISIER eine neue rationale Nomenklatur für Oxide, Säuren und Salze vor – und das war auch dringend erforderlich, denn es herrschte unter Chemikern eine geradezu babylonische Sprachverwirrung. Jeder benannte die ihm wichtigen Chemikalien nach eigenem Gusto, und die Alchemisten befleißigten sich einer regelrechten Geheimsprache, die jeweils nur vom „Meister“ und seinen wenigen „Adepten“ verstanden wurde – sie wussten ja, worum es ging.

So ist das „*caput corvi*“ („Rabenhaupt“) eine schwarze Substanz – ob Bleisulfid oder Graphit, bleibt offen. Ein „Eisencrocus“ ist gepulverter Rost, fehlt jedoch die Spezifizierung „Eisen“ ist es irgendein gelbes Pulver – bis hin zu Safran. Ein „Alkohol“ war keineswegs nur das, was wir darunter verstehen, sondern einfach eine „feine Substanz“,

also ein Pulver, das man durch Reiben („Levigieren“) zwischen zwei rauen Glasscheiben hergestellt hatte. Und mit „weißer Lilie“ mag Silber oder Quecksilber gemeint sein, vielleicht aber auch Salzsäure oder ein farbloses oder weißes Salz.

GOETHE (1749 – 1832) hatte als Jugendlicher engen Kontakt zu einem Apotheker, der sich mit Alchemie auskannte. Hier lernte GOETHE auch die blumenreiche und durchaus auch poetische Sprache der Alchemisten kennen. In seinem „*Faust*“ hat er diesen frühen Forschern ein durchaus kritisches Denkmal gesetzt. Während des „Osterspazierganges“ berichtet *Faust* seinem Famulus *Wagner*:

*Mein Vater war ein dunkler Ehrenmann,
Der über die Natur und ihre heil'gen Kreise
In Redlichkeit, jedoch auf seine Weise,
In grillenhafter Mühe sann;
Der in Gesellschaft von Adepten
Sich in die schwarze Küche schloss
Und, nach unendlichen Rezepten,
Das Widrige zusammengoss.
Da ward ein roter Leu, ein kühner Freier,
Im lauen Bad der Lilie vermählt,
Und beide dann mit offnem Flammenfeuer
Aus einem Brautgemach ins andere gequält.
Erschien darauf in bunten Farben
Die junge Königin im Glas,
Hier war die Arznei, die Patienten starben,
Und niemand fragte: Wer genas?
So haben wir mit höllischen Latwergen
In diesen Tälern, diesen Bergen,
Weit schlimmer noch als wie die Pest getobt.
Ich habe selbst den Gift an Tausende gegeben:
Sie welkten hin, ich muss erleben,
Dass man die frechen Mörder lobt.*

Der chemische Prozess lässt sich in diesem Fall leicht entschlüsseln: Der „rote Leu“ ist „Königswasser“, ein Gemisch aus Salz- und Salpetersäure, durch NO_2 der rohen Salpetersäure rotbraun gefärbt. Bei mäßiger Wärme reagiert dieses Säuregemisch mit Quecksilber, der „weißen Lilie“, zu Quecksilberchlorid (HgCl_2 , Sublimat). Nun wird die überschüssige Säure abdestilliert, danach sublimiert das zurück gebliebene Quecksilberchlorid und schlägt sich im gekammerten gläsernen Destillationsaufsatz kristallinisch als „junge Königin“ ab, wobei schillernde Interferenzfarben auftreten.

Quecksilbersalze wurden oft gegen schwere Krankheiten eingesetzt, insbesondere gegen Syphilis, deren Krankheitsverlauf vor einigen hundert Jahren noch wesentlich dramatischer war als heute. Die „Kollateralschäden“ waren natürlich erheblich.

Die Nomenklatur der Phlogistiker war wesentlich weniger poetisch, hatte aber auch zahlreiche Nachteile: Verbrennt man Schwefel, so entsteht SO_2 , das der Phlogistiker als „dephlogistierten Schwefel“ bezeichnen muss. Reagiert konzentrierte Schwefelsäure mit Kupfer, entsteht ebenfalls SO_2 , das nun aber als „phlogistierte Schwefelsäure“ zu bezeichnen ist. Dies ist kein Widerspruch, da die Ausgangsstoffe und folglich

die Reaktionen unterschiedlich sind, aber hilfreich sind „Doppelbezeichnungen“ dieser Art sicherlich nicht.

Problematisch ist Kohlendioxid: Verbrennt man Kohlenstoff, entsteht CO_2 – in der Sprache der Phlogistiker „dephlogistierter Kohlenstoff“. Lässt man Kalkstein mit einer Säure reagieren, entsteht ebenfalls CO_2 . Da es sich hierbei um keine Redoxreaktion handelt, kann man das CO_2 nun aber nicht mehr „phlogistisch“ benennen. Natürlich ist es nicht falsch, auch hier von „dephlogistiertem Kohlenstoff“ zu sprechen – schließlich ist es dasselbe Gas – im Zusammenhang mit der genannten Reaktion ist dies jedoch irreführend. Zudem verleitet es den Phlogistiker, in die Reaktion von Kalkstein mit Säure einen „Phlogistonaustausch“ hineinzudeuten.

Die von LAVOISIER erarbeitete Nomenklatur ging von den Elementen aus, ferner vom relativen Sauerstoffgehalt (chemische Formeln waren zu dieser Zeit natürlich unbekannt – noch gab es keine „Atomistik“). Das Darstellungsverfahren spielte keine Rolle mehr. Hier einige Beispiele:

SO_3	Oxide sulfurique
SO_2	Oxide sulfureuse
H_2SO_4	Acide sulfurique
H_2SO_3	Acide sulfureuse
CuSO_4	Sulfate de cuivre

Aus heutiger Sicht war diese rationale Nomenklatur zwar sehr praktisch, jedoch nicht eben weltbewegend. Tatsächlich hatte sie wissenschaftspolitisch eine gewaltige Wirkung: Die europaweit tätigen wissenschaftlich interessierten Chemiker (sicherlich nicht mehr als einhundert) wuchsen nun zu einer „chemischen Internationale“ zusammen, wobei alle gezwungen waren, bei der Anwendung der „neuen Nomenklatur“ die untersuchten Reaktionen sowohl qualitativ als auch quantitativ nach allen Regeln der Kunst zu untersuchen. Auch auf diese Weise setzte LAVOISIER Standards, die die Chemie in nur wenigen Jahrzehnten gewaltig voranbrachten.

6 ERSTE SCHRITTE ZUR ATOMISTIK

Viele Sätze der Geometrie, deren Entdeckung man den Griechen zuschreibt, dürften sehr viel älter sein. So wird der „Satz des PYTHAGORAS“ schon in einem Rechenbeispiel aus der Zeit HAMMURABIS (ca. 1829 bis ca. 1530 v. Chr.) angewendet. Auch wenn kein Beweis angegeben wird, muss es wenigstens einen Beweis gegeben haben, denn die Tatsache, dass die Summe der Flächen der Kathetenquadrate der Fläche des Hypotenusenquadrates entspricht, lässt sich nicht „anschaulich“ begründen.

Es waren dann aber griechische Gelehrte, die aus der Beweisbarkeit geometrischer Sätze einen fundamentalen Schluss zogen: Es ist möglich, durch reines logisches Denken zu unumstößlichen Wahrheiten zu gelangen! PLATON (428 – 348) wird der folgende Satz zugeschrieben, hier sinngemäß zitiert:

Jeder, der sich mit Philosophie beschäftigen will, sollte sich zunächst mit Geometrie beschäftigen!

Diese Forderung bedeutet: Wer Philosophie treiben will, muss erst einmal lernen, streng logisch zu argumentieren.

Nun ist die obige Folgerung, bezogen auf Naturerkenntnis, falsch: Es ist unmöglich, durch reines Nachdenken die Natur zu enträtseln – ohne umfangreiches Beobachtungsmaterial geht es nicht, wobei es zweckmäßig ist, soweit möglich, Daten unter definierten „Randbedingungen“ zu ermitteln, also Experimente durchzuführen. Und doch trug der Fehlschluss der griechischen Gelehrten wesentlich zur Entwicklung der modernen Naturwissenschaften bei, denn nur das Ordnen von Beobachtungen mit Hilfe eines möglichst allgemeingültigen Konzeptes führt zur Naturerkenntnis, und diese Konzepte – wir nennen sie heute „Hypothesen“ – müssen erdacht werden, Beobachtungen allein führen allenfalls zu sehr eng gefassten Hypothesen!

Eines dieser Konzepte ist der Gedanke der Atomistik, der auf LEUKIPP (5. Jahrhundert v. Chr.) und dessen Schüler DEMOKRIT (~460 - ~371 v. Chr.) zurückgeht. Nach Auffassung dieser Philosophen bestehen alle Materiearten aus kleinsten unteilbaren Partikeln, den Atomen (atomos = unteilbar), die auf unterschiedliche Weisen zusammentreten können. Zwischen den Atomen ist leerer Raum. Auch alle „Akzidenzien“ (z.B. Farbe, Geruch, Geschmack) werden durch spezielle Anordnungen der Atome hervorgerufen, sind also – modern ausgedrückt – sekundäre Eigenschaften.

Dieses Konzept konnte sich zweitausend Jahre lang nicht durchsetzen, da die große Mehrheit der Philosophen, später auch der Forscher, die Existenz eines leeren Raumes ablehnten (sog. „*horror vacui*“ der Natur). Es wurde allerdings von den EPIKUREERN übernommen und geriet nie ganz in Vergessenheit. NEWTON (1643 – 1727) hielt Licht für eine Korpuskularstrahlung und LEIBNITZ (1646 – 1716) setzte sich mit der Idee der Atomistik in seiner „Monadenlehre“ auseinander.

Im 17. Jahrhundert wurde das später so genannte „BOYLE-MARIOTTESCHE Gesetz“ unabhängig voneinander von ROBERT BOYLE (1626 – 1691) im Jahre 1662 und dem Franzosen EDME MARIOTTE (~1620 – 1684) im Jahre 1676 entdeckt. Es besagt:

Bei isothermer Volumenänderung von Gasen bleibt das Produkt aus Druck und Volumen konstant.

Also:

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{p} = \text{const.}$$

DANIEL BERNOULLI (1700 – 1782) gelang es dann, dieses Gesetz unter der Voraussetzung herzuleiten, dass Gase aus sich ungeordnet bewegenden Teilchen bestehen, für die die Gesetze des elastischen Stoßes gelten. Hier die Herleitung:

Gegeben ein Würfel der Kantenlänge a , gefüllt mit N Teilchen derselben Masse m , die sich ungeordnet bewegen (also $m_{\text{ges}} = N \cdot m$). Ständig treffen diese Teilchen mehr oder weniger schräg auf die Seitenwände des Würfels und werden reflektiert. Da für die folgende Herleitung lediglich diejenige Geschwindigkeitskomponente von Bedeutung ist, die senkrecht zur reflektierenden Fläche orientiert ist, ersetzt man die viel höhere Geschwindigkeit durch diese Komponente, die mit v ($v_1, v_2, v_3 \dots$) bezeichnet wird. Durch diese Substitution geht die ungeordnete Bewegung der Teilchen in eine geordnete Bewegung über, d.h., $1/6$ aller Teilchen bewegt sich auf eine der sechs Flächen des Würfels zu.

Es besitzen n_1 Teilchen die Geschwindigkeit v_1 ; die Zahl der Teilchen, die im Zeitintervall Δt auf eine Würfelfläche aufprallen, ist dann

$$z_1 = n_1 \cdot a^2 \cdot v_1 \cdot \Delta t$$

Bei der Reflektion ändert sich der Impuls ($m \cdot v_1$) in ($- m \cdot v_1$) ; der im Zeitintervall Δt auf die Fläche übertragene Gesamtimpuls ΔB_1 ist dann

$$\Delta B_1 = z_1 \cdot 2 \cdot m \cdot v_1 = 2 \cdot m \cdot n_1 \cdot a^2 \cdot v_1^2 \cdot \Delta t$$

Die auf die Fläche ausgeübte Kraft K_1 ist folglich

$$K_1 = (\Delta B_1 / \Delta t) = 2 \cdot m \cdot n_1 \cdot a^2 \cdot v_1^2$$

Für Teilchen der Geschwindigkeiten v_2, v_3 usw. ergeben sich dieselben Formeln, so dass für die Gesamtkraft gilt:

$$K_{\text{ges}} = K_1 + K_2 + K_3 \dots = 2 \cdot m \cdot a^2 \cdot \sum n_i \cdot v_i^2$$

Für den Druck ergibt sich schließlich:

$$p = (K / a^2) = 2 \cdot m \cdot \sum n_i \cdot v_i^2$$

Nun führt man das „mittlere Geschwindigkeitsquadrat“ $\tilde{v}$ ein; es ist folgendermaßen definiert:

$$z \cdot \tilde{v}^2 = \sum z_i \cdot v_i^2$$

Im vorliegenden Fall gilt:

$$\sum n_i \cdot v_i^2 = (n/6) \cdot \tilde{v}^2$$

Daraus folgt:

$$p = (m \cdot N / 3) \cdot \tilde{v}^2$$

Da $(m \cdot N)$ die Gesamtmasse der Volumeneinheit a^3 ist, kann man für diese Größe auch die Dichte ρ einsetzen:

$$p = (\rho / 3) \cdot \tilde{v}^2$$

Da andererseits $\rho = M / V$ gilt, folgt:

$$p = (M / 3V) \cdot \tilde{v}^2$$

Oder:

$$V \cdot p = (M/3) \cdot \tilde{v}^2$$

Damit ist das *BOYLE-MARIOTTESCHE* Gesetz atomistisch hergeleitet.

Es läßt sich jedoch noch anders formulieren:

Die Gesamtzahl der im Würfel a^3 enthaltenen Teilchen ist N , die Gesamtmasse M ist folglich $N \cdot m$. Die mittlere kinetische Energie E_{kin} der Teilchen ist $(1/2) \cdot m \cdot \tilde{v}^2$

Setzt man diese Werte ein, erhält man:

$$V \cdot p = (2/3) \cdot N \cdot E_{kin}$$

Da die Zahl der im Volumen enthaltenen Teilchen konstant ist und sich bei isothermen Volumenänderungen die mittlere kinetische Energie der Teilchen nicht ändert, gilt folglich:

$$V \cdot p = \text{const.}$$

Diese Herleitung beweist zwar nicht die reale Existenz von unteilbaren Teilchen, sie war aber der erste Schritt zur Akzeptanz der Atomistik, denn hier wurde erstmals ein durch Messungen gesichertes Naturgesetz mit Hilfe der Atomistik hergeleitet.

Herleitung gemäß HÖFLING, Lehrbuch der Physik / Oberstufe / Ausgabe A / 6.Auflage;
Ferd. Dümmler Verlag Bonn, 1964

Einen *quasi* anschaulichen Hinweis auf die Existenz von Atomen liefert die Kristallographie: Im Jahre 1669 entdeckte der Däne NIELS STEN (1638 – 1686; latinisiert NICOLAUS STENO) das „Gesetz der konstanten Flächenwinkel“, das er zunächst an Quarzkristallen nachwies, später an Pyritkristallen. Es besagt:

Misst man die Winkel zweier aneinander grenzenden Kristallflächen, so stellt man fest, dass bei ein und demselben Stoff nur wenige „Flächenwinkel“ vorkommen.

1. **Bei Kristallen desselben Stoffes kommen stets nur wenige Flächenwinkel vor.**
2. **Unterschiedliche Stoffe besitzen unterschiedliche Sätze von Flächenwinkeln.**

JEAN-BABTISTE DE L'ISLE (1736 – 1790) konnte mit Hilfe verbesserter „Anlege-Goniometer“ die Gültigkeit des o.g. Gesetzes für mehr als 500 Kristallarten nachweisen (veröffentlicht 1783).

Das obige Gesetz lässt sich heute leicht begründen, denn alle Kristalle bestehen aus Atomen, Molekülen oder Ionen, die in allen drei Raumrichtungen periodisch angeordnet sind und ein dreidimensionales Raumgitter („Kristallgitter“) bilden.

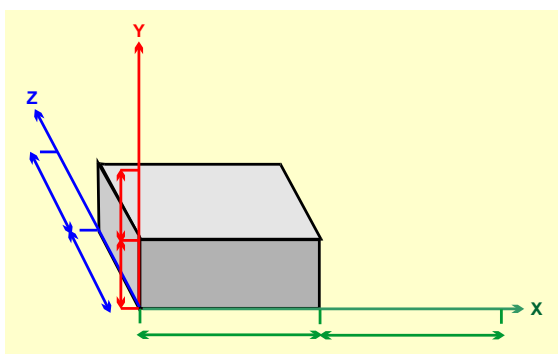


Abb. 6.1 Elementarzelle mit Achsenkreuz und Einheitslängen

Denkt man sich die Teilchen dieses Gitters als dimensionslose Punkte, so ist es stets möglich, ein kleinstes Volumenelement zu definieren, durch dessen Aneinanderreihung das Kristallgitter entsteht. Dieses Volumenelement bezeichnet man als „Elementarzelle“ des Kristalles. Gewöhnlich handelt es sich um einen „windschiefen Quader“, ein sog. „Parallelepiped“. Die Kanten dieses Parallelepipedes definieren die Raumrichtungen der drei Kristallachsen, die Kantenlängen definieren die „Einheitslängen“ (die unterschiedlichen Maßstäbe) der drei Achsen (Abb.6.1). Da es in der Kristallographie nur

um die Längenverhältnisse der Einheitslängen geht, misst man die Einheitslängen nicht in Ångström ($1\text{\AA} = 0,1\text{ nm}$), sondern man ordnet der kleinsten Kantenlänge die dimensionslose Einheit „1“ zu, die anderen Kantenlängen erhalten dann entsprechend größere Zahlen (z.B. 1.3 und 2.7).

Das „Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel“ ergibt sich nun zwanglos, wenn man von den folgenden zwei Postulaten ausgeht:

1. **Ein Kristall entsteht durch die lückenlose und zugleich überlappungsfreie Aneinanderreihung der Elementarzellen in alle drei Raumrichtungen.**
2. **Es werden nur „glatte“ Kristallflächen ausgebildet. Hierbei bedeutet „glatt“, dass an allen Punkten der Kristallfläche dasselbe „Schichtungsgesetz“ gilt.**

Diese Postulate wurden bereits 1784 von RENÉ-JUST HAÜY ausgesprochen (1743 – 1822; spricht: „Ajie“). Er nannte die Elementarzellen „integrierende Moleküle“, Postulat 2 ist das von ihm 1801 aufgestellte „Dekreszenzgesetz“.

Das einfachste Schichtungsgesetz wird realisiert, indem man die Elementarzellen wie Schuhkartons übereinander und nebeneinander schichtet - es würde ein quaderförmiger Kristall entstehen.

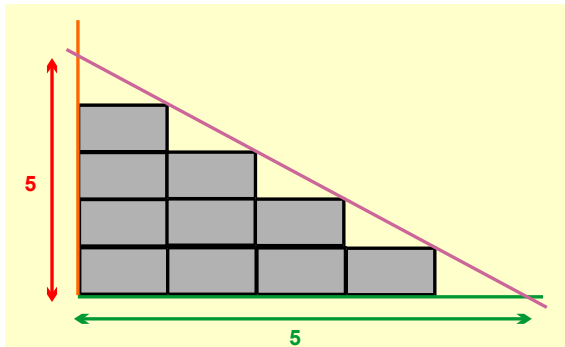


Abb. 6.2 Das Zahlenverhältnis der Achsenabschnitte ist $5/5 = 1/1$

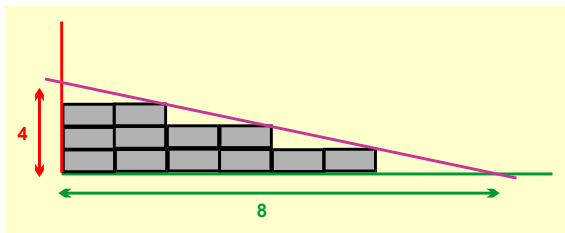


Abb. 6.3 Das Zahlenverhältnis der Achsenabschnitte ist $4/8 = 1/2$

dass die Längen der Achsenabschnitte, gemessen in den jeweiligen Einheitswerten (den jeweiligen Achsenmaßstäben) zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen.

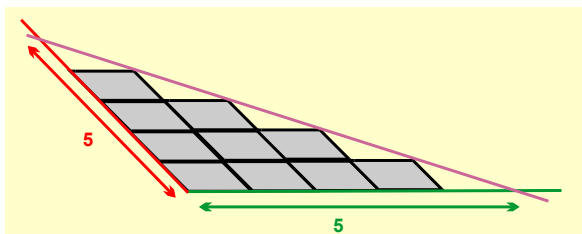


Abb. 6.4 Schiefwinkliges Koordinatensystem. Das Achsenabschnittsverhältnis ist $5/5 = 1/1$

zu biegen“, dass das o.g. Gesetz erfüllt ist. Dies ist für eine Fläche zwar richtig, es ist jedoch keineswegs selbstverständlich, dass dann auch alle anderen Flächen das o.g. Gesetz erfüllen!

Kennt man die Geometrie der Elementarzelle, so ergibt sich das o.g. Gesetz von selbst. Die Abbildungen zeigen die Verhältnisse zweidimensional: In Abb.6.2 schneidet die Gerade die Achsen im Verhältnis 5:5, gekürzt 1:1, in Abb.6.3 schneidet die Gerade die Achsen im Verhältnis 4:8, gekürzt 1:2.

Das „Rationalitätsgesetz“ gilt auch dann noch, wenn ein schiefwinkliges Koordinatensystem vorliegt (Abb.6.4). Die Gerade schneidet die Achsen im Verhältnis 5:5, gekürzt 1:1.

Abb.6.2 zeigt ein etwas komplizierteres Schichtungsgesetz: Jede Schicht tritt gegenüber der vorangehenden Schicht um eine Elementarzelle zurück. In Abb.6.3 tritt jede Schicht gegenüber der vorangehenden Schicht um zwei Elementarzellen zurück. Es resultieren in beiden Fällen schiefe Kristallflächen und es ist klar, dass nur ganz bestimmte Neigungswinkel erlaubt sind.

Im Jahre 1819 formulierte CHRISTIAN SAMUEL WEISS (1780 – 1856) das „Rationalitätsgesetz“; es besagt:

Jedem Kristall lässt sich ein verallgemeinertes Koordinatensystem zuordnen, das folgende Eigenschaft besitzt:

Legt man durch eine Kristallfläche eine Ebene, so schneidet diese die Achsen des Koordinatensystems stets derart,

Der Begriff „verallgemeinertes Koordinatensystem“ bedeutet, dass die Achsen des Koordinatensystems i.d.R. miteinander Winkel ungleich 90 Grad bilden und dass für jede Achse ein anderer Maßstab (eine andere Einheitslänge) gilt.

Nun mag man einwenden, dass es bei sechs frei wählbaren Parametern (drei Winkel, drei Einheitslängen) immer möglich ist, ein Achsensystem derart „zurecht

Heute ist es möglich, die Geometrie und die Abmessungen der Elementarzelle durch Beugung monochromatischer Röntgenstrahlen direkt zu messen. Diese Methode wurde von MAX v. LAUE (1879 – 1960) im Jahre 1912 entdeckt (Nobelpreis 1914). Im Jahre 1819 war dies jedoch nicht möglich, sogar die Existenz von Atomen war noch umstritten. Es ist bewunderungswürdig, dass WEISS sein „Rationalitätsgesetz“ überhaupt fand, denn er konnte nur auf die „Flächenwinkel“ zurückgreifen. Wie man aus den Flächenwinkeln die Elementarzelle rekonstruiert, kann hier nicht geschildert werden, es sei auf einschlägige Werke über Kristallographie verwiesen.

Die Existenz von Kristallen, erst recht die „geheimnisvollen“ Einschränkungen, welche die Ausbildung „erlaubter“ Flächen regeln, sind ein deutlicher Hinweis auf die atomare Struktur der Materie. Wären z.B. Schwefel und Eisen „Kontinua“, so wäre die Ausbildung von Pyritkristallen völlig unverständlich – man müsste schon „räumlich strukturierte Kontinua“ annehmen, aber das wäre ein Widerspruch in sich, zudem käme eine derartige „räumliche Strukturierung“ dem Atombegriff schon recht nahe.

7 VON DALTON ZU BERZELIUS

7.1 Die DALTONSCHE Atomhypothese

Im Jahre 1797 veröffentlichte JOSEPH LUIS PROUST (1754 – 1826) das „Gesetz der konstanten Proportionen“. Es besagt:

Innerhalb einer Verbindung ist das Verhältnis der Massen der beteiligten Elemente jeweils konstant.

Wie weiter unten gezeigt wird, hätte schon dieses Gesetz ausgereicht, um die Existenz von Atomen wahrscheinlich zu machen, aber PROUST zog diese Konsequenz nicht.

Im Jahre 1808 veröffentlichte dann JOHN DALTON (1766 – 1844) das „Gesetz der multiplen Proportionen“, wobei er sich auf die schon recht zahlreichen von anderen Chemikern ermittelten Massenverhältnisse stützte. Das Gesetz besagt:

Gehen die Elemente A und B mehrere Verbindungen ein, so stehen die Massen des Elementes B, die jeweils an dieselbe Masse des Elementes A gebunden sind, zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Hier ein Beispiel: Die Tabelle gibt die Masse Sauerstoff, die jeweils an 100 g Blei gebunden ist, ferner die jeweiligen Massenverhältnisse des Sauerstoffes.

		7,73 g	10,31 g	15,46 g
Gelbes Bleioxid	7,73 g	---	3/4	1/2
Rotes Bleioxid	10,31 g	4/3	---	2/3
Schwarzes Bleioxid	15,46 g	2	3/2	---

DALTON ging dann aber einen bedeutenden Schritt weiter: Er formulierte die folgende „Atomhypothese“, die heute seinen Namen trägt:

Elemente bestehen aus kleinsten unteilbaren Teilchen, den Atomen.

Alle Atome eines Elementes besitzen dieselben Eigenschaften, insbesondere dieselben Massen.

Atome unterschiedlicher Elemente verbinden sich stets in konstanten einfachen Zahlenverhältnissen.

Die Formeleinheit einer binären Verbindung sei A_xB_y (x, y : natürliche Zahlen), die absoluten Atommassen, gemessen in kg, seien m_A und m_B . Für das Massenverhältnis MV folgt dann:

$$MV = \frac{x \cdot m_A}{y \cdot m_B} = \frac{x}{y} \cdot \frac{m_A}{m_B}$$

Offenbar erscheinen in Formeln dieser Art die absoluten Atommassen stets in Form eines Quotienten, die Kenntnis der absoluten Atommassen ist daher gar nicht erforderlich, es genügen relative Zahlenwerte. Dies führt zur Definition des Atomgewichtes (ATG):

Das Atomgewicht (ATG) eines Elementes gibt an, wievielfach größer die Masse eines Atomes des betreffenden Elementes als die Masse eines Wasserstoffatoms ist.

Atomgewichte sind dimensionslose Verhältniszahlen.

Wasserstoff erhält das Atomgewicht 1

Die Bezugsgröße wechselte im Laufe der letzten zwei Jahrhunderte mehrfach. DALTON setzte $ATG_H = 1$, BERZELIUS, der zunächst Oxide untersuchte, setzte $ATG_O = 100$, später $ATG_O = 16$, heute setzt man das Atomgewicht des Kohlenstoffisotopes C^{12} gleich 12. Für das Massenverhältnis folgt dann:

$$MV = \frac{x \cdot ATG_A}{y \cdot ATG_B}$$

Bevor man im Anfangsunterricht zur Messung von Atomgewichten übergeht, sollten die Schüler die Anwendung der o.g. Formel gründlich üben. Besonders hübsch ist die folgende Aufgabe:

„Eisenoxid besitzt das Massenverhältnis 2,327; $ATG_{Fe} = 55,85$, $ATG_O = 16$. Wie lautet die Formeleinheit?“

Für (x / y) erhält man zunächst den scheinbar unsinnigen Wert 0,667. Der echte Bruch lautet jedoch $2/3$ und die Formeleinheit ist dann Fe_2O_3 .

Es ist an dieser Stelle des Unterrichtes außerordentlich wichtig, den Schülern einzuschärfen, dass die Formeleinheit lediglich das Zahlenverhältnis der Atome angibt, jedoch nicht als abgegrenzte „Baueinheit“ (= Molekül !) gedeutet werden darf. Eisenoxid besteht nicht aus Fe_2O_3 -Molekülen!

7.2 Bestimmung des Atomgewichtes von Blei

Gelbes Bleioxid wird in ein Porzellanschiffchen gefüllt und im Wasserstoffstrom zu Blei reduziert. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Am besten verwendet man als Reaktionsrohr ein Quarzrohr, da man dieses mit einem nassen Lappen rasch abkühlen kann, ohne dass ein Springen zu befürchten ist.

Einwaage gelbes Oxid: 5,925 g; Auswaage Blei: 5,500 g; -- > Sauerstoff: 0,425 g

Massenverhältnis MV: 12,94

Da die Formeleinheit unbekannt ist, nützt die obige Formel nun nichts, denn die Gleichung ist unterbestimmt (nur $ATG_O = 16$ und MV sind bekannt).

Nun bildet Blei aber noch zwei weitere Oxide: Rotes Bleioxid (MV = 9,70) und schwarzes Bleioxid (MV = 6,47). Im Rahmen des Einführungsunterrichtes genügt es, diese Werte, die ja gemessen werden können, einfach mitzuteilen. Während gelbes Bleioxid i.d.R. bei Versuchen ein MV nahe 12,94 liefert, sind die MV-Werte für die beiden anderen Oxide gewöhnlich deutlich schlechter, da die Handelsprodukte oft eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Will man auch diese Reduktionen quantitativ vorführen, empfiehlt sich ein quantitativer Vorversuch.

Um das ATG_{Pb} zu ermitteln, wendet man die „Tabellenmethode“ an, die zwar elegant, jedoch unhistorisch ist:

Man rät sechs plausible Formeleinheiten und berechnet dann für alle Formeleinheiten und Massenverhältnisse das ATG_{Pb} .

	Gelbes Oxid MV = 12,94	Rotes Oxid MV = 9,70	Schwarzes Oxid MV = 6,47
Pb_2O	103,5 **	77,6	51,8
PbO	207,0	155,2 ***	103,5 **
Pb_2O_3	310,5 *	232,8	155,3 ***
Pb₃O₄	276,0	207,0	138,0
PbO₂	414,0	310,4 *	207,0
Pb_2O_5	517,5	388,0	258,8

Da Bleiatome stets dieselbe absolute Masse besitzen und dem entsprechend auch stets dasselbe ATG, sucht man nach einem ATG, das in allen drei Spalten vorkommt: Das Atomgewicht von Blei beträgt somit 207, zugleich kennt man nun auch die Formeleinheiten: Gelbes Oxid: PbO; rotes Oxid: Pb₃O₄; schwarzes Oxid: PbO₂.

Weitere Übereinstimmungen sind mit einem oder mehreren * markiert, sie kommen jedoch nicht in allen drei Spalten vor.

Man beachte, dass das Ergebnis keineswegs vom „Raten“ abhängt. Hat man die richtigen Formeleinheiten nicht erraten, findet man keine Übereinstimmungen – das ist alles.

7.3 Das Äquivalentgewicht

Die „Tabellenmethode“ liefert lange nicht immer eindeutige Werte für das jeweilige ATG; und sie versagt natürlich, wenn das betreffende Element nur ein Oxid bildet. Hier hilft die folgende Überlegung weiter:

Wasserstoff besitzt das kleinste Atomgewicht, man darf also annehmen, dass Wasserstoffatome auch in anderer Hinsicht besonders einfache Eigenschaften besitzen.

Hypothese:

Ein Wasserstoffatom kann nur ein Atom eines anderen Elementes binden.

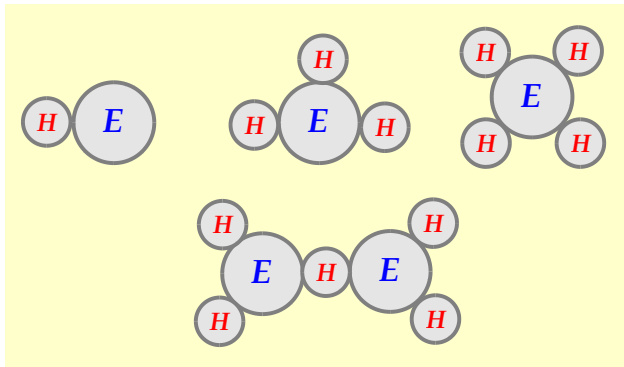


Abb. 7.1 Die Formeleinheiten der oberen Reihe sind erlaubt, die Formeleinheit der unteren Reihe dagegen nicht (Brückenwasserstoffatom!).

Hieraus ergeben sich erlaubte und unerlaubte Formeleinheiten:

Wie Abb.7.1 zeigt, besitzen Hydride stets die Formeleinheit MeH_n .

Diese Erkenntnis führt zu den folgenden Definitionen:

Das Val eines Elementes ist diejenige Masse in Gramm, die 1 Gramm Wasserstoff zu binden oder zu verdrängen vermag.

Die Maßzahl des Vals bezeichnet man als Äquivalentgewicht ($\ddot{A}G$).

Für das Massenverhältnis eines Hydrides gilt folglich:

$$MV_{Hydrid} = ATG_{EI} / (n \cdot 1)$$

Aus den obigen Definitionen folgt weiter:

$$\ddot{A}G_{EI} = MV_{Hydrid} \quad \text{und} \quad ATG_{EI} = n \cdot \ddot{A}G_{EI}$$

Der Faktor n wird als „stöchiometrische Wertigkeit“ des betreffenden Elementes bezeichnet, er hat eine ganz anschauliche Bedeutung:

Die stöchiometrische Wertigkeit eines Elementes gibt an, wieviele Wasserstoffatome ein Atom des betreffenden Elementes zu binden oder zu verdrängen vermag.

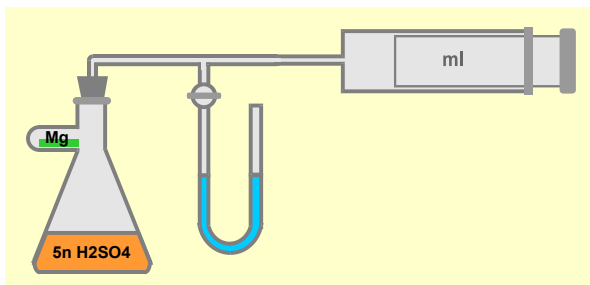


Abb. 7.2 Bestimmung des Äquivalentgewichtes von Magnesium

Während Nichtmetalle mit Wasserstoff definierte Hydride bilden, verbinden sich Metalle mit Wasserstoff, wenn überhaupt, zu „nicht-stöchiometrischen Hydriden“, die für die Bestimmung des Äquivalentgewichtes natürlich unbrauchbar sind. Dafür verdrängen unedle Metalle den „Säurewasserstoff“ starker Säuren – die Definition des Vals trägt dem Rechnung.

Als Demonstrationsversuch besonders geeignet ist die Bestimmung des Äquivalentgewichtes von Magnesium (Abb.7.2).

Ein kleiner Erlenmeyer-Kolben mit seitlichem Ansatz wird mit einem Magnesiumstreifen beschickt, ferner mit einem großen Überschuss an 5n Schwefelsäure (die Säure dient zugleich als „Kühlmittel“). Nach dem Zusammensetzung der Apparatur (Druckausgleich; Manometerhahn während der Reaktion geschlossen halten!) lässt man das Magnesium in die Säure fallen und misst das entwickelte Wasserstoffvolumen.

Im Rahmen des Schulunterrichtes fängt man Gase in „Kolbenprobern“ auf. Dies sind graduierte Glasspritzen, deren Kolben individuell in die jeweilige Hülse eingeschliffen sind – Kolben und Hülse tragen deshalb dieselbe Nummer. Kolbenprober sind hinlänglich gasdicht, man darf die Kolben keinesfalls mit Öl zusätzlich abdichten! Nach Benutzung reinigt man die Prober sofort mit reichlich Ethanol oder Aceton und lässt sie dann trocknen. Muss man Hülse und/oder Kolben sauberwischen, verwendet man „Papier zum Reinigen optischer Geräte“, keinesfalls jedoch Textilien, da schon kaum sichtbare Fusseln die Kolben blockieren können. Dreht man den Kolben kurzzeitig zwischen Daumen und Mittelfinger, soll er sich noch kurze Zeit von allein weiterdrehen.

Als Füllmittel des Manometers verwendet man Paraffinöl, das man mit etwas Sudan-III (Sudanrot) anfärbt.

Beispiel

Einwaage Magnesium: 56 mg

Verdrängter Wasserstoff: 55 ml

Litergewicht Wasserstoff bei Raumbedingungen (20 °C, 1 atm):

0,0833 g/ltr = 0,0833 mg/ml

$$56 \text{ mg Mg} \sim 55 \cdot 0,0833 \text{ mg H}$$

$$x \text{ mg Mg} \sim 1 \text{ mg H}$$

$$56 / x = 55 \cdot 0,0833 / 1$$

$$x = 12,22$$

1 Val Magnesium sind folglich 12,22 g, das Äquivalentgewicht beträgt 12,22, mögliche Atomgewichte sind 12,22, 24,44, 36,66 (allgemein $n \cdot 12,22$).

Im Jahre 1818/19 veröffentlichten PIERRE LUIS DULONG (1785 – 1838) und ALEXIS THÉRESE PETIT (1791 – 1820) die später nach ihnen benannte Gesetzmäßigkeit:

Für Metalle gilt: Das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme, gemessen in [cal/g], liegt stets um 6,2 [cal/g].

	ATG	Spez. Wärme [cal/g]	ATG . spez. W [cal/g]
Chrom	52,01	0,109	5,66
Eisen	55,85	0,108	6,03
Silber	107,88	0,0568	6,13
Platin	195,09	0,0318	6,21
Blei	207,21	0,0308	6,39

Nun besitzt Magnesium die spezifische Wärme 0.235 [cal/g]; das ungefähre ATG liegt folglich bei $(6,2 / 0,235) = 26,4$, das exakte ATG ist dann $2 \cdot 12,22 = 24,44$, und die stöchiometrische Wertigkeit ist 2.

Da man Äquivalentgewichte stets mit großer Genauigkeit bestimmen kann, genügt eine grobe Abschätzung des „wahren Atomgewichtes“, um dann über das exakte Äquivalentgewicht das exakte Atomgewicht nebst Wertigkeit zu erhalten. Nachdem MENDELEJEV 1869 sein „Periodensystem der Elemente“ veröffentlicht hatte, schätzte man die Atomgewichte neu entdeckter Elemente aus ihrer Stellung im Periodensystem ab.

Die Bestimmung von Äquivalentgewichten mittels Elektrolyse wird an anderer Stelle beschrieben.

Nachdem DALTON seine Atomhypothese veröffentlicht hatte, machte sich der schwedische Chemiker JÖNS JACOB BERZELIUS (1779 – 1848) daran, alle Atomgewichte der damals bekannten Elemente exakt zu bestimmen. Schon 1818 legte er eine Tabelle mit 45 Atomgewichten vor. Hier ein Auszug der Tabelle von 1828 ($ATG_H = 1$):

	ATG nach Berzelius	ATG modern	Fehler %
O	16,026	15,898	+ 0,81
N	14,186	13,897	+ 2,08
S	32,239	31,81	+ 1,35
P	31,436	30,729	+ 2,3
Cl	35,470	35,176	+ 0,84
J	123,206	125,903	-2.16
F	18,734	18,849	-0,61
C	12,250	11,917	+ 2,79
B	43,586 (10,897)	10,734	+ 1,51

(Quelle: www.seilnacht.com/chemiker/cheber.html)

Die Fehler betragen um die 1 – 2%; im Falle von Bor (Nichtmetall!) liegt BERZELIUS um den Faktor 4 daneben, vermutlich weil er bei der Bestimmung von Natriumtetraborat ausging; dividiert man das BERZELIUSSCHE ATG_B durch 4, beträgt der Fehler nur 1,5%.

Aus heutiger Sicht sind die Fehler recht hoch, tatsächlich ist die Leistung jedoch bewunderungswürdig, denn man muss sich zur Beurteilung derselben die damalige Ausrüstung chemischer Laboratorien vor Augen führen:

Glasgeräte bestanden aus einfachem Flaschenglas, das bei unvorsichtigem Erhitzen leicht zersprang (Laborglas der Firma SCHOTT war erst ab ca. 1890 im Handel); Quarzglasrohre und -geräte waren erst ab 1900 erhältlich.

Zur Verbindung von Glasgeräten verwendete man entweder Kautschuk oder Gutta-percha, ein zähes und zugleich klebriges Naturprodukt (Gummi erst ab 1844 im Handel).

Name.	Formel.	O=100.	H=1.
Sauerstoff	O	100,000	16,026
Wasserstoff	H	6,2398	1,000
	H	12,4796	2,000
Stickstoff	N	88,518	14,186
	N	177,036	28,372
Schwefel	S	201,165	32,239
	S	402,330	64,478
Phosphor	P	196,155	31,436
	P	392,310	62,872
Chlor	Cl	221,325	35,470
	Cl	442,650	70,940
Jod	J	768,781	123,206
	J	1537,562	246,412
Natron	Na	390,897	62,646
Natriumsuperoxyd	Na	881,794	141,318
Kali	K	589,916	94,541
Kaliumsuperoxyd	K	789,916	126,593
Schwefelsaures Kali	KS	1091,081	174,859
— Eisenoxydul	FeS	940,378	150,706
— Eisenoxyd	FeS ³	2481,906	397,754
Eisenchlorür	FeCl	781,863	125,303
Eisenchlorid	FeCl ³	2006,376	321,545
Quecksilberchlorür	HgCl	2974,295	476,666
Quecksilberchlorid	HgCl	1708,472	273,803
Cyaneisenkalium	FeNC + 2KNC	2308,778	370,008
Alaun	KS + AlS ³ + 24H	5936,406	951,378
Feldspath	KS + AlS ³	3542,162	567,673

Schrifttafel IV. Formulierungen des Berzelius von Elementen und einigen Verbindungen.
Aus: BERZELIUS, J.J., *Jahresbericht* 1828 (Tübingen 1828).

Abb. 7.3 BERZELIUS: Atomgewichtstabelle von 1828. Der Querstrich steht für „zwei Atome“, jeder Punkt für „ein Sauerstoffatom“.

schale eingedampft. Erst Ende des 19. Jahrhunderts waren Chemikalien definierter Reinheit im Handel – in Deutschland war hier die Firma MERCK führend.

Bombengase gab es ebenfalls noch nicht. Wasserstoff stellte man aus Zink und verdünnter Schwefelsäure her, Chlor aus Braunstein (natürliches MnO_2) und Salzsäure, Kohlendioxid aus Salzsäure und Marmor, Sauerstoff durch thermische Zersetzung von Kaliumchlorat. Natürlich mussten die so hergestellten Gase noch gereinigt, insbesondere getrocknet werden. Ab 1844 konnte man zur bequemen Gaserzeugung den „KIPPSCHEN Gaserzeuger“ anwenden. Bombengase gab es erst ab 1895 (LINDE-Verfahren).

Zusammenfassend lässt sich sagen: Chemische Laboratorien, ausgerüstet wie wir sie kennen, gibt es erst ab ca. 1900. BERZELIUS und seine Zeitgenossen bis hin zu LIEBIG und WÖHLER arbeiteten buchstäblich nach der „Siegelack- und Bindfaden-Methode“. Alle Chemiker der damaligen Zeit mussten das „Laborhandwerk“ perfekt beherrschen, um überhaupt brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Ihre Resultate, denen

Als Wärmequelle dienten Rüböl- oder Spirituslampen, für höhere Temperaturen spezielle Spiritusbrenner, die eine blaue Flamme erzeugten, ähnlich den später erfundenen „Primus-Kochern“; ansonsten griff man auf Holzkohlebecken zurück (der Bunsenbrenner wurde erst 1855 erfunden). Elektrische Wärmeschränke und Muffelöfen gab es ebenfalls noch nicht, denn die vorhandenen Batterien gaben nicht genug Leistung ab und waren zudem für derartige Anwendungen viel zu wertvoll. Erst nachdem WERNHER v. SIEMENS (1816 – 1892) 1866 die Dynamomaschine erfunden hatte, stand „Kraftstrom“ zur Verfügung.

Ein weiteres Problem waren die Chemikalien. Gewöhnlich mussten die damaligen Chemiker käuflich erworbene Chemikalien nachreinigen; zudem mussten viele „Allerwelts-Chemikalien“ mühsam selbst hergestellt werden. Benötigte man z.B. Natronlauge, wurde Soda mit gelöschtem Kalk umgesetzt („Kaustifizieren der Soda“). Der klare Überstand wurde dann in einer Silber-

wir noch immer unseren Wohlstand verdanken, sind auch heute noch bewunderungswürdig!

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts waren die Atomgewichte etlicher Nichtmetalle umstritten, denn es waren nur die Äquivalentgewichte bekannt. So beträgt das $\bar{A}G_N$ von Stickstoff 4,67, aber ist das ATG_N nun 4,67, 9,33 oder 14? Die *Regel von DULONG und PETIT* hilft hier nicht weiter!

Mit der Aufstellung des Periodensystems durch MENDELEJEV (1869) standen dann alle Atomgewichte eindeutig fest, allerdings wurde nun der Wunsch laut, alle Atomgewichte mit hoher Präzision zu bestimmen. Insbesondere war dies für die Elemente organischer Verbindungen (C, H, O, N, S, P, Cl) vordringlich, um die inzwischen sehr genauen Ergebnisse aus Verbrennungsanalysen korrekt in Formeleinheiten umrechnen zu können.

Für derartige Präzisionsmessungen wendet man die „Substitutionsmethode“ an, die hier an zwei Beispielen vorgeführt wird. Voraussetzung ist die Kenntnis der Formeleinheiten, außerdem müssen alle Atomgewichte bis auf das zu bestimmende sehr genau bekannt sein.

Bestimmung des Atomgewichtes von Chlor

Kaliumperchlorat ($KClO_4$) lässt sich in hoher Reinheit herstellen. Bei Rotglut geht es quantitativ in Kaliumchlorid (KCl) über; beide Substanzen eignen sich sehr gut für präzise Ein- bzw. Auswaagen.

Messung: 5,342 g $KClO_4$ liefern 2,875 g KCl. Daraus folgt (FG = Formelgewicht):

$$FG_{\text{Perchlorat}} / FG_{\text{Chlorid}} = 5,342 / 2,875 = 1,858$$

Für die Formelgewichte gilt:

$$FG_{\text{Perchlorat}} = 39,100 + x + 4 \cdot 16,000 = x + 103,100$$

$$FG_{\text{Chlorid}} = 39,100 + x$$

In die Ausgangsgleichung eingesetzt erhält man:

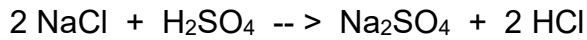
$$x + 103,000 = 1,858 \cdot (39,100 + x) \quad x = (103,100 - 1,858 \cdot 39,100) / (1,858 - 1)$$

$$\underline{x = ATG_{Cl} = 35,492}$$

Diese Methode wurde schon zu Zeiten BERZELIUS' angewandt, um die Atomgewichte der damals bekannten Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zu bestimmen, ferner von Aluminium, weiterer unedler Metalle und von Fluor.

Bestimmung des Atomgewichtes von Natrium

Natriumchlorid (NaCl) wird in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht:



Messung: 7,385 g NaCl liefern 8,975 g Na₂SO₄

$$2 \text{ FG}_{\text{Chlorid}} / \text{FG}_{\text{Sulfat}} = 7,385 / 8,975 = 0,823$$

Für die Formelgewichte gilt:

$$\text{FG}_{\text{Chlorid}} = x + 35,457$$

$$\text{FG}_{\text{Sulfat}} = 2x + 32,066 + 4 \cdot 16 = 2x + 96,066$$

In die Ausgangsgleichung eingesetzt erhält man:

$$2 \cdot (x + 35,457) = 0,823 \cdot (2x + 96,066)$$

$$x = (2 \cdot 35,457 - 0,823 \cdot 96,066) / (0,823 \cdot 2 - 2)$$

$$\underline{x = \text{ATG}_{\text{Na}} = 23,018}$$

Ein Meister derartiger Präzisionsbestimmungen war der deutsche Chemiker OTTO HÖNIGSCHMID (1878 - 1945), der 47 Atomgewichte mit höchster Präzision neu bestimmte, wobei er nicht nur die Reinigungsverfahren verbesserte, sondern auch ganz neue Reaktionen heranzog. Als das von ihm geführte und geliebte „Atomgewichtsinstitut“ in München im Jahre 1944 vollständig ausgebombt wurde, begingen er und seine Frau im Jahre 1945 Selbstmord.

8. DIE ALLGEMEINE GASGLEICHUNG

Der Franzose JOSEPH LUIS GAY-LUSSAC (1778 – 1850) beschäftigte sich lebenslang mit den Eigenschaften von Gasen. Seine Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1.

Gleiche Volumina unterschiedlicher Gase dehnen sich bei Erwärmung gleichartig aus.

2.

Alle Gase dehnen sich bei Temperaturerhöhung, gemessen in Grad Celsius, linear aus.

3.

Bei -273 °C besitzen alle Gase das fiktive Volumen null (absoluter Nullpunkt).

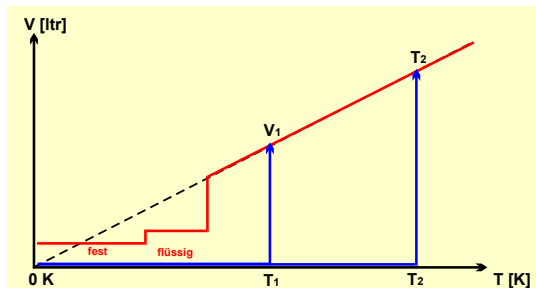


Abb. 8.1 V in Abhängigkeit von T

Abb.08.1 stellt die Verhältnisse graphisch dar: Die rote Kurve gibt die realen Verhältnisse schematisch wieder, die gestrichelte Kurve gibt das extrapolierte Verhalten an, die Volumenwerte sind in diesem Bereich natürlich fiktiv.

Aus den ähnlichen Dreiecken T-V ergibt sich das folgende Gesetz:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

T gemessen in [K] (Kelvin); hierbei gilt: $T [K] = (t + 273) [^{\circ}C]$.

Dieses Gesetz wird auch als „Gesetz von CHARLES“ bezeichnet, der dies 1802 formulierte. (JAQUES ALEXANDRE CÉSAR CHARLES, 1746 – 1823)

GAY-LUSSAC verwendete schon den Begriff „absoluter Nullpunkt“, nahm dessen Lage aber bei -266 °C an. Da er sich der Unsicherheit bewusst war, ging er noch nicht zur sehr viel praktischeren KELVIN-Skala über. Diese wurde erst Mitte des 19. Jahrhunderts durch den Engländer THOMSON (1824 - 1907) eingeführt, der diese Temperatur allerdings noch mit A° bezeichnete („A“ von „absolut“).

Für die Erwärmung von Gasen bei konstantem Volumen gilt:

1.

Bei Erwärmung nimmt der Druck aller Gase, gleicher Anfangsdruck vorausgesetzt, gleichartig zu.

2.

Bei Temperaturerhöhung, gemessen in °C, nimmt der Druck aller Gase linear zu.

3.

Alle Gase besitzen bei -273 °C den fiktiven Druck null.

Die graphische Darstellung entspricht Abb.08.1, sofern man V [ltr] durch p , gemessen in [atm] ersetzt. Das entsprechende Gasgesetz hat dann die Form

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

T gemessen in [K].

Man bezeichnet dieses Gesetz auch als das „Gesetz von AMONTONS“. (GUILLAUME AMONTONS, 1663 - 1705).

Gesucht ist nun ein Gasgesetz, das die beiden o.g. Gasgesetze als Spezialfälle enthält. Selbst Anfänger erkennen bald, dass dieses Gesetz die folgende Form besitzen muss:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Für $p_1 = p_2$ folgt das „Gesetz von CHARLES“, für $V_1 = V_2$ folgt das „Gesetz von AMONTONS“, für $T_1 = T_2$ erhält man das „Gesetz von BOYLE-MARIOTTE“.

Das obige Gesetz wird als „Gesetz von GAY-LUSSAC“ bezeichnet, auch wenn dieser Wissenschaftler dieses Gesetz formal anders formulierte.

GAY-LUSSAC untersuchte darüber hinaus auch die Volumenänderungen bei reinen Gasreaktionen. So stellte er fest, dass 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff quantitativ zu Wasser reagieren. Dies führte zum „Gesetz der multiplen Gasvolumina“:

Bei Gasreaktionen stehen die reagierenden Gasvolumina zueinander stets im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Schließlich fand er auch 1815 ein Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen und Dämpfen durch Vergleich der Dampfdichten mit der Gasdichte von Wasserstoff, wobei er allerdings noch nicht erkannte, dass Wasserstoff aus H_2 -Molekülen besteht. Dieses Verfahren wurde 1865 durch HOFMANN und MEYER deutlich verbessert.

Auf seine Erkenntnis, dass Säuren stets „Säurewasserstoff“ enthalten, wird in einem eigenen Kapitel eingegangen.

Im Vorgriff aus das folgende Kapitel sei schon hier die heute als „Allgemeine Gasgleichung“ bezeichnete Gasgleichung hergeleitet.

AVOGADRO konnte zeigen, dass ein Mol eines jeden Gases bei Raumbedingungen (1 atm, 20 °C) 24 Liter einnimmt. Setzt man diese Werte in die „Gasgleichung von GAY-LUSSAC“ ein, folgt für n Mole Gas:

$$n \frac{24 \text{ [ltr]}}{298 \text{ [K]}} = \frac{p V}{T} \qquad p V = n \frac{24 \text{ [ltr]}}{298 \text{ [K]}} T$$

Dies ist die „Allgemeine Gasgleichung“, die man gewöhnlich folgendermaßen schreibt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Man beachte, dass diese Gleichung eine wesentliche Zusatzinformation enthält, die auf AVOGADRO zurückgeht. Zur Umrechnung der „Allgemeinen Gaskonstante R“ in die verschiedenen Maßsysteme (z.B. MKS-System) sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

Schon GAY-LUSSAC war bekannt, dass nicht alle Gase seiner Gasgleichung gehorchen. Man unterschied daher zwischen „idealen Gasen“, die der Gasgleichung exakt gehorchen, und „realen Gasen“, die mehr oder weniger starke Abweichungen zeigen. Die Gründe für diese Abweichungen ergeben sich aus der Herleitung des „BOYLE-MARIOTTESCHEN Gesetzes“ durch BERNOULLI. Dieser setzte voraus, dass die Gasmoleküle kein Eigenvolumen besitzen. Bei geringen Drucken kann man das Eigenvolumen der Moleküle in der Tat vernachlässigen, nicht jedoch bei hohen Drucken, also dann, wenn der freie Raum zwischen den Molekülen in derselben Größenordnung liegt wie deren Eigenvolumina. Außerdem ging BERNOULLI davon aus, dass zwischen den Molekülen keine Anziehungskräfte wirken, aber dies ist falsch, denn wenn die kinetische Energie der Moleküle sinkt (geringe Temperaturen), überwiegen die Anziehungskräfte schließlich soweit, dass Gase in den flüssigen Aggregatzustand übergehen. Aus diesen Überlegungen ergibt sich die folgende Gesetzmäßigkeit:

Je niedriger der Druck und je weiter die Temperatur vom jeweiligen Siedepunkt entfernt ist, desto idealer das Verhalten eines Gases.

Es ist daher kein Wunder, dass sich Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 atm praktisch ideal verhalten, während Gase, die man schon bei Raumtemperatur durch Druckerhöhung verflüssigen kann, erhebliche Abweichungen zeigen.

9. DIE HYPOTHESE UND DAS GESETZ VON AVOGADRO

Der Italiener AMADEO AVOGADRO (1776 – 1856) suchte nach einem Grund für den erstaunlichen Sachverhalt, dass sich chemisch gesehen ganz unterschiedliche Gase physikalisch identisch verhalten, insbesondere der „GAY-LUSSACSCHEN Gasgleichung“ gehorchen. Dies führte ihn 1811 zu der folgenden Hypothese, die später nach ihm benannt wurde (unabhängig von AVOGADRO formulierte ANDRÉ-MARIE AMPÈRE (1775 – 1836) im Jahre 1814 dieselbe Hypothese):

Gleiche Volumina unterschiedlicher Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselben Teilchenzahlen.

Für die Auswertung von Gasreaktionen ist die Umkehrung dieser Hypothese sehr nützlich:

Gleichen Teilchenzahlen entsprechen bei gleichen Bedingungen gleiche Gasvolumina.

AVOGADRO führte zwar keine eigenen Experimente durch, konnte sich aber auf etliche schon damals quantitativ untersuchte Gasreaktionen stützen.

Im Anfangsunterricht beginnt man am besten mit der Synthese von Chlorwasserstoff aus den Elementen, allerdings sollte man diesen Versuch nur theoretisch behandeln, denn die Gefahr einer Chlorknallgas-Explosion ist recht hoch. Zudem erhält man nur bei Verwendung von „Bombenchlor“ brauchbare Ergebnisse. Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 9.1.

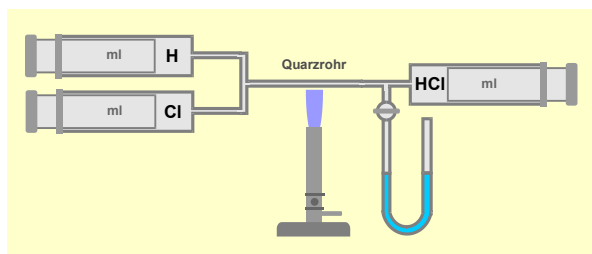


Abb. 9.1 Synthese von HCl

Die linken Kolbenprober werden mit je 40 ml Wasserstoff bzw. Chlor gefüllt. Dann erhitzt man ein Quarzrohr auf Rotglut und drückt beide Gase mit derselben Geschwindigkeit in den rechten Kolbenprober. Es entstehen 80 ml Chlorwasserstoff. Man beachte, dass zunächst nur die Formeleinheit von Chlorwasserstoff (HCl) bekannt ist!

Angenommene Reaktionsgleichung: $1 \text{ H} + 1 \text{ Cl} \rightarrow 1 \text{ HCl}$

Erwartung: $1 \text{ Vol} \quad 1 \text{ Vol} \rightarrow 1 \text{ Vol}$

Messung: $1 \text{ Vol} \quad 1 \text{ Vol} \rightarrow 2 \text{ Vol}$

Offenbar ist die angenommene Reaktionsgleichung falsch!

Angenommene Reaktionsgleichung: $1 \text{ H}_2 + 1 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ HCl}$

Erwartung: $1 \text{ Vol} \quad 1 \text{ Vol} \rightarrow 2 \text{ Vol}$

Messung: $1 \text{ Vol} \quad 1 \text{ Vol} \rightarrow 2 \text{ Vol}$

Damit liefert diese einfache Reaktion drei Ergebnisse:

1. Wasserstoff bildet zweiatomige Moleküle (H_2)
2. Chlor bildet zweiatomige Moleküle (Cl_2)
3. Chlorwasserstoff bildet Moleküle der Formel HCl (und nicht z.B. H_2Cl_2)

Der Übersichtlichkeit halber seien hier nochmals alle Definitionen zusammengestellt:

Die Formeleinheit FE gibt das (gekürzte) Zahlenverhältnis der Atome innerhalb einer Verbindung an (z.B. Al_2O_3).

Die Summe der gewichteten Atomgewichte ist das Formelgewicht FG (z.B. $2 \cdot 27 + 3 \cdot 16 = 102$, s.o.).

Diejenige Masse in Gramm, die zahlengleich ist mit dem Formelgewicht, ist das Formelgewicht in Gramm.

Die kleinste Baueinheit einer Verbindung ist das Molekül (wobei lange nicht alle Verbindungen Moleküle bilden!).

Die chemische Formel gibt die Zusammensetzung eines Moleküles an (sie kann identisch mit der Formeleinheit sein, muss es aber nicht, allgemein gilt: $(\text{FG})_n = \text{Formel}$)

Das Molekulargewicht gibt an, wievielfach größer die Masse eines Moleküles der betreffenden Verbindung als die Masse eines Wasserstoffatoms ist. Das Molekulargewicht errechnet sich aus der Summe der gewichteten Atomgewichte der Formel.

Diejenige Masse in Gramm, die zahlengleich ist mit dem Molekulargewicht, bezeichnet man als Mol (genauer: Gramm-Mol).

Die obigen Definitionen waren im 19. Jahrhundert bei Anhängern der Atomtheorie mehr oder weniger gebräuchlich, allerdings nicht verbindlich. Zudem wurden sie nicht konsequent angewendet.

Nach den heute gültigen Regeln der IUPAC („*International Union of Pure and Applied Chemistry*“) sind die obigen Definitionen obsolet. Im Anfangsunterricht sind sie jedoch wegen ihrer Anschaulichkeit sehr nützlich, zudem sind Anfänger immer wieder gefordert, zwischen Formeleinheiten und Formeln (Molekülen!) zu unterscheiden. Der Übergang zu den heute gebräuchlichen Definitionen fällt zu einem späteren Zeitpunkt nicht schwer, zumal dann auch der tiefere Sinn der heute geltenden Definitionen verstanden wird.

Die folgenden Reaktionen lassen sich im Anfangsunterricht problemlos und mit guten Ergebnissen durchführen:

Synthese von Wasser (Abb. 9.2):

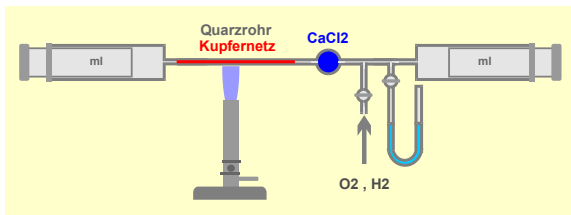


Abb. 9.2 Synthese von Wasser

Zunächst beschickt man ein Quarzrohr mit einem Kupferdrahtnetz und glüht dieses im Wasserstoffstrom aus. Man lässt im Wasserstoffstrom abkühlen (Abschrecken mit einem nassen Lappen; Quarz springt nicht). Das CaCl₂-Gefäß wird gewogen.

Nun spült man die zusammengesetzte Apparatur mehrfach mit Sauerstoff aus (Bombensauerstoff), dann füllt man den linken Kolbenprober mit 100 ml Sauerstoff, schließt den Einlasshahn, bringt das Kupferdrahtnetz zur Rotglut und schiebt den Sauerstoff in den rechten Kolbenprober (ggf. mehrfach). Nach dem Abkühlen misst man das Restvolumen Sauerstoff.

Nun spült man die Apparatur mehrfach mit Wasserstoff (Bombenwasserstoff), misst im linken Kolbenprober 100 ml Wasserstoff ab, schließt den Einlasshahn, bringt das nun schwarze Netz zum Glühen und schiebt mehrfach den Wasserstoff über das oxidierte Netz, das nun wieder die reine Kupferfarbe zeigt. Nach dem Abkühlen misst man das Restvolumen Wasserstoff.

Schließlich wird die Gewichtszunahme des CaCl₂-Gefäßes bestimmt.

Beispiel

Restvolumen Sauerstoff: 73 ml,

27 ml Sauerstoff wurden von Kupfer gebunden.

Restvolumen Wasserstoff: 44 ml,

56 ml Wasserstoff haben mit 27 ml Sauerstoff reagiert.

Gewichtszunahme CaCl₂: 40,5 mg.

Das fiktive Litergewicht von Wasserdampf beträgt bei Raumbedingungen (1 atm, 20 °C) 0,75 mg/ml.

40,5 mg entsprechen einem Volumen von 54 ml Wasserdampf (Raumbedingungen).

Man kann aber auch das CaCl₂-Gefäß fortlassen und die Wassermenge über die Litergewichte der Gase berechnen:

Litergewicht Wasserstoff: 83,3 mg/ltr Litergewicht Sauerstoff: 1333,3 mg/ltr

$$m_{\text{Wasser}} = 0,056 \cdot 83,3 + 0,027 \cdot 1333,3 = 40,7 \text{ mg}$$

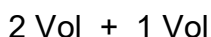
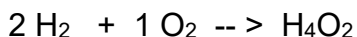
Offenbar reagieren 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumina Wasserstoff zu 2 Volumina gasförmigem Wasser.

Reaktionsgleichung: $2 \text{H}_2 + 1 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Volumina: $2 \text{ Vol} + 1 \text{ Vol} \rightarrow 2 \text{ Vol}$

Ergebnis: Sauerstoff bildet zweiatomige Moleküle; die Formel von Wasser ist H_2O (und nicht z.B. H_4O_2)

Man beachte, dass das Ergebnis nur bei Berücksichtigung des fiktiven Wasservolumens eindeutig ist! Bestimmt man dieses nicht, wäre auch die folgende Reaktionsgleichung zulässig:



Analyse von Ammoniak (Abb. 9.3)

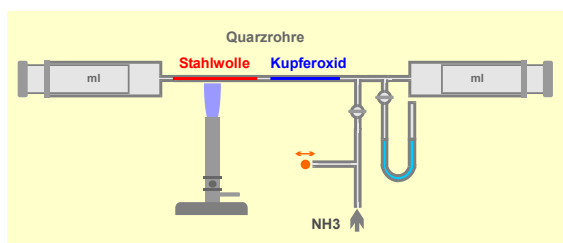


Abb. 9.3 Analyse von NH_3

Zunächst spült man die Apparatur mehrfach mit Ammoniak aus, das man durch Erhitzen von 50 ml konzentrierter Ammoniaklösung in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben erhält. Hierbei leitet man das Gas durch ein mit KOH gefülltes Trockenrohr (keinesfalls CaCl_2 !). Ein T-Stück, das man mit einem Finger verschließen kann, ist hierbei sehr hilfreich (orangefarbener Punkt in Abb. 9.3).

Dann misst man 40 ml Ammoniak im linken Kolbenprober ab und schließt den Befüllungshahn.

Zunächst leitet man das gasförmige Ammoniak mehrfach über die rotglühende Stahlwolle. Man erhält nach dem Abkühlen 80 ml eines Gemisches aus Wasserstoff und Stickstoff. Dann erhitzt man das Kupferoxid und leitet das Gasgemisch darüber, wobei der Wasserstoff in Wasser übergeht. Es verbleiben 20 ml Stickstoff, 60 ml Wasserstoff wurden gebunden.

Reaktionsgleichung: $2 \text{NH}_3 \rightarrow 1 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Volumina: $2 \text{ Vol} \rightarrow 1 \text{ Vol} + 3 \text{ Vol}$

Ergebnis: Stickstoff bildet zweiatomige Moleküle; die Formel von Ammoniak ist NH_3 (und nicht z.B. N_2H_6).

Nun beträgt das Litergewicht von Wasserstoff bei Raumbedingungen (1 atm, 20 °C) 0,0833 g/ltr. Daraus folgt, dass 1 Mol Wasserstoff (2g wegen H_2 !) bei Raumbedingungen 24 ltr einnimmt. Da aber nach der „Hypothese von AVOGADRO“ gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen gleiche Teilchenzahlen enthalten, folgt ganz allgemein:

1 Gramm-Mol eines jeden Gases nimmt bei Raumbedingungen 24 Liter ein, bei Normalbedingungen (1 atm, 0 °C) 22,4 Liter.



Abb. 9.4 Gasmaus

Dies ist das „Gesetz von AVOGADRO“, das sich schon aus der quantitativen Synthese von HCl ergibt und von den folgenden Versuchen bestätigt wird, die ebenfalls zeigen, dass Wasserstoff zweiatomige Moleküle bildet.

Das o.g. Gesetz führte direkt zur Möglichkeit, Molekulargewichte durch „Gaswägung“ direkt zu ermitteln. Man benötigt hierzu lediglich ein mit zwei Hähnen versehenes Gefäß von ca. 200 ml Inhalt, dessen genaues Volumen durch Füllen mit Wasser ermittelt wird. Da Gefäße dieser Art oft mit vier Glaszitzen versehen sind, um sie auf einen Labortisch stellen zu können, bezeichnet man sie im Laborjargon auch als „Gasmäuse“ (Abb. 9.4).

Bestimmung der Formel von Buten

Zunächst bestimmt man das Gewicht des evakuierten Gefäßes (Wasserstrahlvakuum genügt), dann öffnet man beide Hähne und lässt ca. 10 Sekunden lang Buten aus einer kleinen Laborbombe durch die Gasmaus strömen. Die vollständige Verdrängung der Luft hört man an der Veränderung des Strömungsgeräusches. Wichtig: Zuerst den bombenseitigen Hahn schließen, um einen Überdruck zu vermeiden!

Formeleinheit: CH_2 (FG = 14)

Gasmaus, evakuiert: 117,20 g

Gasmaus + Buten: 117,75 g

Einwaage Buten: 0,55 g

$$\frac{0,55 \text{ [g]}}{x \text{ [g]}} = \frac{0,231 \text{ [litr]}}{24 \text{ [litr]}}$$

Die Messung ergibt:

$x = 57,14$ 1 Mol Buten = 57,14 g Molekulargewicht = 57,14

Nun ist das Formelgewicht 14: $57,14 / 14 = 4,08$

Die Formel von Buten ist folglich $(\text{CH}_2)_4 = \text{C}_4\text{H}_8$.

Das Molekulargewicht von Flüssigkeiten lässt sich ebenfalls auf diese Weise bestimmen, vorausgesetzt, die Flüssigkeiten verdampfen unzersetzt.

Bestimmung der Formel von Dichlorethan

Man schließt einen der Hähne und spritzt dann einige Milliliter Dichlorethan in die Gasmaus. Dann versieht man den offenen Hahn mit einem Gummischlauch, taucht die Gasmaus vollständig in ein siedendes Wasserbad und wartet, bis das Dichlorethan vollständig verdampft ist. Man schließt den Hahn, entfernt den Schlauch, trocknet ab und bringt zu Auswaage.

Auswaage 231 ml Dichlorethan (1 atm, 100 °C):	0,755 g
Litergewicht (1 atm, 100 °C):	3,268 g/ltr
Litergewicht (1 atm, 20 °C):	4,161 g/ltr
1 Mol = 24 · 4,161 g = 99,86 g	
Formeleinheit: CH ₂ Cl	Formelgewicht: 49,5
Formel: (CH ₂ Cl) ₂ = C ₂ H ₄ Cl ₂	
Exaktes Molekulargewicht:	99,00

Man beachte, dass das gemessene Molekulargewicht stets mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet ist, da sich Gase, erst recht Dämpfe, nicht-ideal verhalten. Wegen der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen ist das gemessene Volumen stets etwas zu klein und das daraus resultierende Molekulargewicht etwas zu groß. Erst in Verbindung mit der Formeleinheit, die stets durch Verbrennungsanalyse (s. entsprechendes Kapitel) exakt ermittelt werden kann, erhält man die korrekte Formel und das exakte Molekulargewicht. Andererseits sind bei kleinen Molekulargewichten selbst Fehler von 5% noch tragbar.

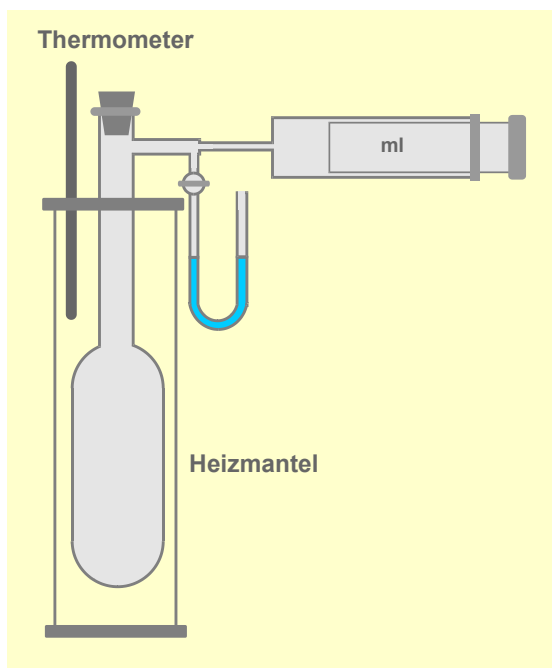


Abb. 9.5 Apparatur n. V.MEYER

Die zu analysierende Substanz wird mit Hilfe einer winzigen Schliffflasche abgewogen. Man öffnet kurz den Stopfen der Apparatur, öffnet das Schlifffläschchen, wirft dieses in die Apparatur und verschließt die Apparatur sofort. Es ist zweckmäßig, den Boden der Verdampferbirne mit etwas Quarzwolle zu schützen.

Bestimmung der Formel von Benzol

Einwaage Benzol:	183 mg
Gemessenes Volumen:	53 ml

Ein besonders elegantes Verfahren zur Ermittlung von Molekulargewichten flüchtiger Verbindungen wurde von VICTOR MEYER (1848 – 1897) im Jahre 1878 entwickelt (Abb. 9.5).

Heute verwendet man einen elektrischen Heizmantel (Niedervoltbereich), zu Zeiten MEYERS wurde der Heizmantel mit einer hochsiedenden Flüssigkeit gefüllt (z.B. Paraffinöl) und dann mit einer Spirituslampe erhitzt. Die Temperatur soll bei 170 °C liegen, sie soll einigermaßen konstant sein, eine thermostatische Stabilisierung ist jedoch nicht erforderlich.

Die zu analysierende Substanz wird mit Hilfe einer winzigen Schliffflasche abgewogen. Man öffnet kurz den Stopfen der Apparatur, öffnet das Schlifffläschchen, wirft dieses in

Nun stellt sich aber die folgende Frage: Soll man bei der Auswertung mit den Bedingungen in der Verdampferbirne arbeiten (1 atm, 170 °C) oder mit den Bedingungen im Kolbenprober (1 atm, 20 °C)? Angenommen, es entstehen in der Verdampferbirne 90 ml Benzoldampf. Da dieser Dampf eine viel höhere Dichte als Luft besitzt, verbleibt er am Boden der Verdampferbirne und schiebt ein gleiches Luftvolumen in den Kolbenprober, das sich momentan auf 20 °C abkühlt. Da sich aber gleiche Volumina unterschiedlicher Gase bei Temperaturänderung gleich verhalten, entspricht das gemessene Luftvolumen dem Benzoldampfvolumen bei 20 °C, sofern Benzol bei dieser Temperatur noch gasförmig wäre. Man misst somit das „fiktive Gasvolumen von Benzol“ bei 20 °C, indem man Benzoldampf durch Luft ersetzt!

Auswertung:

$$\frac{53 \text{ [ml]}}{24 \text{ [ml]}} = \frac{183 \text{ [mg]}}{x \text{ [mg]}}$$

$x = 82,9$ Das gemessene Molekulargewicht von Benzol ist 82,9

Die Formeleinheit von Benzol ist CH, das exakte Formelgewicht ist dann 13, die Formel lautet folglich (CH)₆ gleich C₆H₆ und das exakte Molekulargewicht ist 78 (Fehler +6,3 %).

Weitere Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen sind im Anhang zu finden.

Hier noch einmal ein kurzer zeitlicher Überblick:

1808 DALTON formuliert seine Atomhypothese.

1818 BERZELIUS veröffentlicht seine erste Atomgewichtstabelle.

1818 DULONG und PETIT entdecken die nach ihnen benannte Regel, mit deren Hilfe sich die Atomgewichte der Metalle eindeutig festlegen lassen.

1802 GAY-LUSSAC beginnt mit der Erstellung der nach ihm benannten Gasgleichung.

1811 AVOGADRO formuliert, fußend auf den Erkenntnissen GAY-LUSSACS, seine später nach ihm benannte Hypothese. Zugleich führt diese zum „Gesetz von AVOGADRO“ und der Erkenntnis der Zweiatomigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff, ferner zur korrekten Formel von Wasser.

1815 GAY-LUSSAC führt die ersten Molekulargewichtsbestimmungen durch Gaswägungen durch.

Die obige Zusammenstellung zeigt, dass nach gerade einmal zehn Jahren die „klassische“ Atomtheorie zu einem ersten Abschluss gelangt war – eine bewunderungswürdige Leistung des menschlichen Geistes! Man hätte nun einerseits dazu übergehen können, die tragenden Begriffe präziser zu definieren – insbesondere den Unterschied zwischen Atom und Molekül bzw. zwischen Formeleinheit und Formel – zum anderen hätte man sich der präziseren Bestimmung der Atomgewichte zuwenden können. Zudem wären auch für alle Nichtmetalle die Wertigkeiten bekannt gewesen, was dann

zur Ausbildung der „Valenzlehre“ geführt hätte. Tatsächlich folgte jedoch eine „Epoche der Verwirrung“ – so jedenfalls nennen Wissenschaftshistoriker diese Zeit – die erst 1860 mit dem „*Karlsruher Chemiker-Kongress*“ endete, zu dem AUGUST KEKULÉ (1829 – 1896) zahlreiche namhafte Chemiker eingeladen hatte, u.a. auch den Italiener STANISLAO CANNIZZARO (1826 – 1910), der auf diesem Kongress den Ideen AVOGADROS und den sich daraus ergebenden Folgerungen zum Durchbruch verhalf.

Die Anwendung des „Gesetzes von AVOGADRO“ hätte schon früh zu der folgenden Tabelle geführt (Litergewichte für Raumbedingungen):

Element	Formel	Litergewicht	Molekulargew.	Atomgewicht
Wasserstoff	H ₂	0,083 g	2	1
Sauerstoff	O ₂	1,333 g	32	16
Stickstoff	N ₂	1,167 g	28	14
Chlor	Cl ₂	2,958 g	71	35,5

Lediglich für Kohlenstoff blieb das Atomgewicht unsicher (6 oder 12). Da das Litergewicht von C_nO₂ 1,833 g/ltr beträgt, erhält man für das Molekulargewicht 44. Für die Atomgruppe C_n ergibt sich das „Atomgewicht“ $44 - 2 \cdot 16 = 12$. Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, dass dieser hypothetischen Atomgruppe stets das „Atomgewicht“ 12 zukommt, und dass man niemals geringere „Atomgewichte“ messen konnte. Daher ging man schließlich davon aus, dass es sich bei „C_n“ in Wirklichkeit um nur ein C-Atom handelte mit dem $ATG_C = 12$.

Die Schuld an dieser Verwirrung trifft BERZELIUS. Er kannte die Ideen AVOGADROS – er publizierte diese sogar in einer seiner Jahresschriften – aber noch bevor er den betreffenden Jahrgang herausbrachte, „verbog“ er die von ihm entwickelte Formelsprache für anorganische Verbindungen, die wir noch heute verwenden, in einer Weise, die nicht zur Übersichtlichkeit beitrug, indem er neben den Symbolen „H“ und „O“, die für je ein Atom des betreffenden Elementes stehen, noch die Symbole „H-quer“ und „O-quer“ einführte, d.h. „H“ und „O“ jeweils mit einem Querstrich durchstrichen. Auf diese Weise versuchte er offenbar die Formeln „H₂“ und „O₂“ zu umgehen. Ich will diese Schreibweise und die dahinter steckenden Intentionen hier nicht weiter verfolgen und verweise auf entsprechende Spezialliteratur, ferner auf Kapitel 10.

Damit stellt sich die Frage, weshalb dieser große Chemiker die Ideen AVOGADROS ablehnte und die schon bekannten Gasvolumenreaktionen nebst ihren Implikationen lebenslang konsequent ignorierte.

In den Jahren 1807 und 1808 gelang es dem Engländer HUMPHRY DAVY (1778 – 1829) kleine Mengen Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium durch eine Art Schmelzflusselektrolyse herzustellen. Dies führte zu der Vermutung, dass in Verbindungen die Atome durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden. BERZELIUS übernahm diese Anschauung und entwickelte später auf dieser Grundlage seine „Säuretheorie“ (s. späteres Kapitel). Die Existenz von Molekülen aus gleichartigen Atomen ließ sich auf diese Weise jedoch nicht erklären.

Nun gilt in den Naturwissenschaften die eherne Regel: Fakten sind zu akzeptieren, Hypothesen und Theorien sind nachrangig. BERZELIUS und seine Mitstreiter hätten folglich die Gemeinde der Chemiker und Physiker dazu aufrufen müssen, nach Bin-

den Kräften zu suchen, welche in der Lage sind, gleichartige Atome zu stabilen Molekülen zusammenzuschweißen. Heute wissen wir, dass es sich bei diesen Kräften um „Austauschkräfte“ handelt, die nur quantenmechanisch zu erklären sind (vgl. hierzu LINUS PAULING: *„Die Natur der chemischen Bindung“*). Die Enträtselung dieser Kräfte gelang erst mit der Entwicklung der „modernen Quantentheorie“ durch ERWIN SCHRÖDINGER (1887 – 1961), der 1926 die nach ihm benannte Gleichung publizierte. Aber erst Ende der Vierzigerjahre des vorigen Jahrhunderts war man in der Lage, die Bindungslänge und die Stabilisierungsenergie des H₂-Moleküles ohne vereinfachende Hilfsannahmen korrekt zu berechnen!

BERZELIUS verhielt sich dagegen nach dem Prinzip „nicht sein kann, was nicht sein darf!“ Es muss daher noch einen weiteren Grund gegeben haben, der BERZELIUS zu diesem ganz unwissenschaftlichen Verhalten veranlasste.

Nun ist die „moderne Chemie“, beginnend mit LAVOISIER, ein Kind der Aufklärung. Man war zu Recht stolz auf die Fortschritte in den verschiedenen Wissenschaften, aber man neigte auch dazu, diese Fortschritte in Kontrast zu den „mittelalterlichen Denkweisen“ zu setzen. Aus heutiger Sicht wurde das „finstere Mittelalter“ erst während der Zeit der Aufklärung erfunden. Moderne Historiker haben gezeigt, dass das „finstere Mittelalter“ keineswegs „finster“ war: In dieser Zeit entstanden weiträumige Fernhandelsnetze, es wurden die Grundlagen für eine moderne Geldwirtschaft gelegt, und die Hexenverbrennung wütete erst, nachdem die mittelalterliche Welt zusammengebrochen war (die letzte Hexe wurde in der Schweiz zu Lebzeiten GOETHES verbrannt!).

Vor diesem Hintergrund wird verständlich, dass man die Alchemie als eine Verirrung des menschlichen Geistes betrachtete und dass man Alchemisten als Dilettanten, Phantasten, Scharlatane oder Betrüger ansah. *Pars pro toto* war der Glaube der Alchemisten an die Möglichkeit der Transmutation, die von den modernen Chemikern strikt abgelehnt wurde. Für diese waren die Elemente „letzte Entitäten“, und diese Vorstellung wurde dann auf die Atomvorstellung übertragen: Jedes Element besteht aus eigenen Atomen, die unteilbar sind.

Aus heutiger Sicht hatten beide Parteien Recht und Unrecht zugleich: Allein die radioaktiven Zerfallsreihen zeigen, dass in der Natur ständig Transmutationen ablaufen; und in Atomreaktoren entstehen Elemente tonnenweise durch Transmutation, und das nicht nur durch Kernspaltung, sondern auch aufbauend durch Neutroneneinfang. So wird weltweit jährlich tonnenweise Pu²³⁹ (Bombenplutonium) und Pu²⁴⁰ erzeugt! Andererseits wissen wir heute, dass Transmutationen mit chemischen Mitteln unmöglich sind.

All dies war damals natürlich unbekannt, aber man hätte schon damals erkennen können, dass die Behauptung der Alchemisten, Transmutationen seien möglich, genauso unbeweisbar war, wie die Behauptung der modernen Chemiker, Transmutationen seien unmöglich. Die „Mauer“ zwischen Alchemie und Chemie war eine „ideologische Mauer“, sonst nichts.

Nun wird aber verständlich, weshalb BERZELIUS die Existenz von H₂-Molekülen ablehnte: Für BERZELIUS waren die kleinsten Teilchen des elementaren Wasserstoffes „Atome“; akzeptierte man für diese die Schreibweise „H₂“, ließen sich diese „Atome“ in

zwei Hälften teilen, und das kam einer „Atomspaltung“ gleich; schlimmer noch: Damit fiel die „Mauer“ zwischen Alchemie und Chemie!

Warum aber führten BERZELIUS' Zeitgenossen dessen Ideen nicht weiter, indem sie die Ideen AVOGADROS mit denen BERZELIUS' verbanden? Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass Naturwissenschaften von Menschen vorangetrieben werden, wobei die verschiedenen Wissenschaftsgebiete ganz unterschiedliche „Menschentypen“ anziehen oder auch abschrecken.

In der Physik war die „NEWTONSCHE Mechanik“ das unumstrittene Ordnungsprinzip. Zudem hatte die Mathematik enorme Fortschritte gemacht, insbesondere auf dem Gebiet der Infinitesimalrechnung. Ein hervorragender Vertreter dieser Entwicklung war LEONHARD EULER (1707 – 1783). Es war daher kein Wunder, dass sich mathematisch gebildete junge Männer der Physik zuwandten, denn hier konnte man die leistungsfähigen mathematischen Methoden, insbesondere das Differentialkalkül (Differentialgeometrie, Differentialgleichungen) fruchtbar anwenden. Von der „uferlosen“ Chemie fühlten sich diese Menschen eher abgestoßen: Es fehlte ein übergreifendes Ordnungsprinzip und die modernen mathematischen Methoden ließen sich nicht auf chemische Prozesse anwenden. Dies sollte sich erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts mit dem Entstehen der „physikalischen Chemie“ ändern.

Andererseits zog die aufkeimende Chemie Personen an, die Freude an Laborarbeiten und am Entdecken hatten – und zu entdecken gab es mehr als genug! Die mathematischen Kenntnisse dieser Forscher waren natürlich vergleichsweise gering, aber man kam ja bei quantitativen Auswertungen mit dem Dreisatz aus. JEREMIAS BENJAMIN RICHTER (1762 – 1807), der „Vater der Stöchiometrie“, veröffentlichte zwischen 1792 und 1793 sein dreibändiges Werk „Anfangsgründe der Stöchiometrie“, wobei er es für notwendig hielt, im ersten Band seinen Fachkollegen noch einmal die Grundregeln der Bruchrechnung zu erklären!

Hinderlich für die Weiterentwicklung der Atomtheorie war aber insbesondere, dass die jungen Chemiker nicht gewohnt waren, Begriffe sauber zu definieren bzw. bestehende Definitionen konsequent anzuwenden, eine *conditio sine qua non* bei der Anwendung mathematischer Methoden auf physikalische Probleme! So findet man z.B. in Arbeitsvorschriften zur quantitativen Synthese von Kupfersulfid die Angabe, man solle „ein Atom Kupfer“ mit „einem Atom Schwefel“ zur Reaktion bringen – gemeint ist natürlich „ein Grammatom Kupfer“ und „ein Grammatom Schwefel“.

Hinzu kam, dass viele Chemiker die Atomtheorie ablehnten, sei es aus grundsätzlichen Gründen oder einfach deshalb, weil die Atomgewichte, insbesondere die der Nichtmetalle, unsicher waren. So gab z.B. MARTIN HEINRICH KLAPROTH (1743 – 1817), der führende Analytiker seiner Zeit, seine Ergebnisse in Gewichtsprozenten an, und dem folgten viele seiner Nachfolger. Andere Chemiker wiederum wandten zwar die Atomtheorie da an, wo sie ihnen nützlich erschien, glaubten allerdings nicht an die Existenz der Atome – für sie war diese Theorie lediglich eine Arbeitserleichterung, keineswegs jedoch ein universelles Ordnungsprinzip.

Die Tatsache, dass CANNIZZARO auf dem „Karlsruher Chemiker-Kongress“ den Ideen AVOGADROS zum Durchbruch verhalf, lag allerdings nicht nur an seiner persönlichen Überzeugungskraft, sondern auch daran, dass inzwischen viele gesicherte quantitative Ergebnisse vorlagen, die sich nun zwanglos erklären ließen. Zudem hatte

der Schotte ARCHIBALD SCOTT COUPER (1831 – 1892) die „Vierbindigkeit“ des Kohlenstoffatoms erkannt (veröffentlicht 1858), eine Entdeckung, die man später KEKULÉ zuschrieb. EMIL ERLLENMEYER (1825 – 1909) führte den Begriff der „Wertigkeit“ ein, und HERMANN WICHELHAUS (1842 – 1927) prägte dann den Begriff „Valenz“. Damit war der Grundstein für das Aufstellen von Strukturformeln gelegt, wie wir sie kennen.

Wegen der Bedeutung des „*Karlsruher Chemiker-Kongresses*“ für die Akzeptanz der Atomtheorie, womit zugleich das „Zeitalter der Verwirrung“ endete, sei dessen Verlauf mit den Worten FIERZ-DAVIDS geschildert (H.E.FIERZ-DAVID: *„Die Entwicklungsgeschichte der Chemie“*, 1952, S. 209):

In mehreren Sitzungen trug hier CANNIZZARO seine Thesen vor, ohne aber damit durchzudringen. Zuletzt hielt er eine „feurig lebhafte“ Rede, welche allgemeinen Anklang fand, aber eine Einigung konnte noch immer nicht erzielt werden! Verschiedene Gelehrte machten im Gegenteil Schwierigkeiten, KOPP reiste sogar fluchtähnlich ab, und DUMAS, der die Versammlung präsidierte, nahm überhaupt nicht Stellung. Immer noch nicht entmutigt, ließ CANNIZZARO endlich seinen „Abriss“ in italienischer Sprache an die Kongressteilnehmer verteilen. Da lag das kleine Heft also, um für sich selbst zu sprechen, aber niemand weiß, wie viele Leute es überhaupt aufgenommen und wie viele die fremde Sprache verstanden haben. Aber der „Zufall“ wollte, dass die Schrift dennoch in die rechten Hände gelangte, nämlich in diejenigen LOTHAR MEYERS. Und da CANNIZZARO diesen Leser gefunden hatte, war seine Tat endlich doch nicht umsonst.

LOTHAR MEYER schreibt:

„Auch ich erhielt ein Exemplar, das ich einsteckte, um es unterwegs auf der Heimreise zu lesen. Ich las es wiederholt auch zu Hause und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigsten Streitpunkte verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhiger Sicherheit trat an ihre Stelle. Wenn ich einige Jahre später etwas für die Klärung der Sachlage und die Beruhigung der erhitzten Gemüter habe beitragen können, so ist das zu einem nicht unwesentlichen Teile der Schrift CANNIZZAROS zu danken...“

Soweit FIERZ-DAVID.

Der Russe ALEXANDER MICHAJLOWITSCH BUTLEROW (1828 – 1886) schlug dann 1861 den Begriff „chemische Struktur“ vor, und in seinem Lehrbuch von 1864 gebrauchte KEKULÉ Strukturformeln zur Darstellung organischer Moleküle, wie wir sie heute kennen, allerdings symbolisierten die „Valenzstriche“ lediglich individuelle lokale „Anziehungskräfte“, deren Natur völlig unbekannt blieb. Erst viel später erkannten die Amerikaner GILBERT NEWTON LEWIS (1875 – 1946) und IRVING LANGMUIR (1881 – 1957) unabhängig voneinander, dass die „Valenzen“ in Wirklichkeit „gemeinsame bindende Elektronenpaare“ sind. LEWIS sprach dies bereits 1916 aus („Oktett-Theorie“).

Dies alles führte zu zwei weitreichenden Erkenntnissen:

In organischen Verbindungen kommen keine „offenen Valenzen“ vor. (C-C-Bindungen sind erlaubt).

Formeln, die man unter Beachtung des obigen Gesetzes konstruiert, beschreiben in aller Regel Verbindungen, die sich auch synthetisieren lassen, wobei die Formel zugleich Hinweise auf den Syntheseweg liefert.

Diese Erkenntnisse waren gewissermaßen der „Urknall“ der präparativen organischen Chemie. Zusammen mit der von KEKULÉ entwickelten Benzolformel führte dies z.B. in Deutschland rasch zur Entstehung einer „Anilinfarbenindustrie“.

ERGÄNZENDE ANHÄNGE:

A 9.1 MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN S. 125

A 9.2 STÖCHIOMETRISCHES RECHNEN S. 131

A 9.3 OXIDATIONSZAHLEN S. 134

10. VERBRENNUNGSANALYSE

Schon zu Zeiten LAVOISIERs war bekannt, dass Naturstoffe stets Kohlenstoff enthalten. Es lag daher nahe, den Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung zu ermitteln, wobei man das entstehende CO_2 in einer stark alkalischen Lösung bindet und die Gewichtszunahme bestimmt. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser absorbiert man zuvor mit Hilfe eines Trockenmittels. LAVOISIER „verbrannte“ 50 g Zucker mit Hilfe von Quecksilberoxid, erhielt jedoch keine brauchbaren Ergebnisse. Abbildung 10.1 zeigt einen von LAVOISIER entworfenen Verbrennungsapparat, LAVOISIER arbeitete stets im „Makromaßstab“.

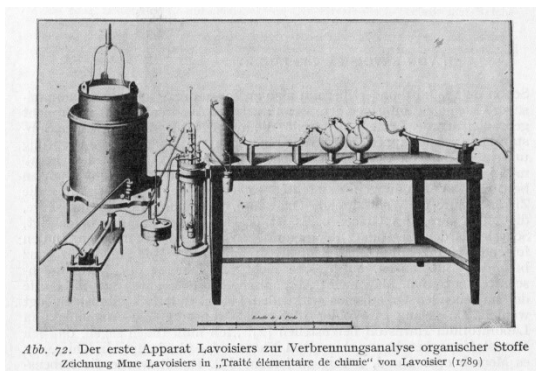


Abb. 10.1 Apparat zur Verbrennungsanalyse nach LAVOISIER, 1789

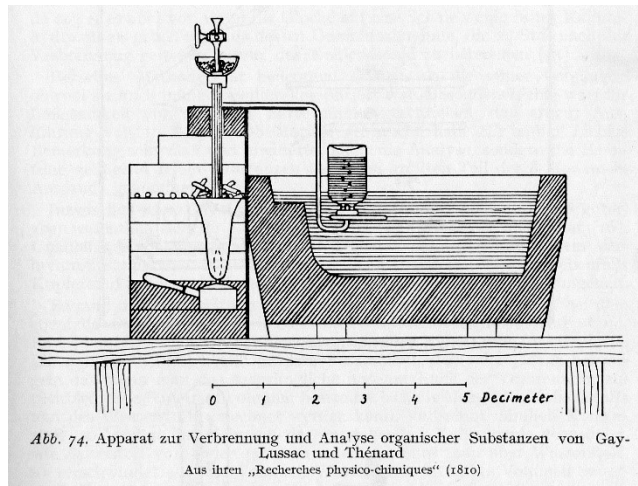


Abb. 10.2 Verbrennungsanalyse nach GAY-LUSSAC und THÉNARD, 1810

GAY-LUSSAC verwendete als Oxidationsmittel Kaliumchlorat (KClO_3). Die Untersuchungssubstanz wurde mit Kaliumchlorat innig vermischt, dann wurden aus der Mischung mehrere kleine Pillen geformt, von denen man eine in den oberen Hahn der Apparatur einlegte. Das Küken des Hahnes war zu diesem Zweck nur halb durchbohrt („Sackloch“). Schon das Anfertigen der Reaktionsmischung war gefährlich, denn Chlorate neigen beim Mischen mit organischen Substanzen zu heftigen Detonationen!

Nun wurde das senkrechte Verbrennungsrohr, noch ohne angeschlossene pneumatische Wanne, hoch erhitzt, dann drehte man das Küken um, wobei die Pille im Rohr nach unten fiel und heftig detonierte. Nicht selten sprang dabei das Reaktionsrohr. Ging alles gut, hatte sich das Reaktionsrohr mit den Verbrennungsgasen gefüllt, wobei die Luft vollständig verdrängt wurde. Nun wiederholte man die Verbrennung, diesmal mit angeschlossener pneumatischer Wanne (Sperrflüssigkeit: Quecksilber). Das aufgefangene Gasgemisch konnte dann analysiert werden. Die Ergebnisse waren i.d.R. nicht befriedigend.

Das hier beschriebene Verfahren hat drei Schwachpunkte:

1. Ein Teil der Untersuchungssubstanz wird bei der Explosion weggeschleudert und verbrennt nicht.
2. Die Verbrennung erfolgt zu schnell und folglich unvollständig.

3. Je nach Verbrennungstemperatur erhält man ein Gemisch aus CO_2 und CO unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei man damals nur das CO_2 bestimmen konnte.

10.1 Verbrennungsanalyse nach LIEBIG

Siehe auch Anhang A10.1 !

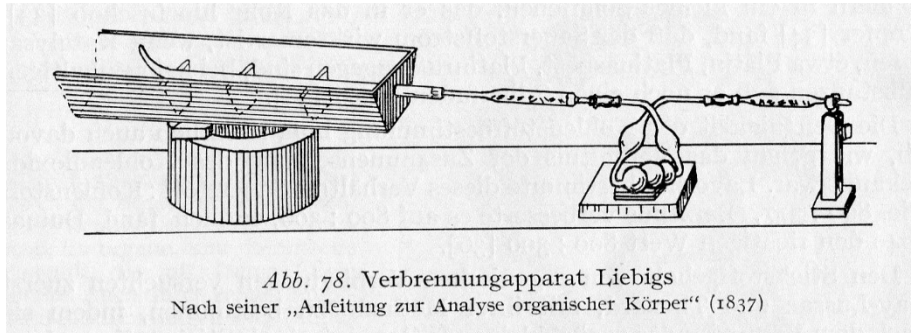


Abb. 10.3 Verbrennungsapparatur nach LIEBIG, 1837

Erst JUSTUS LIEBIG (1803 – 1883) verbesserte die Verbrennungsanalyse soweit, dass sie routinemäßig durchgeführt werden konnte. Abbildung 10.3 zeigt die von LIEBIG entwickelte Verbrennungsapparatur, die auch heute noch, wenn auch in technisch verbesserter Form, verwendet wird: Links befindet sich das Verbrennungsrohr, das in einer Schale liegt, die schrittweise mit glühender Holzkohle befüllt wird. Rechts erkennt man (von links nach rechts) zunächst das Absorptionsrohr für Wasser, gefüllt mit CaCl_2 , dann folgt das Absorptionsgefäß für CO_2 , gefüllt mit konzentrierter Kalilauge („LIEBIGSCHER Kaliapparat“), schließlich folgt ein weiteres CaCl_2 -Rohr, das den Wasserdampf aufnimmt, der der Kalilauge entweicht.

Das Reaktionsrohr enthält, von rechts nach links, körniges Kupferoxid (CuO), Untersuchungssubstanz und schließlich Kaliumchlorat als Sauerstoffspender. Nach der Befüllung wird das Reaktionsrohr einseitig am „ KClO_3 -Ende“ zugeschmolzen.

Zunächst wird die rechte Kammer der Schale mit glühender Holzkohle befüllt, wobei das Kupferoxid auf Rotglut gebracht wird. Dann befüllt man die nächste Kammer langsam mit glühender Holzkohle, wobei sich die Untersuchungssubstanz mehr oder weniger zersetzt. Die Gase reagieren dann mit dem glühenden Kupferoxid quantitativ zu H_2O und CO_2 – es tritt kein CO mehr auf! Gleichzeitig wird Amin- und Amid-Stickstoff zu elementarem Stickstoff oxidiert, der nicht weiter stört. Näheres s. Anhang A10.1

Schließlich bringt man auch den mittleren Teil des Rohres auf Rotglut, wobei das benachbarte Kaliumchlorat in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt. Der Sauerstoff oxidiert dann verbleibende Reste der Untersuchungssubstanz vollständig.

Man beendet die Analyse, indem man auch die linke Kammer mit glühender Holzkohle beschickt, um so das Chlorat vollständig in Chlorid und Sauerstoff zu zerlegen.

Betrachtet man die Abbildung genau, so erkennt man, dass die Schlauchverbindungen mit Zwirn gesichert sind. Es gab damals noch keine Gummischläuche, man verwendete statt dessen Röhrchen aus Guttapercha, ein weiches, aber unelastisches Material; auch der Bunsenbrenner war noch nicht erfunden – und trotzdem erhielten LIEBIG

und seine Zeitgenossen mit derartig primitiven Apparaturen ausgezeichnete Ergebnisse - man kann die damals tätigen Chemiker für ihre Ausdauer und Kunstfertigkeit nur bewundern!

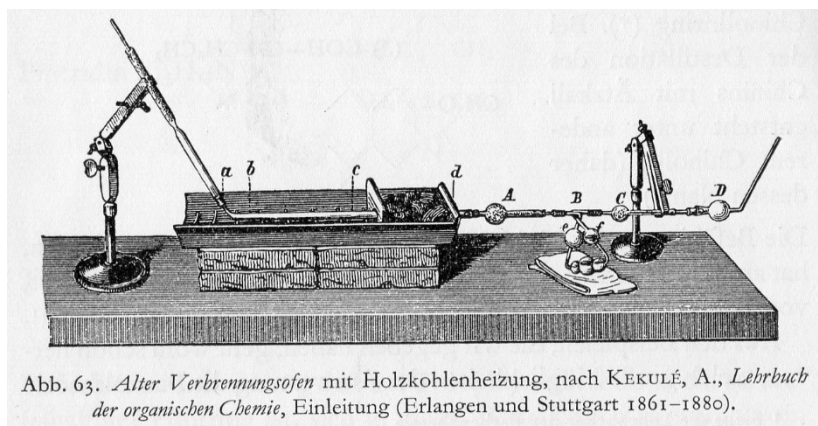


Abb. 63. *Alter Verbrennungsofen mit Holzkohlenheizung, nach KEKULÉ, A., Lehrbuch der organischen Chemie, Einleitung (Erlangen und Stuttgart 1861–1880).*

Abb. 10.4 Verbrennungsapparatur aus der Zeit KEKULÉS (zwischen 1861 und 1880)

Abbildung 10.4 zeigt eine Verbrennungsapparatur, wie sie zur Zeit KEKULÉS üblich war – viel geändert hatte sich noch nichts!

Die folgende Tabelle demonstriert, wie man die Ergebnisse einer Verbrennungsanalyse auswertet. Untersuchungssubstanz ist Bernsteinsäure, Formel $C_4H_6O_4$.

Verbrennungsanalyse von Bernsteinsäure nach LIEBIG

Einwaage Bernsteinsäure: 317 mg

CO ₂	473 mg	H ₂ O	138 mg		
Faktor	12/44		2/18		
C	129 mg	H	15 mg	O	173 mg
Faktor	1/12		1/1		1/16
C-Zahl	10,75	H-Zahl	15	O-Zahl	11

Die Masse Sauerstoff ergibt sich aus der Einwaage und den ermittelten Massen für C und H:

$$317 \text{ mg Einwaage} - 129 \text{ mg C} - 15 \text{ mg H} = 173 \text{ mg O}$$

Zunächst berechnet man die Formeleinheit bezogen auf ein C-Atom. Hierzu dividiert man alle Atomzahlen durch 10,75:

Gemessene Formeleinheit C1: $C_1 H_{1,4} O_{1,02}$

Da alle Atomzahlen ganzzahlig sein müssen, folgt als wahrscheinliche Formeleinheit:

Gemessene Formeleinheit C2: $C_2 H_{2,8} O_{2,04}$

Damit ergibt sich für die wahre Formeleinheit: $C_2 H_3 O_2$

Eine Molekulargewichtsbestimmung liefert den Wert 125.

Die Formel lautet dann $C_4H_6O_4$ und das wahre Molekulargewicht ist 118.

Man erkennt hier aber auch einen grundsätzlichen Mangel der „LIEBIGSCHEN Verbrennungsanalyse“: Die Sauerstoffmasse wird nicht unabhängig bestimmt – ist die Masse C und/oder die Masse H fehlerhaft, ist auch der Wert für die Masse O fehlerhaft, und es gibt für den Analytiker keine Möglichkeit, derartige Fehler zu erkennen. Würde man die Masse O unabhängig bestimmen, müsste die Summe der Massen der Elemente mit der Einwaage übereinstimmen!

Analyse von Alanin nach LIEBIG und DUMAS

Einwaage Alanin: 285 mg

CO ₂	423 mg	H ₂ O	202 mg				
Faktor	12/44		2/18				
C	115 mg	H	22 mg	N	45 mg	O	103
Faktor	1/12		1/1		1/14		1/16
C-Zahl	9,6	H-Zahl	22	N-Zahl	3,2	O-Zahl	6,4

Die Stickstoffmasse wurde separat nach DUMAS bestimmt (s.u.) und auf die Einwaage umgerechnet.

285 mg Einwaage – 115 mg C – 22 mg H – 45 mg N = 103 mg O

Zunächst berechnet man die Formeleinheit bezogen auf ein C-Atom. Hierzu dividiert man alle Atomzahlen durch 9,6:

Gemessene Formeleinheit C1: $C_1 H_{2,3} N_{0,33} O_{0,67}$

Da alle Atomzahlen ganzzahlig sein müssen, folgt als wahrscheinliche Formeleinheit:

Gemessene Formeleinheit C3: $C_3 H_{6,9} N_{0,99} O_{2,01}$

Damit ergibt sich für die wahre Formeleinheit: $C_3H_7NO_2$

Eine Molekulargewichtsbestimmung liefert den Wert 95.

Die Formel lautet dann $C_3H_7NO_2$ und das wahre Molekulargewicht ist 89.

10.2 Stickstoffbestimmung nach DUMAS

Siehe auch Anhang A10.2 und A10.3!

Der Franzose JEAN-BAPTISTE DUMAS (1800 – 1884) veröffentlichte 1833 ein Verfahren zur Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen. Das Reaktionsrohr wird mit Kupferdrahtstückchen gefüllt, dann setzt man die Untersuchungssubstanz zu, die mit einem großen Überschuss Kupferoxid innig vermischt wird. Danach spült man das Reaktionsrohr gründlich mit CO₂, das bei der Analyse als Trägergas dient, und schließt das Reaktionsrohr an eine pneumatische Wanne an, deren Sperrflüssigkeit eine konzentrierte KOH-Lösung ist.

Zunächst wird die Kupferfüllung auf Rotglut erhitzt, danach leitet man CO_2 durch das Reaktionsrohr und erhitzt dann die Untersuchungssubstanz. Diese wird vom heißen Kupferoxid vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert. Diese Produkte werden von der Kalilauge aufgenommen. Der Amin- und Amid-Stickstoff wird quantitativ zu N_2 oxidiert, der sich in der pneumatischen Wanne sammelt. Nitro-, Nitroso- und Aminoxyd-Gruppen ergeben sauerstoffhaltige Pyrolyseprodukte, die ihren Sauerstoff an das glühende Kupfer abgeben, wobei ebenfalls N_2 entsteht. Auch aromatischer Ringstickstoff (z.B. Pyridin!) wird in N_2 überführt.

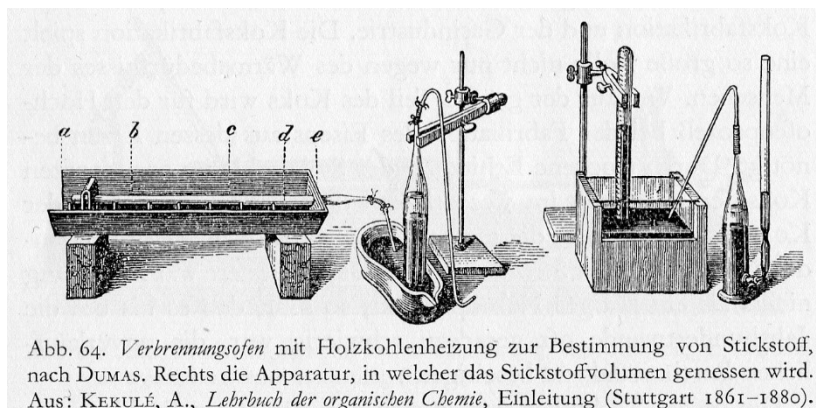


Abb. 64. Verbrennungssofen mit Holzkohlenheizung zur Bestimmung von Stickstoff, nach DUMAS. Rechts die Apparatur, in welcher das Stickstoffvolumen gemessen wird. Aus: KEKULÉ, A., *Lehrbuch der organischen Chemie*, Einleitung (Stuttgart 1861-1880).

Abb. 10.5 Verbrennungsapparatur nach DUMAS

Abb. 10.5 zeigt eine Verbrennungsapparatur nach DUMAS. Das flaschenförmige Gefäß links ist das Auffanggefäß für den entweichenden Stickstoff (der Graphiker hat allerdings den Quetschhahn vergessen, mit dem man den oberen Schlauch natürlich zunächst schließen muss!). Nach erfolgter Verbrennung wird der

Stickstoff in ein graduiertes Rohr gedrückt (rechts), um das Volumen zu bestimmen.

Auswertung: 1 ml Stickstoff besitzt bei Raumbedingungen die Masse von 1,167 mg.

Der Vorteil der Stickstoffbestimmung nach DUMAS besteht darin, dass der gesamte Stickstoff der Verbindung ermittelt wird. Dies ist bei dem Verfahren nach KJELDAHL (s. Anhang A10.3) nicht der Fall. Dieses sehr genaue nasschemische Verfahren erfasst nur Amin- und Amid-Stickstoff!

10.3 Sauerstoffbestimmung nach BÜRGER und UNTERZAUCHER

Siehe auch Anhang A10.4!

Bei diesem Verfahren wird das Reaktionsrohr mit ausgeglühter Holzkohle oder mit ausgeglühter Aktivkohle gefüllt. Vor der Analyse wird das Reaktionsrohr im Stickstoffstrom abermals ausgeglüht. Trägergas ist Bombenstickstoff.

Man erhitzt zunächst den Kohlenstoff auf ca. 1000°C (ideal sind 1120°C), dann erhitzt man die Untersuchungssubstanz nach und nach im Stickstoffstrom auf dieselbe Temperatur. Hierbei gehen alle sauerstoffhaltigen Pyrolyseprodukte (vorwiegend Wasser) beim Passieren der Kohlenstoff-Füllung quantitativ in CO über. Das entweichende CO wird bei ca. 150°C mit festem J_2O_5 zur Reaktion gebracht, wobei es quantitativ in CO_2 übergeht. Gleichzeitig wird eine äquivalente Menge J_2 freigesetzt. Man bestimmt entweder die Masse des entstandenen Kohlendioxids in einem Kaliapparat oder man fängt das entstandene Jod in einer KJ-Lösung auf und bestimmt dessen Menge durch Titration mit Thiosulfat.

Auswertung:



1. 44 mg CO₂ entsprechen 16 mg Sauerstoff.
2. 2 ml 0,1n Thiosulfat entsprechen 5 · 1,6 mg Sauerstoff bzw. 1 ml 0,1n Thiosulfat entspricht 4,0 mg Sauerstoff.

Sehr detaillierte Arbeitsvorschriften zur Durchführung von Verbrennungsanalysen findet man bei GATTERMANN-WIELAND: „Die Praxis des organischen Chemikers“ (s. Literaturliste).

FRITZ PREGL (1869 – 1930) perfektionierte die Verbrennungsanalyse dann soweit, dass man sie schon mit wenigen Milligramm (!) Substanz durchführen konnte. Er erhielt für diese Leistung 1923 den Nobelpreis.

10.4. Die Radikaltheorie

Die Verbesserung der Verbrennungsanalyse zeitigte rasch erste bahnbrechende Ergebnisse. So untersuchten LIEBIG und WÖHLER (1800 – 1882) das „Bittermandelöl“ (Benzaldehyd) und seine Derivate. 1832 veröffentlichten sie ihre Ergebnisse. Sie fanden heraus, dass in allen Verbindungen dieselbe Atomgruppe steckte, die sich bei den verschiedenen Reaktionen nicht veränderte. Diese Atomgruppe nannten sie „Benzoyl-Radikal“ (abgeleitet von „radix“ = „Wurzel“).

Dieses Radikal besitzt die Formel C₇H₅O (Strukturformeln konnte man noch nicht aufstellen).

Hier die Liste der untersuchten Substanzen:

Benzaldehyd	C ₇ H ₅ O · H
Benzoessäure	C ₇ H ₅ O · OH
Benzoylchlorid	C ₇ H ₅ O · Cl
Benzamid	C ₇ H ₅ O · NH ₂
Benzoylcyanid	C ₇ H ₅ O · CN

BERZELIUS sah in diesem Ergebnis zu Recht einen Meilenstein hinsichtlich der Aufklärung der Formeln von Naturstoffen, denn es schien so zu sein, dass in der organischen Chemie an die Stelle der unveränderlichen Elemente unveränderliche Radikale treten. Allerdings konnte DUMAS am Beispiel der Essigsäure zeigen, dass man die drei Atome des Acetylradikales (CH₃O) schrittweise durch Chloratome „substituieren“ kann – ganz so unveränderlich waren Radikale also nicht!

Aber auch die Radikaltheorie hatte einen Vorläufer, nämlich die von DUMAS 1828 aufgestellte „Ätherintheorie“: Diesem Chemiker war aufgefallen, dass man die folgenden Verbindungen vom „Ätherin“ (= Ethen, C_2H_4) ableiten kann:

Ethanol $C_2H_4 \cdot H_2O$

Ether $(C_2H_4)_2 \cdot H_2O$

Ethylchlorid $C_2H_4 \cdot HCl$

(moderne Schreibweise, $ATG_C = 12$, $ATG_O = 16$)

DIE EXPERIMENTALCHEMIE UND IHRE PROBLEME

Radikal		(moderne Formeln)
Ätherin	(C_2H_4)	$(CH_2=CH_2)$
Alkohol	$C_2H_4 + HO$	(C_2H_5-OH)
Äther	$(2 C_2H_4 + HO)$	$(C_2H_5-O-C_2H_5)$
Chloräthyl oder salzsaure Äther	$C_2H_4 + HCl$	(C_2H_5-Cl)
Essigäther	$2 C_2H_4 + C_4H_4O_3 + HO$	$(CH_3-C(=O)-O-C_2H_5)^1$

Abb.10.6 Die Formeln zur Ätherin-Theorie zu Zeiten von DUMAS.

Nach FIERZ-DAVID: *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*

Abbildung 10.6 gibt die damalige Formelschreibweise wieder. DUMAS ging bei Kohlenstoff noch von $ATG_C = 6$ aus. Die durchstrichenen Symbole bedeuten, dass man das Atom bzw. die Gruppe doppelt zählen muß. Man kann nur staunen, dass bei diesem Wirrwarr überhaupt brauchbare Ergebnisse erzielt werden konnten. Schuld war BERZELIUS, der einerseits die Erkenntnisse AVOGADROS ignorierte und zugleich im Nachhinein diese „krause“ Symbolik eingeführt hatte. Nach AVOGADRO ergibt sich zweifelsfrei $ATG_C = 12$.

Da man den Stoff Ethen kannte, legte dies die Vermutung nahe, man könne alle Radikale auch als freie Verbindungen isolieren. Dies erwies sich jedoch als falsch. Angemerkt sei, dass der Begriff „Radikal“ auch heute noch verwendet wird, nun versteht man darunter allerdings ein Molekül oder Ion mit einem ungepaarten Elektron.

10.5. Zusammenfassung

Heute sind Verbrennungsanalysen für die Strukturermittlung nur noch von untergeordneter Bedeutung. Man reinigt die zu untersuchende Substanz mit Hilfe der (präparativen) HPLC-Methode (High Performance Liquid Chromatography), dann erstellt man ein Infrarot-Spektrum (IR-Spektrum) und ein Massenspektrum. Mit diesen Daten geht man in öffentlich zugängliche Datenbanken, worauf man „Trefferlisten“ erhält, die angeben, um welche Substanz es sich wahrscheinlich handelt.

Zeigen weitere Untersuchungen, dass die Probesubstanz tatsächlich noch unbekannt ist, wird die Substanz definiert chemisch verändert; so kann man sie mit einer Diazomethan-Lösung umsetzen, wobei sie erschöpfend methyliert wird, oder man hydriert die Substanz mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Katalysators (z.B. RANEY-Nickel). Danach werden, nach erfolgter Reinigung, abermals die o.g. Spektren erstellt.

Ein anderer Weg verwendet Reaktionen, von denen bekannt ist, dass sie nur eine ganz spezielle Bindung spalten. Schließlich spaltet man das Molekül in zwei Teile, die man trennt und dann, wie oben angegeben, weiter untersucht.

Zugleich ergeben die Analysen der IR-Spektren wichtige Hinweise, denn bestimmte Absorptionsbanden sind typisch für bestimmte Atomgruppierungen (z.B. für CO-Gruppen, CN-Gruppen, CH₃-Gruppen und CH₂-Gruppen).

Auf weitere Untersuchungsmöglichkeiten sei hier nicht weiter eingegangen (NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse).

Damit stellt sich die Frage, welchen Nutzen LIEBIG und seine Zeitgenossen durch diese modernen Verfahren gehabt hätten. Die Antwort ist ernüchternd: Keinen! Erst die „klassische“ Strukturaufklärung schuf die Grundlage für die Datenbanken, die uns heute zur Verfügung stehen und ohne die die angeführten modernen Methoden nutzlos wären, denn es handelt sich bei diesen Methoden um keine „Absolutmethoden“ (von der Röntgenstrukturanalyse einmal abgesehen), vielmehr müssen die Methoden mit Hilfe schon bekannter Substanzen „geeicht“ werden. Erst der Vergleich der IR-Spektren zahlreicher Carbonylverbindungen, um nur ein Beispiel zu nennen, zeigt, an welcher Stelle des IR-Spektrums die entsprechende Absorptionsbande liegt und mit welcher Schwankungsbreite zu rechnen ist.

Gewöhnlich beginnt der Unterricht zum Thema „organische Chemie“ in Klasse 11, neuerdings auch schon in Klasse 10. Man sollte schon möglichst früh den Schülern eine Verbrennungsanalyse vorführen, um ihnen einmal zu zeigen, wie man früher an die Informationen herangekommen ist, die schließlich zur Aufstellung von Strukturformeln führten!

Der Leser dieses Textes versteht jetzt besser, weshalb ich die Verbrennungsanalyse (incl. Anhänge) derart ausführlich behandelt habe: Ohne die „klassischen“ Analysen vieler tausend Chemiker zwischen 1850 und 1940 wären die heutigen Fortschritte der organischen Chemie gar nicht möglich gewesen – und das sollte man auch den heutigen Schülern im Anfangsunterricht einmal experimentell vor Augen führen!

ERGÄNZENDE ANHÄNGE:

A 10.1	VERBRENNUNGSANALYSE NACH LIEBIG	S. 138
A 10.2	STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH DUMAS	S. 141
A 10.3	STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH KJELDAHL	S. 143
A 10.4	SAUERSTOFFBESTIMMUNG NACH BÜRGER	S. 146

11. ENTWICKLUNG DER VALENZTHEORIE

11.1 Die zu lösenden Probleme

Wie schon in Kapitel 7 dargelegt, gelang es BERZELIUS und seinen Zeitgenossen von zahlreichen Elementen die Atomgewichte zu bestimmen. Bei Metallen bestimmte man das Val des Metalles (der Begriff war allerdings noch unbekannt), dessen Maßzahl das exakte Äquivalentgewicht (ÄG) ist. Schätzt man nun nach der „Regel von DULONG und PETIT“ das Atomgewicht (ATG) ab, so erhält man das exakte Atomgewicht, denn es gilt:

$$n \cdot \text{ÄG} = \text{ATG} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Zugleich kennt man dann die „stöchiometrische Wertigkeit“ (n), mit deren Hilfe man Formeleinheiten vorhersagen kann.

Für Nichtmetalle gilt die obige Regel jedoch nicht, hier erhält man das ATG über die Volumenverhältnisse von Gasreaktionen, wie AVOGADRO gezeigt hatte, aber BERZELIUS lehnte die Ergebnisse AVOGADROS zeitlebens ab. Hieraus ergaben sich für die Atomgewichte, insbesondere von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, (vermeidbare!) Unsicherheiten, die erst 1860 durch CANNIZZARO endgültig beseitigt wurden.

Andererseits war BERZELIUS der erste (und für einhundert Jahre der letzte!), der eine „Bindungstheorie“ vorlegte:

Nach heutigem Verständnis besitzt Zinksulfat die Formeleinheit ZnSO_4 , wobei das Zink-Atom die Ladung $2+$ trägt, der Sulfatrest die Ladung $2-$. BERZELIUS schrieb die Formeleinheit auf Grund seiner „Säuretheorie“ (s. späteres Kapitel) folgendermaßen: $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$. Hierbei ist ZnO die „Basis“ des Salzes, SO_3 die „Säure“. Nun hatte DAVY 1807 durch eine Art Schmelzflusselektrolyse die Elemente Natrium und Kalium freisetzen können, später mehrere Erdalkalielemente. Stets entstanden die freien Elemente am negativen Pol (Kathode) der Elektrolyseapparatur. BERZELIUS folgerte daher, dass die Basis eines Salzes stets die „elektropositive“ Komponente ist, die Säure dagegen die „elektronegative“ Komponente. Nach BERZELIUS werden also in Verbindungen der Atome durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten. Diese „dualistische Theorie“ kann man als Vorläuferin der „Ionenlehre“ ansehen, aber sie hatte keinesfalls die universale Bedeutung, die ihr BERZELIUS zuschrieb – und das zeigte sich schon sehr bald.

Zunächst seien eine Reihe von Problemen aufgezählt, die schon zu Lebzeiten BERZELIUS' bekannt waren:

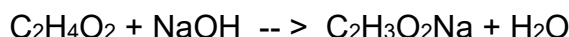
1. Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor bilden zweiatomige Moleküle – eine Erklärung für die Bindungskräfte hatte man nicht.
2. Schwefel, ein typisches Nichtmetall, bildet Schwefelwasserstoff (H_2S), ist also zweiwertig. Im SO_2 ist Schwefel dagegen vierwertig, im SO_3 sogar sechswertig, aber eben nur gegenüber dem zweiwertigen Sauerstoff – SH_4 und SH_6 gibt es nicht! Offenbar gibt es zwei „Wertigkeitsarten“, nämlich die Wertigkeit gegenüber Wasserstoff und die Wertigkeit gegenüber Sauerstoff. Zudem zeigt Schwefel im SO_2 formal „metallische Eigenschaften“ – man vergleiche mit der Formel-

einheit von Zinnoxid (SnO_2)! Ganz ähnliche Verhältnisse findet man im Bariumchromat (BaCrO_4) und Bariumsulfat (BaSO_4), zwei Salze, die sich in mancherlei Hinsicht sogar ähnlich sind.

3. Schon DUMAS konnte zeigen, dass man in Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome (nach BERZELIUS elektropositiv) durch Chloratome ersetzen („substituieren“) kann, aber Chloratome sind nach BERZELIUS elektronegativer – eine solche Substitution sollte nach BERZELIUS unmöglich sein!
4. Schon 1799 entdeckte HOWARD die Knallsäure (HOCN), WÖHLER entdeckte 1824 die Cyansäure (ebenfalls HOCN). Trotz identischer Formeln unterscheiden sich beide Säuren chemisch ganz erheblich. BERZELIUS behauptete zunächst, eine der Formeln müsse falsch sein, dann aber akzeptierte er die Tatsache und prägte für diesen Sachverhalt den Begriff „Isomerie“, der noch heute gebräuchlich ist.
5. Ferner stellte man fest, dass sich gleichartige Atome innerhalb eines Moleküles chemisch sehr unterschiedlich verhalten können. Dies sei am Beispiel der Essigsäure (Formel: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) gezeigt:

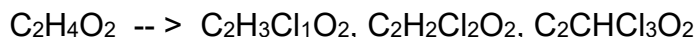
5 a)

Mit NaOH wird nur ein H-Atom ausgetauscht:



5 b)

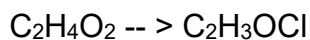
Mit Chlor in der Hitze und bei gleichzeitigem Bestrahlen mit Sonnenlicht lassen sich schrittweise drei H-Atome austauschen:



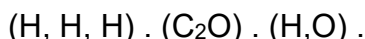
Die Produkte verhalten sich (fast) genauso wie Essigsäure, das vierte H-Atom wird dagegen nicht ausgetauscht.

5 c)

Durch Umsetzung mit PCl_5 (heute würde man SOCl_2 verwenden) wird ein H-Atom und ein O-Atom ausgetauscht:



Um die obigen Reaktivitäten zum Ausdruck zu bringen, könnte man die Formel von Essigsäure folgendermaßen schreiben:



Über den inneren Bau des Moleküles sagt diese Schreibweise natürlich nichts aus!

Letztlich wusste man bis ca. 1860 über den Bau von Molekülen nur zweierlei:

1. In Molekülen werden die Atome von unbekannten Kräften „irgendwie“ zusammengehalten.
2. Innerhalb eines Moleküles liegen die Atome „irgendwie“ geordnet vor; verändert man diese Anordnung, entsteht ein neuer Stoff derselben Formel (Isomerie).

Das Maß der Unkenntnis war somit entmutigend, und es gab viele Chemiker, die der Meinung waren, es sei grundsätzlich unmöglich, den inneren Bau von Molekülen zu entschlüsseln – hierbei unterschätzten sie jedoch den menschlichen Geist!

	<i>Wasser</i> = H_2O
BERZELIUS schreibt	HO oder HO
GMELIN schreibt	HO
	<i>Salzsäure</i> = HCl
BERZELIUS schreibt	HCl
GMELIN schreibt	HCl
	<i>Phosphorpentoxyd</i> = P_2O_5
BERZELIUS schreibt	PO_5
GMELIN schreibt	PO_5

Abb. 11.1 Formeln nach BERZELIUS und nach GMELIN

Zudem gab es aber auch „hausgemachte“ Probleme, genauer gesagt „BERZELIUS-gemachte“ Probleme, und das war die von BERZELIUS eingeführte Schreibweise „C-quer“ (gemeint ist C_2 mit $\text{ATG}_\text{C} = 6$) und „O-quer“ (gemeint ist O_2 mit $\text{ATG}_\text{O} = 8$). Diese Schreibweise versperrte buchstäblich die Sicht auf den inneren Bau der Moleküle, aber sie wurde noch bis ca. 1860 angewendet – so sehr wirkte die Autorität BERZELIUS’ nach! Dieser große Chemiker hat die junge Chemie in vielerlei Hinsicht voran-

gebracht, mit dieser Schreibweise jedoch, erfunden, um die Erkenntnisse AVOGADROS zu umgehen, erwies er seiner geliebten Wissenschaft einen Bären-dienst!

11.2 Das Ringen um Ordnungsprinzipien

FRIEDRICH WÖHLER (1800 – 1882) gelang im Jahre 1818 die Synthese von Harnstoff, indem er eine wässrige Lösung von Ammoniumcyanat (NH_4OCN) längere Zeit zum Sieden erhitzte. Damit hatte er gezeigt, dass „organische Verbindungen“, für deren Entstehung man eine „Lebenskraft“ („vis vitalis“) annahm, auch auf „abiotischem Wege“ synthetisiert werden konnten. Schon vorher hatte man die Formeln einiger „Naturstoffe“ durch Verbrennungsanalyse und Gaswägung ermittelt (z.B. die von Essigsäure), nun aber nahm die Zahl synthetisierter „organischer“ Stoffe dramatisch zu – ein allgemeines Ordnungsprinzip wurde dringend gebraucht.

Zwei Arbeitsrichtungen lassen sich erkennen:

1. Nachdem sich die „dualistische Bindungstheorie“ von BERZELIUS als unzureichend erwiesen hatte, wurden bis 1916 keine weiteren Versuche unternommen, die Bindungskräfte innerhalb eines Moleküles zu erklären – solange man die Anordnung der Atome innerhalb eines Moleküles nicht kannte, war die Erstellung einer „Bindungstheorie“ natürlich unmöglich.
2. Viele Chemiker versuchten eine Formelsprache zu entwickeln, aus der die unterschiedlichen chemischen Verhaltensweisen der Atome eines Moleküles ersichtlich wurden.

3. Andere Chemiker blieben bei der von BERZELIUS entwickelten Formelsprache, suchten jedoch nach übergeordneten Ordnungsprinzipien.

Abbildung 11.2 vermittelt einen Eindruck der diversen Versuche, die unterschiedlichen Reaktivitäten der Atome des Essigsäuremoleküles zum Ausdruck zu bringen. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf das durchstrichene C- bzw. O-Atom verzichtet, statt dessen wurde von FIERZ-DAVID C₂ bzw. O₂ in die Formeln eingesetzt. Man beachte, dass es sich streng genommen nicht um „Strukturformeln“ sondern um „Reaktivitätsformeln“ handelt.

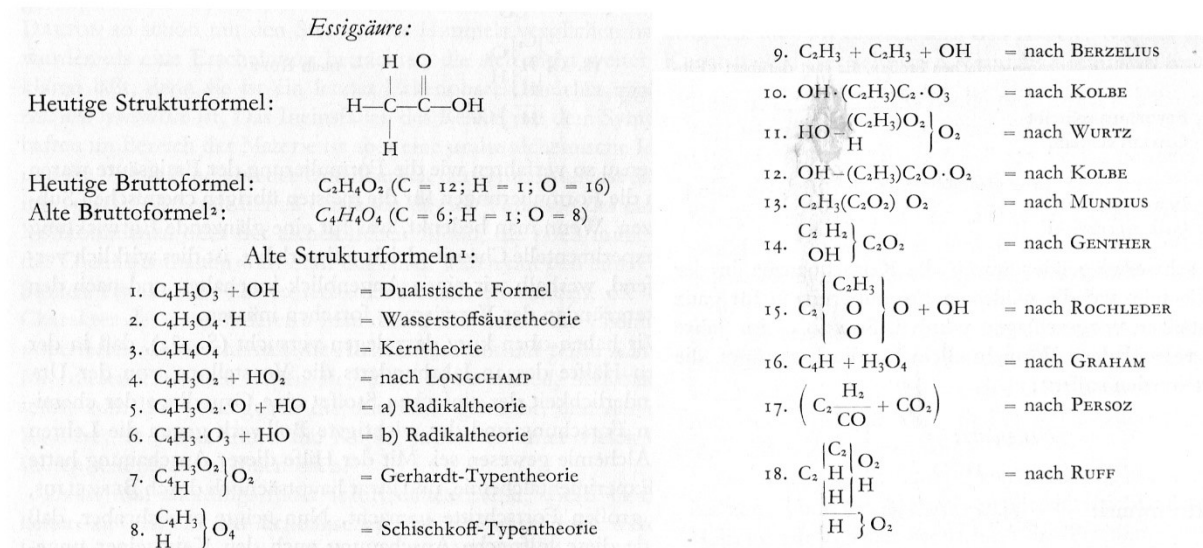


Abb. 11.2 Historische „Reaktivitätsformeln“ von Essigsäure nach FIERZ-DAVID

Die obigen Formelschreibweisen sind heute in Vergessenheit geraten, und das zu Recht. Spätere Chemiker sprachen sogar von einer „Verwilderung der Formelsprache“. All diesen Schreibweisen lagen durchaus reale Beobachtungen zugrunde, aber sie bezogen sich stets auf eine sehr begrenzte Anzahl von organischen Verbindungen – als allgemeines Ordnungsprinzip taugten sie nicht. Hinzu kam, dass die Verfechter der verschiedenen Schreibweisen deren Begrenztheit nicht einsehen wollten und oft bei der Anwendung ihrer Schreibweise auf andere organische Stoffklassen nach dem Prinzip vorgehen „was nicht passt, wird passend gemacht“. Keine dieser z.T. durchaus geistreichen Schreibweisen konnte sich durchsetzen.

Einen anderen Weg schlugen DUMAS, LIEBIG und WÖHLER, ferner die französischen Chemiker GERHARDT und LAURANT ein. Ihnen ging es nicht darum, die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Atome eines Moleküles formelmäßig darzustellen, vielmehr suchten sie nach übergeordneten Ordnungsprinzipien, mit denen man der immer weiter ansteigenden Flut organischer Verbindungen Herr werden konnte. Auf die von DUMAS vorgeschlagene „Etherin-Theorie“ und die von LIEBIG und WÖHLER ausgearbeitete „Radikaltheorie“ wurde schon in Kapitel 10 eingegangen.

CHARLES FRÉDÉRIC GERHARDT (1816 – 1856) entdeckte nicht nur das „Prinzip der homologen Reihe“, also die Tatsache, dass sich viele chemisch ähnliche organische Verbindungen (z.B. Kohlenwasserstoffe oder Carbonsäuren) um jeweils eine fortschreitende Anzahl von CH_2 -Gruppen unterscheiden, er wies im Jahre 1842 auch darauf hin, dass die meisten Formeln der organischen Chemie falsch seien: Um korrekte Formeln zu erhalten, müsse man mit den folgenden Atomgewichten arbeiten: $\text{ATG}_\text{C} = 12$, $\text{ATG}_\text{O} = 16$ und $\text{ATG}_\text{S} = 32$. Hierbei griff er auf die Theorie AVOGADROS zurück. Da einige seiner neu bestimmten Formelgewichte von Metalloxiden falsch waren, und da er mit unsauber definierten Begriffen arbeitete, konnten sich seine Ideen nicht durchsetzen.

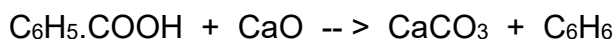
Sein Kollege AUGUSTE LAURENT (1807 – 1853) verbesserte die theoretischen Ansätze GERHARDTS, ferner stellte er das folgende Gesetz auf:

Die Litergewichte von Gasen verhalten sich zueinander wie die jeweiligen Molekulargewichte. Wasserstoff besitzt das Molekulargewicht 2 (wegen H_2 !).

Dieses Gesetz hatte schon AVOGADRO in etwas andere Form formuliert, aber es war in Vergessenheit geraten!

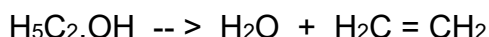
Außerdem erkannte LAURANT, dass in vielen organischen Verbindungen „stabile Kerne“ enthalten sind, wie z.B. C_6H_n (modern: Benzolring) oder C_{10}H_n (modern: Naphthalinring). Aus heutiger Sicht war diese Beobachtung durchaus richtig, aber sie gilt nur für, modern ausgedrückt, „aromatische Verbindungen“, weil aromatische Ringe eben außerordentlich stabil sind.

GERHARDT gelangen aber noch weitere Einsichten in den Bau von Molekülen. So formulierte er die „Resttheorie“. Ihm war aufgefallen, dass man von größeren Molekülen verhältnismäßig leicht kleine Moleküle abspalten kann, wie z.B. H_2O , CO_2 oder HCl . Spaltet man alle diese Moleküle ab, verbleibt ein „Rest“, der vermutlich den „stabilen Kern“ des Moleküles darstellt. Hier ein Beispiel: Mischt man Benzoesäure mit Kalziumoxid und erhitzt die Mischung auf beginnende Rotglut, wird CO_2 abgespalten, es entsteht Kalziumcarbonat und Benzol wird freigesetzt; in moderner Schreibweise:



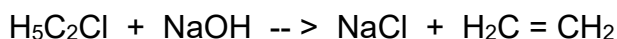
Diese Reaktion gelingt glatt, da der Benzolring äußerst stabil ist.

Tropft man Ethanol auf siedende konzentrierte Schwefelsäure, wird Wasser abgespalten und es entsteht Ethen; in moderner Schreibweise:



Hier ist das Ergebnis irreführend, denn Ethanol enthält keinen „Ethenrest“ – die Doppelbindung entsteht erst nachträglich!

Dasselbe gilt, wenn man Ethylchlorid mit NaOH erhitzt:



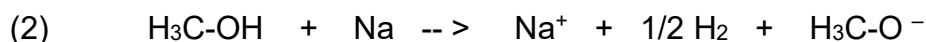
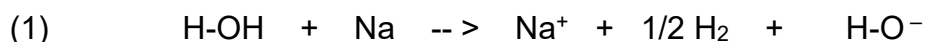
Diese Beispiele zeigen einerseits den Scharfsinn GERHARDTS, zugleich aber auch, dass es unmöglich war, wirklich allgemeingültige Ordnungsprinzipien zu finden. Die innere Struktur der „Reste“ kannte GERHARDT natürlich noch nicht.

Ein weiteres Ordnungsprinzip GERHARDTS war die „Typentheorie“. Er behauptete, dass sich alle organischen Verbindungen von H_2 , H_2O und NH_3 ableiten lassen. Dies ist zwar in dieser Allgemeinheit falsch, jedoch machen wir noch heute von dieser Typentheorie Gebrauch, auch wenn der Name GERHARDTS weitgehend in Vergessenheit geraten ist. Hier die Anwendung der Typentheorie in moderner Form:

Definition: Ersetzt man in einer Verbindung formal ein H-Atom durch eine Alkylgruppe, erhält man das Monoalkylhomologon.

Regel: Ersetzt man in einer chemischen Reaktion eine Ausgangskomponente durch ihr Homologon, so läuft die Reaktion in gleicher Weise ab, und man erhält als Endprodukt das Homologon des Endproduktes der vorherigen Reaktion.

Beispiel: Wasser reagiert mit Natrium zu Na^+ , H_2 und OH^- (Reaktion 1). Methanol ist das Monomethylhomologon des Wassers. Die Reaktion läuft auf dieselbe Weise ab und man erhält anstelle von OH^- das Methanolat-Anion, also das Monomethylhomologon des OH^- -Ions (Gleichung 2).



In diesem Zusammenhang sei eine weitere sehr nützliche Regel angeführt:

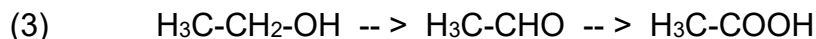
Definition: Ersetzt man in einer Verbindung formal ein Heteroatom durch ein Heteroatom derselben Hauptgruppe (O / S bzw. N / P), so erhält man das entsprechende Analogon.

Regel: Ersetzt man in einer chemischen Reaktion eine Ausgangskomponente durch ihr Analogon, so läuft die Reaktion in gleicher Weise ab, und man erhält als Endprodukt das Analogon des Endproduktes der vorherigen Reaktion.

Beide Regeln erleichtern bei organischen Reaktionen den Überblick, aber sie sind *cum grano salis* anzuwenden:

Diethylether ($H_5C_2-O-C_2H_5$) ist zwar das Diethylhomologon des Wassers, er reagiert jedoch nicht mit Natrium, da nun beide (!) „aciden Wasserstoffatome“ substituiert sind.

Ethylthiol ist zwar das Schwefelanalogon des Ethanols, verhält sich jedoch gegenüber Oxidationsmitteln völlig verschieden: Beim Ethanol wird das C-Atom zur Aldehydgruppe und schließlich zur Carbonsäuregruppe oxidiert, während beim Ethylthiol das Schwefelatom zur Sulfonsäuregruppe oxidiert wird:



11.3. Die KEKULÉSCHE Valenztheorie

Wie so oft entstand auch diese Theorie nicht „aus dem Nichts“! Der Engländer ARCHIBALD SCOTT COUPER (1831 – 1892) veröffentlichte im Jahre 1858 eine neuartige Schreibweise für die Formeln organischer Verbindungen (Abb. 11.3), die er auf zahlreiche bekannte organische Verbindungen anwandte. In seinem Aufsatz konnte er mehr aufgeklärte Formeln vorweisen als KEKULÉ im gleichen Jahr!

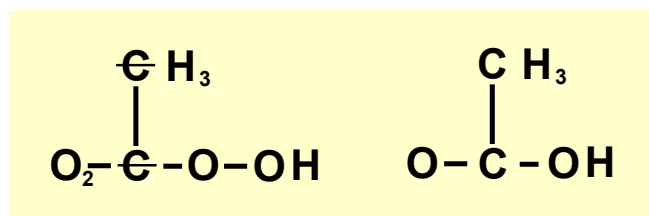


Abb. 11.3 Formel von Essigsäure nach COUPER, 1858. Rechts dieselbe Formel in moderner Schreibweise.

FIERZ-DAVID wertet diese Schreibweise zu Recht als „genialen Fortschritt“, denn erstmalig wird die Behauptung aufgestellt, dass innerhalb eines Moleküles die Bindungskräfte nicht „irgendwie“ wirksam sind, sondern dass die Bindungskräfte immer zwischen genau zwei Atomen wirken, symbolisiert durch den „Bindestrich“, der später als „Valenz“ oder „Valenzstrich“ bezeichnet wurde!

COUPER war es jedoch nicht vergönnt, seine Theorie weiter auszuarbeiten – noch hatte er sich nicht von der BERZELIUSSCHEN Schreibweise emanzipiert (s. Abb. 11.3) – denn er erlitt im Jahre 1859 einen Nervenzusammenbruch, von dem er sich nie wieder ganz erholte; die letzten dreißig Jahre seines Lebens musste er von seiner Mutter gepflegt werden.

Im Jahre 1858 veröffentlichte AUGUST KEKULÉ (1829 – 1896) die „Valenztheorie“, die später seinen Namen trug. Die Priorität gehört, wie wir heute wissen, COUPER, aber durch ein Versehen seines Lehrers WURTZ wurde seine Theorie erst 1858 und nicht schon 1857 veröffentlicht, was zu einem schweren Zerwürfnis zwischen COUPER und WURTZ führte. Ob KEKULÉ die Gedanken COUPERS kannte, wissen wir nicht. Gewöhnlich geht man davon aus, dass KEKULÉ seine Theorie unabhängig von COUPER entwickelte.

Zunächst emanzipierte sich KEKULÉ von der BERZELIUSSCHEN Schreibweise. Er ersetzte „C-quer“ durch ein einzelnes C-Atom mit $ATG_C = 12$, desgleichen „O-quer“ durch ein einzelnes O-Atom mit $ATG_O = 16$. Dies hatte auch schon GERHARDT getan, aber KEKULÉ blickte weiter: Er erkannte, dass es nun möglich war, alle schon bekannten Summenformeln organischer Verbindungen mit einer einheitlichen Notation niederzuschreiben! Hier seine Erkenntnisse, neu formuliert:

1. H-Atome sind „einbindig“.
2. O-Atome sind „zweibindig“.
3. N-Atome sind „dreibindig“.
4. C-Atome sind „vierbindig“.

5. Innerhalb eines Moleküles treten zwischen je zwei Atomen Bindungen entsprechend der „Bindigkeit“ der Atome auf, symbolisiert durch einen „Bindungsstrich“.
6. Es sind auch Mehrfachbindungen möglich.
7. C-C-Bindungen (auch Mehrfachbindungen) sind möglich.
8. Innerhalb eines Moleküles sind alle „Bindigkeiten“ gegeneinander abgesättigt (modern ausgedrückt: Es kommen keine „offenen Valenzen“ vor.)

EMIL ERLÉNMEYER (1825 – 1909) ersetzte den Begriff „Bindigkeit“ durch den Begriff „Wertigkeit“; HERMANN WICHELHAUS (1842 – 1927) prägte für die durch die Bindungsstriche symbolisierten „Bindungskräfte“ den Begriff „Valenz“ und ALEXANDER MICHAÏLOWITSCH BUTLEROW (1828 – 1868) bezeichnete die KEKULÉSCHE Valenzstrichformeln als „Strukturformeln“.

Abbildung 11.4 zeigt die KEKULÉSCHE Strukturformel von Essigsäure. Diese Art der Darstellung wird auch heute noch, nur wenig modifiziert (s.u.), verwendet.

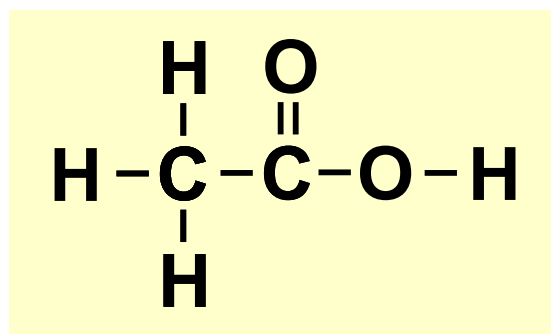


Abb. 11.4 Formel von Essigsäure nach KEKULÉ

Die von KEKULÉ eingeführte Formelschreibweise erwies sich als außerordentlich erfolgreich: Zunächst einmal gab sie Analytikern und Theoretikern die Möglichkeit, die Richtigkeit von Summenformeln zu überprüfen – traten „offene Valenzen“ auf, war die Summenformel falsch (gewöhnlich war die Zahl der H-Atome fehlerhaft). Zudem erklärten die Strukturformeln zwanglos das Phänomen der „Isomerie“ (vgl. Abb. 11.5). Außerdem war es nun möglich, organische Verbindungen in „Stoffklassen“ einzuteilen (z.B. Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Amine, Amide usw.).

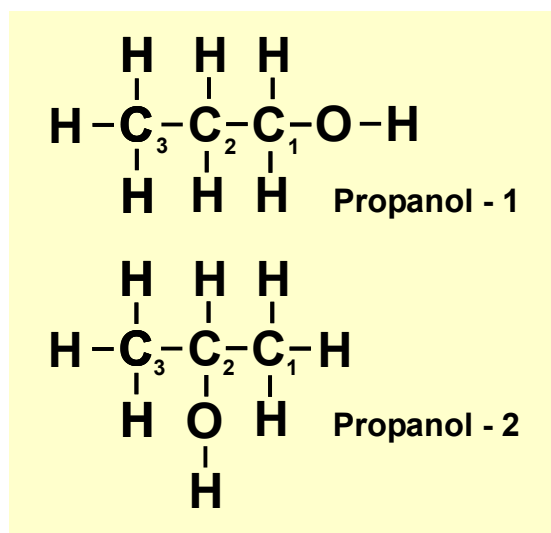


Abb. 11.5 Isomerie von Propanol

Von ganz besonderer Bedeutung war aber die folgende Erkenntnis: Konstruiert man „mit Papier und Bleistift“ gemäß den Regeln KEKULÉS ein Molekül, so lässt sich dieses in aller Regel auch tatsächlich synthetisieren. Mehr noch: Die KEKULÉSCHE Strukturformel gibt sogar Hinweise, wie man die Synthese durchführen muss!

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Die KEKULÉSCHE Strukturformeln waren derart leistungsfähig, dass sie sich in jedem Falle durchgesetzt hätten, auch ohne das Zutun CANNIZZAROS auf dem „Karlsruher Chemikerkongress“ des Jahres 1860. Das Verdienst

CANNIZZAROS besteht darin, die lange ignorierten Erkenntnisse AVOGADROS wieder fruchtbar in die chemische Wissenschaft eingeführt zu haben, wobei diese Er-

kenntnisse zwingend für Wasserstoff die Formel H_2 ergaben, für Sauerstoff das Atomgewicht 16 und für Kohlenstoff das Atomgewicht 12. Zugleich zeigten sie, dass man streng zwischen „Formeleinheit“ und „Formel“ unterscheiden muss. Nur die letztere beschreibt die Zusammensetzung eines Moleküles!

Im Jahre 1864 verwendete KEKULÉ in seinem Lehrbuch der organischen Chemie erstmals die von ihm entwickelten Strukturformeln, und ab ca. 1870 folgten ihm alle weiteren Autoren entsprechender Lehrbücher. Heute ist Chemikern KEKULÉ als Entdecker der „Benzolformel“ noch immer in Erinnerung (s.u.), aber die Einführung seiner „Strukturformeln“ war von wesentlich größerer Bedeutung!

Die KEKULÉSCHEN Strukturformeln stellen aber auch zugleich den Endpunkt der Bemühungen der Chemiker des 19. Jahrhunderts dar, die Bindungskräfte innerhalb organischer Moleküle zu ergründen – mehr als KEKULÉ konnte die Chemie mit ihren Mitteln nicht leisten. Welcher Art diese Bindungskräfte waren, blieb unbekannt – der KEKULÉSCHE „Valenzstrich“ stand nach wie vor für eine unbekannte Bindungskraft!

11.4. Die physikalische Deutung des Valenzstriches

Die erste physikalische Deutung des KEKULÉSCHEN „Valenzstriches“ gelang dem US-Amerikaner GILBERT NEWTON LEWIS (1875 – 1946) mit seiner „Oktett-Theorie“ im Jahre 1916 (s.u.), aber bis dahin war ein weiter Weg zurückzulegen! Der US-Amerikaner IRVING LANGMUIR (1881 – 1957) kam übrigens unabhängig von LEWIS zu einer ganz ähnlichen Deutung, die aber erst später veröffentlicht wurde.

Der erste Schritt war die Entwicklung des „Periodensystems“ durch den Russen DMITRI IWANOWITSCH MENDELEJEW (1834 – 1907), der sein „Periodensystem der Elemente“ im Jahre 1869 veröffentlichte (s. Anhang A 11.4, S.161)). Die komplizierte Struktur der Anordnung der Elemente in dieser zweidimensionalen Tabelle konnte MENDELEJEW nicht erklären, aber es gelang ihm, die Eigenschaften zweier noch unbekannter Elemente (Gallium und Germanium) mit bemerkenswerter Genauigkeit vorherzusagen. Dies bewies die Richtigkeit des Periodensystems.

MENDELEJEW hatte die belegten bzw. vorläufig noch offenen Plätze seines Systems fortlaufend durchnummeriert, die so gewonnenen „Platznummern“ nannte er „Ordnungszahlen“, eine physikalische Bedeutung kam diesen Zahlen damals noch nicht zu.

Zwischen 1894 und 1898 entdeckte der Engländer WILLIAM RAMSAY (1852 – 1916) die Edelgase, die sowohl für die Deutung des Periodensystems als auch für das Verständnis der Valenzen von ausschlaggebender Bedeutung werden sollten. RAMSEY gelang es, die Edelgase zwanglos als „Hauptgruppe VIII“ in das Periodensystem zu integrieren, allerdings mussten nun alle Ordnungszahlen geändert werden, denn MENDELEJEW hatte das Fehlen einer kompletten Hauptgruppe natürlich nicht erkennen können.

Im Jahre 1895 entdeckte WILHELM CONRAD RÖNTGEN (1845 – 1923) die später nach ihm benannten Strahlen, und schon bald war man in der Lage, „Röntgenspektren“ zu vermessen. Der Engländer HENRY GWYN JEFFREYS MOSELEY (1887 – 1915) erkannte dann im Jahre 1913, dass man die Ordnungszahlen aus den jeweiligen

K α -Linien der Röntgenspektren eindeutig ermitteln kann. Zudem geben die Ordnungszahlen die Anzahl positiver Ladungen des jeweiligen Atomkernes an bzw. die Anzahl der Elektronen in der Elektronenhülle des jeweiligen Atomes – sie besitzen also eine physikalische Bedeutung!

Schon die „Ionenlehre“ (s. Kapitel 12, S.94) in Verbindung mit Elektrolysereaktionen hatte zu der Vermutung geführt, dass Strom aus gleichartigen beweglichen negativen „Ladungsträgern“ besteht, die später „Elektronen“ genannt wurden. Der direkte Nachweis gelang im Jahre 1910 dem US-Amerikaner ROBERT MILLIKAN (1868 – 1953) mit einem berühmten Versuchsaufbau, der später nach ihm benannt wurde. Zugleich gelang es MILLIKAN, die Ladung des Elektrons zu bestimmen (s. Anhang A11.1).

Ein anderer „Forschungsstrang“ begann mit dem Neuseeländer ERNEST RUTHERFORD (1871 – 1937), der mit Hilfe der Streuung von α -Teilchen an dünnen Metallfolien im Jahre 1911 den Nachweis erbrachte, dass Atome aus einem positiven Kern und einer negativen Elektronenhülle bestehen, wobei die Ladungszahl des Kernes identisch mit der Anzahl der Elektronen der Hülle ist, wodurch Atome elektrisch neutral erscheinen. Zugleich stellte RUTHERFORD fest, dass praktisch die gesamte Masse des Atoms im Kern konzentriert ist und dass der Durchmesser eines Atomes etwa 3000-mal größer ist als der Durchmesser des Kernes. Diese Erkenntnis war revolutionär, denn aus ihr folgt, dass die uns bekannte Materie im Wesentlichen aus „Elektronenschaum“ besteht! Alle ihre Eigenschaften (Härte, Elastizität, aber auch ihre chemischen Eigenschaften) kommen durch die Wechselwirkungen der Elektronenhüllen zustande, der Kern spielt nur insofern eine Rolle, als seine Ladung die Anzahl der Elektronen der Hülle vorgibt.

Andererseits war sich RUTHERFORD aber auch der Tatsache bewusst, dass innerhalb der Elektronenhülle Gesetze herrschen, die ganz erheblich von den Gesetzen der „klassischen Elektrodynamik“ abweichen: Einerseits müssen die Elektronen den Kern umkreisen, um nicht direkt in den positiv geladenen Kern zu stürzen, andererseits stellt ein kreisendes Elektron einen „Mini-Wechselstrom“ dar, der eine elektromagnetische Welle abstrahlen sollte. Dies aber führt zu einem permanenten Energieverlust, so dass das Elektron auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen würde – die Stabilität der Elektronenhülle blieb ein Rätsel!

Betont sei, dass die RUTHERFORDSCHEN Angaben zur inneren Struktur der Atome direkt aus Messungen folgen, es handelt sich also nicht um ein „RUTHERFORDSCHES Atommodell“, obwohl man diese irreführende Bezeichnung oft lesen kann!

Im Jahre 1900 gelang es MAX PLANCK (1858 – 1947) die Energieverteilung der Strahlung „schwarzer Körper“ theoretisch vorherzuberechnen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung war derart gut, dass an der Richtigkeit der theoretischen Herleitung kein Zweifel bestand. Zur Herleitung führte PLANCK die folgende, bis dahin unbekannte Beziehung ein:

$$E = h \cdot f$$

Hierbei ist f eine Frequenz (Dimension 1/sec), E ist die Energie (Dimension Joule). Die Konstante h ist eine bis dahin unbekannte Naturkonstante (Dimension Joule $\cdot$ sec), die man später als „PLANCKSCHES Wirkungsquantum“ bezeichnete.

Diese von PLANCK entdeckte Gleichung ermöglichte es dem Dänen NIELS BOHR (1885 – 1962) im Jahre 1913 das nach ihm benannte erste Atommodell aufzustellen (s. Anhang A11.2). Da ein kreisendes Elektron einen Bahndrehimpuls P mit der Dimension [Joule · sec] besitzt, stellte BOHR das folgende Postulat auf:

Gilt $P = n (h / 2\pi)$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$, so erfolgt der Umlauf strahlungsfrei.

Dieses Postulat löste zwar nicht das Problem des strahlungsfreien Umlaufes, es erwies sich jedoch als äußerst fruchtbar. So konnte BOHR die schon lange bekannte RYDBERG-Gleichung, die das Linienspektrum des Wasserstoffes beschreibt, theoretisch herleiten und die in dieser Gleichung auftretende empirische „RYDBERG-Konstante“ auf Naturkonstanten zurückführen. Lässt man auch elliptische Bahnen zu, kommt zu der „Hauptquantenzahl“ n noch die „Nebenquantenzahl“ l hinzu, ($l = 0, 1, 2, \dots n-1$). Das BOHRSCHE Atommodell zeigte, dass die Elektronenhülle eines Atomes aus „Elektronenschalen“ besteht.

Kombiniert man nun dieses Modell mit der Struktur des Periodensystems, so lässt sich einerseits die rätselhafte Struktur dieser zweidimensionalen Tabelle verstehen, andererseits erhält man die Anzahl der Elektronen in der jeweiligen „Außenschale“ des Atoms. Von ganz besonderer Bedeutung war die Erkenntnis, dass He-Atome zwei Außenelektronen besitzen, alle anderen Edelgase deren acht. Da Edelgase (mit Ausnahme von Xenon) keine Bindungen eingehen, sind derartige Elektronenschalen offenbar sehr stabil, man führte für diese Schalen den Begriff „Edelgaskonfiguration“ ein.

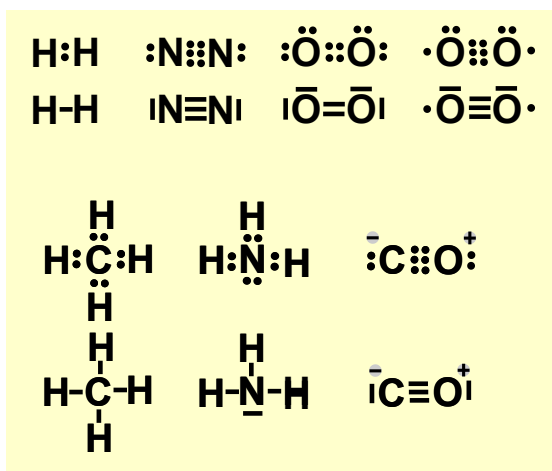


Abb. 11.6. Kovalenzformeln nach LEWIS

Dies führte LEWIS zu der Erkenntnis, dass „kovalente Bindungen“ (der Begriff kam erst später auf) durch gemeinsame Elektronenpaare zustande kommen, wobei beide Atome gleichzeitig eine „Edelgaskonfiguration“ besitzen (Abb. 11.6).

Die LEWISSCHE Schreibweise wurde bald von Zeitgenossen als „LEWISSCHE Fliegendreck-Schreibweise“ verspottet, weshalb man bei der KEKULÉSCHEN Schreibweise blieb, allerdings hatten die Valenzstriche jetzt erstmalig eine physikalische Bedeutung: Sie stehen für je ein „bindendes Elektronenpaar“. Ferner werden nun auch die „freien Elektronenpaare“ durch isolierte Striche mit angegeben.

Eine weitere Konsequenz ist das Auftreten von Formalladungen (Abb. 11.6., CO). Teilt man die drei bindenden Elektronenpaare hälftig („homolytische Spaltung“), so kommen den beiden Atomen je fünf Außenelektronen zu, dem C-Atom also eines zu viel, dem O-Atom eines zu wenig. Daher trägt das C-Atom eine negative Formalladung, das O-Atom eine positive Formalladung.

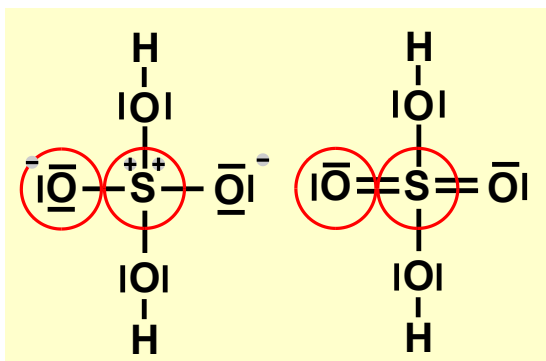


Abb. 11.7. Schwefelsäure ohne und mit Schalenauflösung

Aber auch die LEWISSCHE Deutung der kovalenten Bindung ist keineswegs der Weisheit letzter Schluss: So ist elementarer Sauerstoff recht reaktiv, während sich elementarer Stickstoff fast wie ein Edelgas verhält. Erst die moderne Quantenphysik konnte dies erklären: O₂ liegt als „Diradikal“ vor (s. Abb.11.6.).

Eine weitere Ausnahme ist die „Schalenauflösung“, die am Beispiel der Schwefelsäure gezeigt wird (Abb. 11.7.):

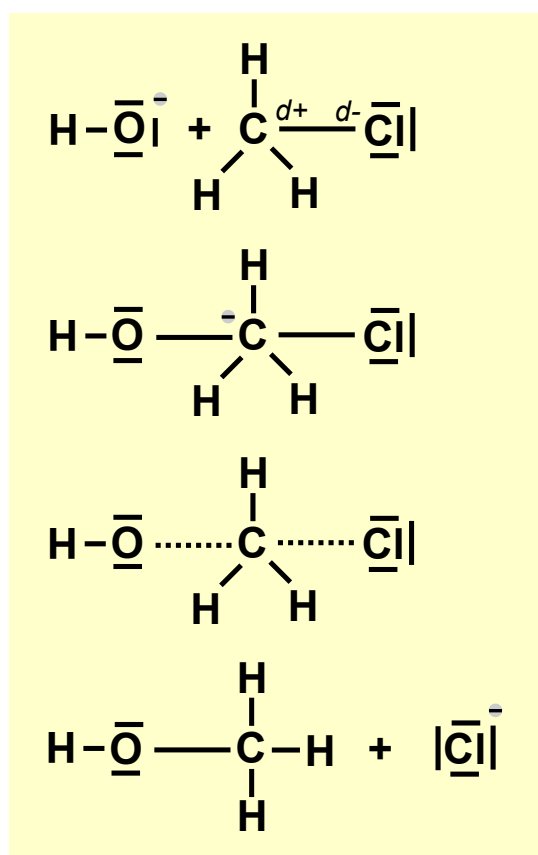


Abb. 11.8. Kovalente Bindung mit partiellem Ionencharakter

Die linke Formel geht von der „Oktettregel“ aus. Die homolytische Spaltung der Bindungen (rote Kreise) führt zu Formalladungen. Tatsächlich wird das S-Atom in dieser Verbindung durch sechs Außenelektronen stabilisiert (rechte Formel). Nun entfallen die Formalladungen.

Im Chlormethan ist das bindende Elektronenpaar in Richtung auf das elektroneivere Chloratom verschoben (Abb. 11.8.). Dies führt zu einem Ladungsungleichgewicht: Das Cl-Atom ist „negativiert“, das C-Atom ist „positiviert“, beides angedeutet durch die Symbole d- und d+. Zugleich wird nun verständlich, weshalb das Chloratom durch eine OH-Gruppe ausgetauscht werden kann: Das negative OH-Ion greift das positivierte C-Atom mit seinem freien Elektronenpaar „nucleophil“ an. Es bildet sich ein Übergangszustand und ein Chlorid-Anion tritt aus.

Abbildung 11.8. zeigt zwei Übergangszustände: Der obere Übergangszustand wird nach LEWIS konstruiert. Die formale Richtigkeit des Übergangszustandes kann überprüft werden (Erhaltung der Gesamtladung, Erhaltung der Anzahl der Elektronenpaare).

Die tatsächlichen Verhältnisse gibt der untere Übergangszustand wieder, denn das Eintreten des eintretenden Liganden und das Austreten des austretenden Liganden erfolgen gleichzeitig, es tritt niemals fünfbindiger Kohlenstoff auf. Eine formale Überprüfung der Richtigkeit des Übergangszustandes ist wegen der Pünktchenreihen nun jedoch nicht mehr möglich. Im Anfangsunterricht ist es daher sinnvoll, beim oberen Übergangszustand zu bleiben, den Schülern jedoch einzuschärfen, dass die untere Darstellung die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt.

Die Chemiker des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich in zunehmendem Maße mit organischen Molekülen. Es ist daher kein Wunder, dass zunächst eine „Theorie der kovalenten Bindung“ entwickelt wurde, die mit LEWIS zu einem gewissen Abschluss kam, allerdings konnte LEWIS nicht wirklich erklären, weshalb gemeinsame Elektronenpaare ein Molekül stabilisieren, denn Ladungskonzentration kostet Energie, und diese muss durch einen gleichzeitig ablaufenden Vorgang bereitgestellt werden. Die Erklärung, es komme auf diese Weise zur Ausbildung von stabilen Edelgas-Konfigurationen ist zwar richtig, aber es fehlt die Berechnung der Energie, die bei dieser Ausbildung freigesetzt wird und der Nachweis, dass diese Energie zur Bindungsbildung ausreicht. Zudem bleibt offen, was die Elektronen des bindenden Elektronenpaares eigentlich räumlich zusammenhält. Diese Fragen konnte erst die moderne Quantentheorie klären.

Die moderne Quantenphysik beginnt 1925. WERNER KARL HEISENBERG (1901 – 1976) veröffentlichte in diesem Jahr seine „Matrizenmechanik“ und nur ein Jahr später veröffentlichte ERWIN SCHRÖDINGER (1887 – 1961) die später nach ihm benannte partielle Differentialgleichung. Beide Kalküle sind äquivalent. Man ist heute sicher, dass sich alle Arten chemischer Bindung (kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Metallbindungen, Komplexbindungen, Mehrzentrenbindungen der Borwasserstoffe) mit Hilfe der Quantenphysik beschreiben lassen, allerdings ist der mathematische Aufwand erheblich, denn nur für Eielektronensysteme (H-Atom, He^+ , Li^{2+} usw.) liefert die SCHRÖDINGER-Gleichung „analytische Lösungen“, also Lösungen, die sich in Form mathematische Formeln darstellen lassen. So konnte erst Mitte der Vierzigerjahre des vorigen Jahrhunderts der Bindungsabstand des H_2 -Moleküles und dessen Stabilisierungsenergie ohne vereinfachende Annahmen mit numerischen Methoden berechnet werden. Mit der Rechenkraft moderner Computer lassen sich heute auch komplexe Moleküle durchrechnen, gewöhnlich beschränkt man sich jedoch auf halbquantitative Methoden, die PAULING in seinem Werk „*Die Natur der chemischen Bindung*“ darlegt. In diesem Werk zeigt PAULING auch, dass es sich bei den „kovalenten Bindungskräften“ um nur quantenmechanisch erklärbare „Austauschkkräfte“ handelt.

Gewöhnlich wenden Chemiker auch heute noch die von KEKULÉ und LEWIS entwickelte Formelschreibweise an, die man ggf. für die jeweilige Stoffklasse (Komplexe, Borwasserstoffe, Metallcarbonyle) passend modifiziert.

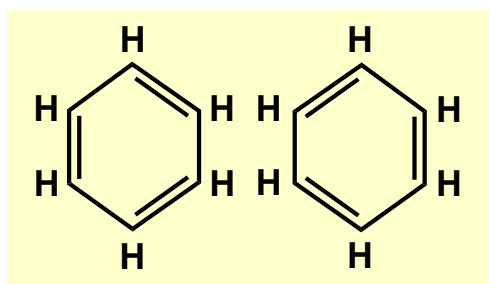


Abb. 11.9. Benzol n. KEKULÉ

11.5. Das Benzolproblem

Benzol (C_6H_6) erwies sich bei der Anwendung der KEKULÉSCHEN Valenzschreibweise als Stolperstein, denn es ließen sich keine brauchbaren Strukturformeln angeben. Im Jahre 1865 veröffentlichte KEKULÉ dann seine berühmte Ringformel, die sich bei Synthesen sofort bewährte – sie war offenbar „richtig“. Ihr Erfolg war derart groß, dass KEKULÉ als Entdecker der Benzolformel in die Geschichte einging, während heute kaum noch jemand beim Niederschreiben einer Strukturformel daran denkt, dass KEKULÉ diese Schreibweise erfunden hat, ohne die es keine raschen Fortschritte in der organischen Chemie gegeben hätte.

Andererseits handelte man sich mit dieser Formel aber auch Probleme ein, die erst Jahrzehnte später gelöst werden konnten. Gemäß Formel besitzt das Benzolmolekül

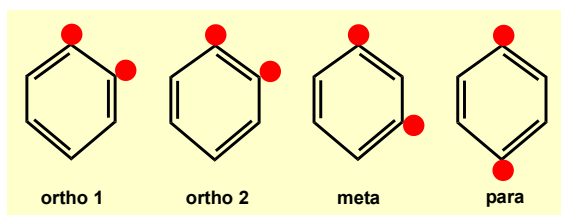


Abb. 11.10 Dichlorbenzole

drei Doppelbindungen, Benzol sollte also eine wässrige Bromlösung momentan entfärben:



Tatsächlich reagiert Benzol nicht mit einer wässrigen Bromlösung! Man ging daher davon aus, dass sich die Doppelbindungen mit hoher Frequenz permanent umlagern (s. Abb.11.9.), so dass alle sechs Bindungen quasi 1,5-fach-Bindungen sind. Diese Erklärung erwies sich später als falsch, auch wenn sie, wie sich herausstellte, ein Körnchen Wahrheit enthielt.

Zunächst wurde die obige Deutung jedoch durch die Existenz dreier isomerer Dichlorbenzole gestützt. Gemäß Abb.11.10. müsste es vier unterschiedliche Dichlorbenzole geben, da es zwei Ortho-Formen geben sollte. Tatsächlich lassen sich jedoch nur drei Dichlorbenzole synthetisieren. Dies beweist, dass alle Bindungen des Benzols gleichwertig sind – zwischen Einfach- und Doppelbindungen besteht im Benzolmolekül offenbar kein Unterschied!

Eine neuartige Erklärung lieferte die von dem Engländer CHRISTOPHER KELK INGOLD (1893 – 1970) im Jahre 1933 veröffentlichte „Mesomerie-Theorie“. Nach INGOLD sind die beiden Benzolformeln „Grenzformeln“, die die Elektronenanordnung des Benzolmoleküles „gleich schlecht“ beschreiben, ihnen kommt keine Realität zu! Erst die gedankliche Überlagerung beider Grenzformeln liefert die tatsächlichen Verhältnisse.

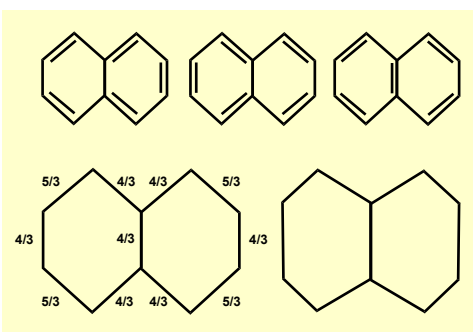


Abb. 11.11 Naphthalin

Nun mag man einwenden, dass im Falle des Benzols mit dieser Sichtweise der Dinge nicht viel gewonnen sei, tatsächlich ist das Mesomerie-Kalkül jedoch weit leistungsfähiger. Dies sei zunächst am Beispiel des Naphthalins gezeigt (Abb. 11.11):

Für Naphthalin lassen sich drei Grenzformeln aufstellen, die alle die wahre Elektronenanordnung gleich schlecht beschreiben. Durch Überlagerung lassen sich nun die Bindungsgrade der einzelnen Bindungen ermitteln: Die mittlere Bindung z.B. ist in zwei der drei Grenzformeln eine Einfachbindung, in einer eine Doppelbindung. Für den Bindungsgrad „b“ folgt dann:

$$b = (1 + 1 + 2) / 3 = 4 / 3$$

Nun lassen sich Bindungslängen mit Hilfe der Röntgenbeugung exakt vermessen (die Längenangabe erfolgt gewöhnlich in Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-4} \mu\text{m}$)). PAULING gibt die folgende Graphik (Abb. 11.12):

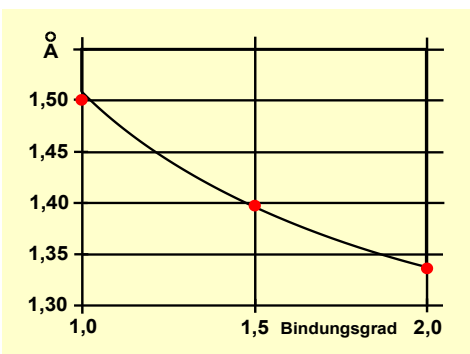
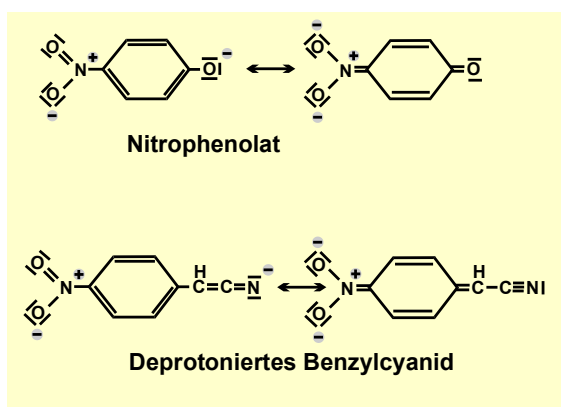


Abb. 11.12 s. Text

Mit den vorhergesagten Bindungsgraden lassen sich nun mit Hilfe der linken Graphik die Bindungslängen ermitteln – diese vorhergesagten Bindungslängen stimmen mit den gemessenen sehr gut überein, das Mesomeriekalkül beschreibt also tatsächlich die Realität! Zudem ergibt sich für das Naphthalinmolekül eine verzerrte Form, wie sie in Abb. 11.11 stark übertrieben dargestellt ist.

Mit Hilfe des Mesomeriekalküles ließen sich zahlreiche weitere Eigenarten aromatischer Verbindungen erklären: So verringert die Nitrogruppe die Reaktivität des Aromaten erheblich, zugleich wirkt sie meta-dirigierend. Die OH-Gruppe erhöht die Reaktivität, wobei sie ortho-para-dirigierend ist. Chlorbenzol ist, wie Nitrobenzol, ein wenig reaktiver Aromat, trotzdem wirkt das Chloratom ortho-para-dirigierend!



Zu buchstäblich „sinnfälligen“ Ergebnissen führt das Mesomeriekalkül bei dessen Anwendung auf aromatische Farbstoffe. Es gilt die Regel:

Läßt sich ein freies Elektronenpaar über ein aromatisches System hinweg delokalisieren, ist mit Farbigkeit zu rechnen.

(Aber Vorsicht! Die Umkehr dieses Satzes gilt nicht!)

Abb. 11.13 Farbgebende Mesomerie

p-Nitrophenol löst sich in Alkohol mit schwach gelblicher Farbe. Setzt man Natronlauge zu, wird die OH-Gruppe deprotoniert und die Farbe schlägt nach gelb um. Abbildung 11.13 zeigt die farbgebende Mesomerie. Dem neutralen p-Nitrophenol lässt sich zwar ebenfalls die rechte Grenzformel zuordnen, aber es treten dann zusätzlich zwei Formalladungen auf (positives O-Atom!). Die Grenzformel ist folglich viel schlechter als die linke, die Elektronenanordnung wird i.w. durch die linke Grenzformel beschrieben und es tritt keine intensive Farbigkeit auf.

Besonders eindrucksvoll ist das Verhalten von p-Nitrobenzylcyanid: Die CH₂-Gruppe verhindert jede Form farbgebender Mesomerie, der neutrale Stoff bildet eine farblose alkoholische Lösung. Setzt man Natronlauge zu, schlägt die Farbe nach purpur um. Die farbgebende Mesomerie ist in Abb.11.13 dargestellt.

Kristallviolett besitzt drei Dimethylaminogruppen, die an der farbgebenden Mesomerie beteiligt sind. Setzt man der violetten Lösung eine starke Säure zu, wird zunächst eine der drei Dimethylaminogruppen protoniert und fällt für die Mesomerie aus – die farbgebende Mesomerie entspricht exakt der von Malachitgrün, und so wird erklärlich, dass die Farbe nach blaugrün umschlägt. Bei einem sehr großen Säureüberschuss wird die Lösung schließlich gelb. Nun sind zwei der drei Dimethylaminogruppen protoniert und es ist keine farbgebende Mesomerie mehr möglich, stattdessen bildet einer der Ringe nun ein rein chinoides Elektronensystem aus, und Chinone sind *per se* gelb gefärbt. Dasselbe gilt für einfach protoniertes Malachitgrün.

Auch die Farbe von Methylgrün lässt sich gut erklären: Methylgrün besitzt dieselbe Formel wie Kristallviolett, allerdings liegt eine der Aminogruppen als Trimethylammoniumgruppe vor (– C (CH₃)₃ +). Da das freie Elektronenpaar fehlt, gibt es nur noch zwei

farbgebende Grenzformeln; die Mesomerie entspricht der von Malachitgrün, es wird rotes Licht absorbiert und die Lösung des Farbstoffes erscheint grün.

Selbst die Tatsache, dass es nur ganz wenige rein grüne aromatische Farbstoffe gibt, wird verständlich: Grüne Farbstoffe absorbieren rotes Licht (Komplementärfarbe), und dies setzt ausgedehnte farbgebende Grenzstrukturen voraus. Derartig ausgedehnte „delokalisierte π -Elektronensysteme“ sind jedoch gegenüber Belichtung instabil – bei Lichtabsorption zerfallen die Moleküle leicht in Radikale.

Nun wird auch verständlich, weshalb fast alle aromatischen Farbstoffe zugleich Indikatoren sind: Protonierung verändert die farbgebende Mesomerie. Gewöhnlich werden freie Elektronenpaare von Aminogruppen durch Protonierung blockiert – die Farbinintensität nimmt ab und das Absorptionsmaximum wird in den kurzwelligeren Bereich verschoben. Wird nun blaues Licht absorbiert, zeigt der Farbstoff die Farbe gelb (Komplementärfarbe). Einfache Azofarbstoffe verhalten sich umgekehrt, da hier die Azogruppe protoniert wird, wodurch sich die farbgebende Mesomerie verbessert. So schlägt Methylorange bei Protonierung von gelb (Lichtabsorption im blauen Bereich) nach rot um (Lichtabsorption nun im grünen Bereich).

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Das „Benzolproblem“ (allgemeiner: das „Aromatenproblem“) führte INGOLD zur Entwicklung des „Mesomeriekalküles“, und erst dies brachte die KEKULÉ-LEWISSCHE Formelschreibweise zur vollen Reife, denn das Mesomerikalkül ist auch auf viele substituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe anwendbar; und ohne dieses Kalkül wären zahlreiche Reaktionsmechanismen völlig unverständlich – es ist geradezu die Voraussetzung dafür, dass wir heute Reaktionsmechanismen (also die Bildung von Übergangszuständen) überhaupt formulieren und somit verstehen können!

11.6. Stereochemie

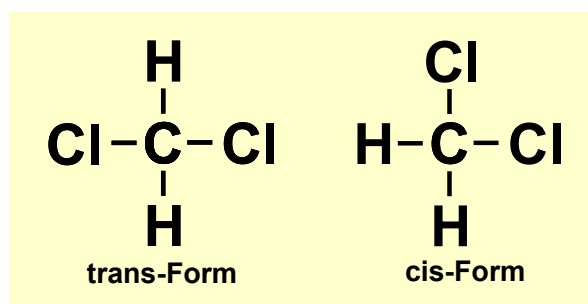


Abb. 11.14 Dichlormethan

Die KEKULÉSCHEN Strukturformeln sind zweidimensionale Darstellungen der Bindungsverhältnisse. Wendet man diese Schreibweise auf Dichlormethan an, erkennt man, dass es zwei Dichlormethane geben müsste, die sich deutlich physikalisch und chemisch unterscheiden sollten (Abb. 11.14). Tatsächlich kennt man jedoch nur ein Dichlormethan. Auch von Monochloressigsäure ($\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$) und von Malonsäure ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) lässt

sich nur ein „Isomer“ herstellen. Daraus folgt, dass alle vier Bindungen des C-Atoms nicht nur chemisch, sondern auch räumlich (!) gleichwertig sein müssen. Dies ist aber nur dann gegeben, wenn die vier Bindungen in die vier Ecken eines gleichseitigen Tetraeders zeigen.

Es ist bemerkenswert, dass schon im Jahre 1808 WILLIAM HYDE WOLLASTONE (1766 – 1828) die Vermutung äußerte, die vier Bindungen des C-Atoms seien tetraedrisch angeordnet. Eher spekulativ waren die Überlegungen ANDRÉ MARIE AMPÈRES über die innere Struktur von Kristallen. Auch LEOPOLD GMELIN (1788 – 1853) ging in seiner 1840 formulierten „Kerntheorie“ von einer räumlichen Anordnung

der Atome der postulierten „Molekülkerne“ aus, ohne jedoch schlüssige Beweise vorlegen zu können.

Wie die o.g. Beispiele zeigen, war man sich offenbar stets bewusst, dass die atomare Struktur der Materie dreidimensional beschrieben werden muss, allerdings kam man zu keinen tragfähigen Schlüssen. Die am Beispiel des Dichlormethans dargelegte Überlegung wurde meines Wissens nach nie in Erwägung gezogen.

Die ersten substantiellen Ergebnisse zur „Stereochemie“ (der Begriff ist jüngeren Datums) erzielte der Franzose LUIS PASTEUR (1822 – 1895).

Im Jahre 1841 entdeckte der Franzose FRÉDÉRIC DE LA PROVOSTAGE, dass eine Weinsäurelösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht. EILHARD MITSCHERLICH (1794 – 1863) entdeckte dann im Jahre 1844, dass sich Weinsäure und Traubensäure chemisch identisch verhalten, eine Weinsäurelösung die Ebene des polarisierten Lichtes jedoch nach rechts dreht („Rechts-Weinsäure“), während Traubensäure keinen Einfluss auf die Ebene des polarisierten Lichtes hat.

Solche Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes (s. Anhang 11.3) hatte der Franzose JEAN BAPTISTE BIOT (1774 – 1862) bereits im Jahre 1813 an bestimmten Mineralkristallen beobachtet (heute wissen wir, dass diese Drehung nicht durch Molekülasymmetrien hervorgerufen wird, sondern durch eine Asymmetrie des gesamten Kristallgitters).

PASTEUR untersuchte im Jahre 1848 Kalium-ammonium-racemat, das Salz der Traubensäure (Acidum racemicum). Er stellte fest, dass sich beim Auskristallisieren spiegelbildliche Kristalle bilden, die er unter dem Mikroskop einzeln aufsammlte und auf diese mühsame Weise trennte. Die eine Kristallart drehte in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die andere nach links. Traubensäure war also ein äquimolares Gemisch aus Rechts-Weinsäure und Links-Weinsäure, wobei die letztere bis dahin unbekannt war.

Dieses Verhalten führte PASTEUR auf „molekulare Asymmetrien“ zurück, wobei er schon tetraedrische Anordnungen der Atome in Erwägung zog. Da sich PASTEUR intensiv mit Gärungsvorgängen befasst hatte, kam er bald zu der Erkenntnis, dass „optische Aktivität“ typisch für biogene Stoffe ist. Dies führte ihn zu einer „biologischen Racemat-Trennung“: Lässt man in einer Lösung beider „optischen Antipoden“ spezielle Pilze, Hefen oder Bakterien wachsen, wird nur eine der beiden Antipoden abgebaut (Racemat-Trennung durch Fermentation).

Ferner fand PASTEUR auch die Racemat-Trennung durch Mischkristallbildung mit einer bereits optisch aktiven Substanz, allerdings benötigt man für jedes racemisches Gemisch eine andere optisch aktive Substanz (z.B. Chinin, Brucin).

JOHANNES WISLICENUS (1835 – 1902) stellte erstmals Milchsäure auf synthetischem Wege her und konnte zeigen, dass die eine Komponente des racemischen Gemisches identisch mit der optisch aktiven „Fleisch-Milchsäure“ ist. Er führte optische Aktivität auf „geometrische Isomerie“ zurück.

Zur Erkenntnis, dass optische Aktivität mit Hilfe des Tetraeder-Modelles der Kohlenstoffbindungen erklärt werden kann, gelangten im Jahre 1874, unabhängig voneinander, der niederländische Chemiker JACOBUS VAN'T HOFF (1852 – 1911) und der Franzose LE BEL (1847 – 1936).

Heute wissen wir:

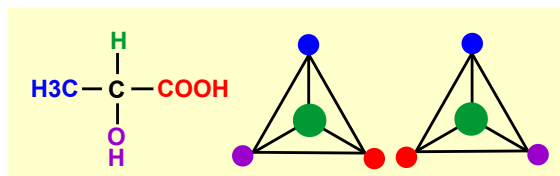


Abb. 11.15 Milchsäure

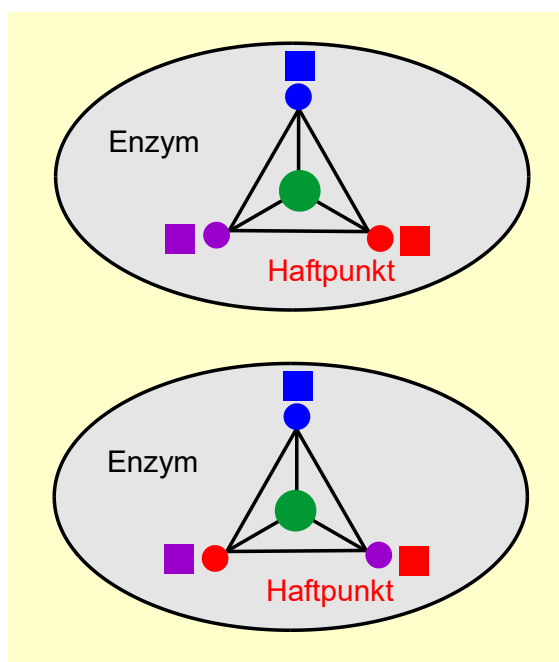


Abb. 11.16 Die „Haftpunkt-Theorie“ am Beispiel der Milchsäure

1. Trägt ein C-Atom vier unterschiedliche Liganden, kommt das Molekül in zwei spiegelbildlichen Formen vor („optische Antipoden“, „Enantiomere“).

2. Bei chemischen Reaktionen entstehen beide optischen Antipoden im Molverhältnis 1:1 (racemisches Gemisch) oder werden im Molverhältnis 1:1 abgebaut.

3. Bei enzymkatalysierten Reaktionen (bzw. bei biogenen Reaktionen) entsteht stets nur eine der beiden Molekülararten bzw. wird nur eine der beiden Molekülararten abgebaut.

Abbildung 11.15 zeigt das Milchsäuremolekül. Rechts ist die räumliche Anordnung der Gruppen gegeben, wobei man auf die Spitze des „C-Tetraeders“ blickt, die das H-Atom trägt.

Abbildung 11.16 macht verständlich, weshalb bei enzymatischen Reaktionen stets nur eine der beiden optischen Antipoden reagiert: Geht man davon aus, dass das Molekül über (mindestens) drei Haftpunkte mit dem Enzymmolekül wechselwirken muss,

kann nur eine der beiden optischen Antipoden diese Bedingung erfüllen. Im dargestellten Beispiel kann das andere Spiegelbildmolekül stets nur mit zwei Haftpunkten wechselwirken, ganz gleich, wie man es auch dreht.

Heute weiß man, dass die „Tetraeder-Theorie“ des Kohlenstoffes nur ein Spezialfall ist. So tritt optische Isomerie auch an stabilen tetraedrischen und oktaedrischen Komplexen auf. Ganz allgemein gilt:

Besitzt ein Molekül weder eine Symmetrieachse noch eine Symmetrieebene, liegt es in Form zweier Stereoisomeren vor.

Die chemische Trennung optischer Antipoden setzt stets die Anwesenheit einer optisch aktiven Substanz voraus. Auf die Mischkristallbildung wurde bereits eingegangen. 1899 gelang MARCKWALD und MCKENZIE die Trennung des racemischen Gemisches der Mandelsäure durch Veresterung derselben mit optisch aktivem Menthol, wobei eines der Moleküle deutlich schneller reagiert. Heute trennt man Antipoden

durch Dünnschicht- oder Säulenchromatographie, wobei die stationäre Phase mit einer optisch aktiven Substanz überzogen („gecoated“) ist.

Sehr elegant ist die HPLC-Trennung von DL-Alanin. Man verwendet eine „RP8-Säule“, deren Beschichtung nicht(!) optisch aktiv ist. Als mobile Phase verwendet man eine wässrige Lösung von Kupfersulfat und L-Phenylalanin (L-phen, optisch aktiv). Setzt man nun DL-Alanin zu, entstehen zwei Komplexe, die keine(!) Spiegelbilder sind: D-ala-Cu-L-phen und L-ala-Cu-L-phen (das Spiegelbild zu D-ala-Cu-L-phen wäre L-ala-Cu-D-phen). Diese beiden Komplexe unterscheiden sich sowohl physikalisch als auch chemisch; so wandern sie mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch eine RP8-Säule, wodurch es zu einer sauberen Trennung kommt.

Angemerkt sei, dass eine bevorzugte photochemische Veränderung einer der beiden Antipoden durch sehr intensives zirkular polarisiertes Licht passender Wellenlänge möglich sein sollte. (Vergl. Hierzu W.KUHN und E.BRAUN, Naturw. 17, 227 [1929]. Diesen Chemikern gelang es, durch Bestrahlen von razemischem α -Brom-propion-säure-ethylester mit zirkular polarisiertem Licht optisch aktive Substanzen zu erzeugen.)

ERGÄNZENDE ANHÄNGE:

A 11.1	DAS BOHRSCHE ATOMMODELL	S. 147
A 11.2	DER MILLIKAN-VERSUCH	S. 154
A 11.3	DREHUNG DER POLARISATIONSEBENE	S. 159
A 11.4	DAS PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE	S. 161

12 ELEKTROCHEMIE

Statische Aufladungen waren schon im Altertum bekannt. THALES VON MILET (ca. 624 – ca. 544 v.Chr.) soll sich intensiver mit derartigen Phänomenen beschäftigt haben. Allgemein bekannt war die statische Aufladung von Bernstein, der in Griechenland „Elektron“ genannt wurde – unser Wort „Elektrizität“ ist von dieser griechischen Bezeichnung abgeleitet. Vermutlich kannten ägyptische Priester zahlreiche elektrostatische Phänomene, denn die trockene Wüstenluft außerhalb des Niltals begünstigt elektrostatische Aufladungen sehr, überliefert ist jedoch nichts.



Noller elektrisiert die vornehme Gesellschaft am französischen Hof

Abb.12.1 Große Elektrisiermaschine

Im 17. Jahrhundert wurden erstmalig große „Elektrisiermaschinen“ gebaut, die allerdings bei Treffen reicher Personen eher der Unterhaltung dienten (Abb. 12.1). Alle diese Maschinen erzeugten hohe Spannungen (etliche 10 kV) durch Reibungselektrizität. Gefährlich waren diese Spannungen jedoch nicht, da die bei einer Entladung freigesetzte Ladungsmenge viel zu gering war.

Dies änderte sich, als in den Jahren 1745/1746, unabhängig voneinander, der Deutsche EWALD GEORG VON

KLEIST (1700 – 1748) und der Niederländer PIETER VAN MUSSCHENBROEK (1692 – 1761) den Kondensator erfanden, in seiner Urform ein Glasbecher (hohe Spannungsfestigkeit!), innen und außen mit einer Metallfolie belegt. Für diese Konstruktion bürgerte sich der Name „Leydener Flasche“ ein. Schaltet man zahlreiche Leydener Flaschen parallel, lassen sich erhebliche Ladungsmengen bei hoher Spannung speichern, und die dann ausgeteilten elektrischen Schläge können tödlich sein!

Angemerkt sei, dass es sich bei „Reibungselektrizität“ eigentlich um „Kontaktelektrizität“ handelt: Berühren sich zwei unterschiedliche Stoffe, so treten sofort Elektronen von einem Stoff in den anderen über, ausgehend von dem Stoff mit der geringeren Elektronenaustrittsarbeit. Mit zunehmender gegenseitiger Aufladung kommt dieser Vorgang dann zum Stillstand. Da dieser Vorgang aber nur an Stellen mit einem sehr „innigen“ Kontakt abläuft, ist die ausgetauschte Ladungsmenge gewöhnlich verschwindend gering. Durch Reibung werden dagegen immer neue „Kontaktstellen“ geschaffen und die transportierte Ladung nimmt zu.

Im Jahre 1733 entdeckte der Franzose CHARLES FRANCOIS DE CISTERNAY DU FAY (1698 – 1739), dass es zwei Elektrizitätsarten gibt, die er „Glaselektrizität“ und „Harzelektrizität“ nannte. Bringt man entsprechend geladene Gegenstände zusammen, „neutralisieren“ sich diese gegensinnigen Elektrizitätsarten. Die „Glaselektrizität“ wurde später als „positive Elektrizität“ definiert.

Im Jahre 1785 formulierte dann CHARLES AUGUSTIN DE COULOMB (1736 – 1806) das später nach ihm benannte Gesetz:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Hierbei ist F die Kraft, q_1 und q_2 sind die beteiligten Punktladungen, r ist der Abstand der Ladungen und ϵ_0 die „elektrische Feldkonstante“ (früher auch „Influenzkonstante“ genannt). Mit Hilfe einer empfindlichen Torsionswaage gelang es COULOMB zudem, den Wert von ϵ_0 zu bestimmen (moderner Wert: $8,8542 \cdot 10^{-12} [\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$). Damit war der Gipfelpunkt der Erforschung der statischen Elektrizität erreicht. Bei elektrischen Entladungen können zwar sehr hohe Ströme fließen, aber das nur für wenige Mikrosekunden – Phänomene, die durch den elektrischen Strom bewirkt werden, kannte man nicht!

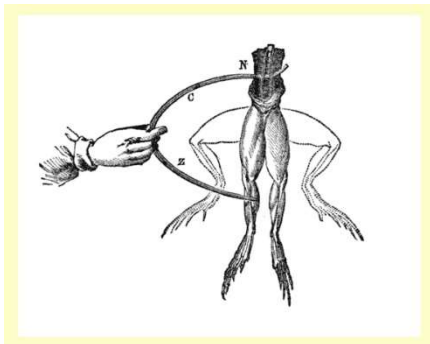


Abb. 12.2 GALVANISCHE Pinzette

Im November 1780 beobachtete der Italiener LUIGI GALVANI (1737 – 1798) beim Zubereiten von Froschschenkeln, dass diese zuckten, sobald man sie mit einem Messer berührte. GALVANI ging dieser Beobachtung nach und fand heraus, dass man derartige Zuckungen sicher auslösen kann, wenn man zwei unterschiedliche Metalle zu einer „Gabel“ zusammenlötet und den Muskel mit den beiden Gabelzinken gleichzeitig berührt („GALVANISCHE Pinzette“). Er stellte ferner fest, dass man die Zuckungen auch auslösen kann, wenn man den zum Muskel gehörenden Nerv freipräpariert und dann mit der o.g. Gabel berührt.

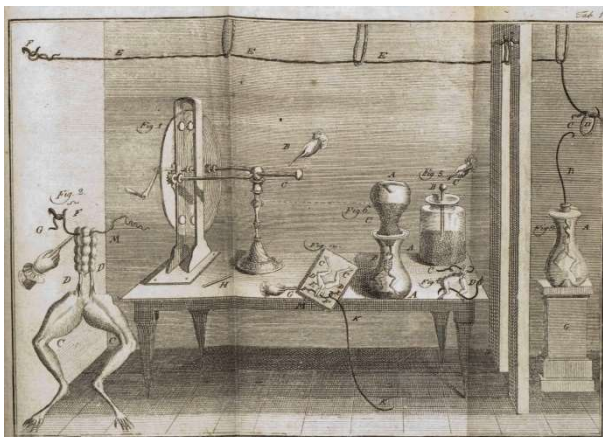


Abb. 12.3 GALVANISCHE Versuche

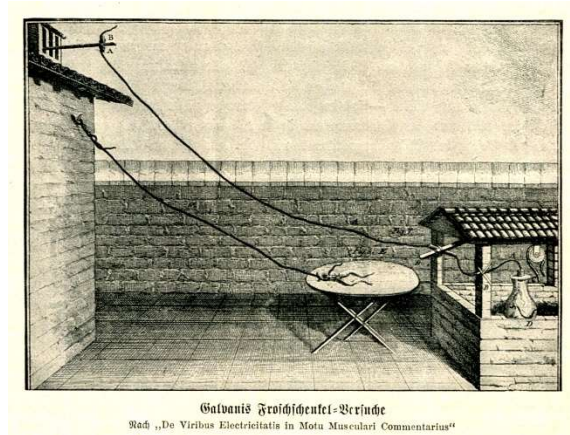


Abb. 12.4 Nachweis der „Blitzelektrizität“

Einige von GALVANIS Versuchen sind in Abb. 12.3 wiedergegeben, ein berühmter Versuch in Abb. 12.4. Dieser sei kurz erläutert:

Der obere Draht führt bis zum Dach des Hauses, sein unteres Ende ist über die dargestellte Flasche im Brunnen „geerdet“. Der untere Draht läuft von der Mauer zu einem Froschschenkel. Zog nun in der Nähe ein Gewitter auf, zuckte der Schenkel immer dann, wenn in der Nähe ein Blitz zu sehen war, und das, bevor (!) GALVANI den Donner hören konnte. Aus heutiger Sicht war der obere lange Draht eine Antenne, die per

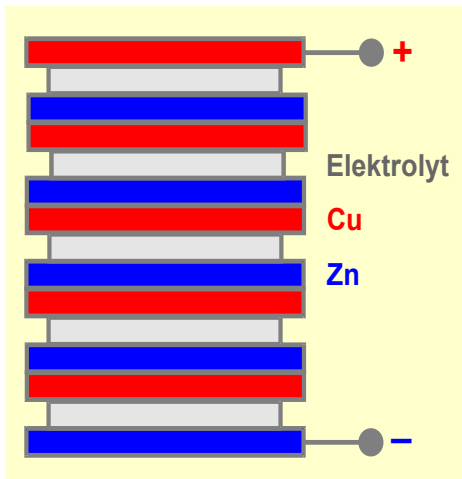


Abb. 12.5 VOLTASCHEN
Säule

Induktion auf den kurzen Draht wirkte. Der Froschschenkel ist dann als ein sehr empfindliches und trägheitsarmes Voltmeter zu betrachten, denn um eine Zuckung auszulösen genügen schon 100 mV.

GALVANI beschrieb die Ergebnisse seiner Versuche in einem umfangreichen Werk mit dem Titel „*Die Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*“. Er war überzeugt, eine neue Art der Elektrizität entdeckt zu haben, die „tierische Elektrizität“, aber seine Deutung war falsch.

Sein Landsmann ALESSANDRO VOLTA (1745 – 1827) hatte sich schon länger mit elektrischen Phänomenen beschäftigt. 1775 erfand er den „Elektrophor“, einen zerlegbaren Kondensator, mit dessen

„Hälften“ man Ladungen transportieren konnte (daher der Name) und 1783 erfand er das „Elektroskop“, ein Gerät, mit dem man selbst relativ kleine Ladungen nachweisen kann. Dieses Gerät ist noch heute in Gebrauch!

VOLTA erkannte, dass die „elektrischen Kräfte“ von den Metallpaaren der „GALVANISCHEN Pinzette“ ausgingen und dass der Froschschenkel lediglich, modern ausgedrückt, der „Detektor“ war.

Diese Erkenntnis führte VOLTA im Jahre 1800 zur Konstruktion der ersten „Batterie“, die zwar nur geringe Spannungen lieferte (einige 10 Volt), dafür aber einen konstanten „Kurzschlussstrom“ von einigen hundert Milliampere. Diese Art der Batterie ging in die Geschichte als „VOLTASCHEN Säule“ ein (Abb.12.5).

Eine solche „Säule“ lässt sich leicht nachbauen: Man benötigt einige Zink- und Kupferbleche im Format 10 cm x 10 cm, die allerdings möglichst plan sein sollten (mit einer Maschine schneiden lassen!). Diese schichtet man, wie in Abbildung 10.5 angegeben, übereinander, wobei man zwischen die Bleche ein mit Zitronensäurelösung getränktes dickes Löschpapier legt. Dann beschwert man den Stapel mit einem Gewicht. Jede

Cu-Säure-Zn-Einheit liefert eine Spannung von ca. 1 Volt. Nach Versuchsende muss man die Säule allerdings möglichst bald zerlegen und die Bleche säubern. Man beachte, dass der Innenwiderstand einer derartigen Säule mit der Zahl der Plattenpaare zunimmt. Je mehr Plattenpaare, desto höher die Spannung, aber desto geringer der Kurzschlussstrom!

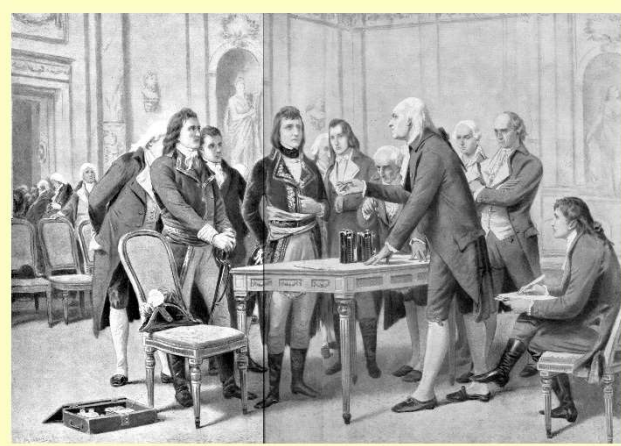


Abb. 12.6 VOLTA führt seine „Batterie“
NAPOLEON BONAPARTE vor.

Schon im Jahre 1801 führte VOLTA seine „Batterie“ NAPOLEON BONAPARTE vor. NAPOLEON ist zwar in die Geschichte als kriegslüsterner Despot eingegangen, der Menschenleben nur

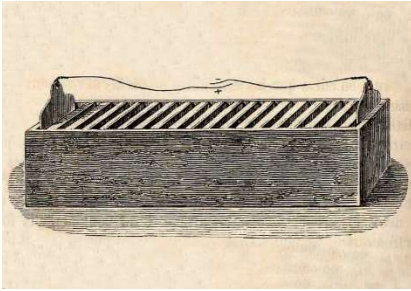


Abb.12.7 Trogbatterie

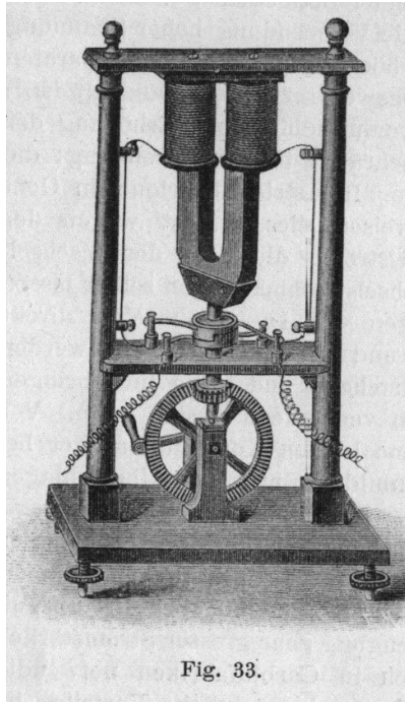


Abb.12.8 Generator von PIXII

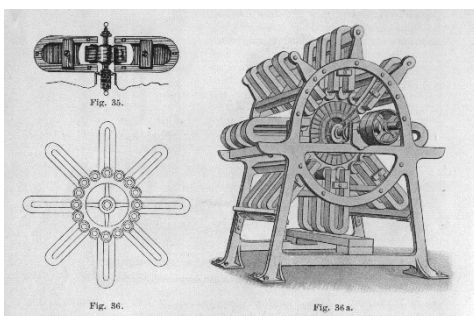


Abb. 12.9 NOLLET-Maschine, 1870

gering achtete, aber er war auch zugleich ein sehr gebildeter und weitsichtiger Mann, der sich für Mathematik, Naturwissenschaften und Technik interessierte. Die Tatsache dieser „Audienz“ zeigt, dass NAPOLEON die langfristige Bedeutung dieses „elektrischen Spielzeuges“ geahnt haben muss.

Nur wenige Monate, nachdem VOLTA seine Konstruktion bekanntgemacht hatte, veröffentlichte der Schotte WILLIAM CRUICKSHANK (? – 1810/11) die Konstruktion seiner „Trogbatterie“ (Abb. 12.7), die deutlich höhere Ströme liefern konnte. Sie bestand aus einem imprägnierten Holztrog, in den Zink-Kupfer-Plattenpaare eingelassen waren. Die Zwischenräume wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt (Abb. 12.7).

Schon ein Jahr später, im Jahre 1802, beobachtete der Italiener GIAN DOMENICO ROMAGNOSI (1761 – 1853), dass ein stromdurchflossener Leiter von einem Magnetfeld umgeben ist. Seine diesbezügliche Schrift geriet aber in Vergessenheit.

Im Jahre 1820 machte der Däne HANS CHRISTIAN OERSTED (1777 – 1851) dieselbe Entdeckung. Jetzt erkannten Physiker die Tragweite dieses Phänomens, so dass OERSTED heute als einer der Väter der Nutzung elektrischer Kräfte gilt.

Im Jahre 1831 entdeckte der Engländer MICHAEL FARADAY (1791 – 1867) das „Induktionsprinzip“, und schon 1832 konstruierte der Franzose HIPPOLYTE PIXII (1808 – 1835) den ersten Generator. Dieser besaß noch keinen Rotor, vielmehr wurde der Permanentmagnet bewegt (Abb. 12.8).

Der Schwachpunkt aller damaligen Generatoren war die geringe Feldstärke der verwendeten Permanentmagnete. Immerhin gelang es dem Belgier FLORIS NOLLET (1794 – 1853) einen industriell anwendbaren Generator zu konstruieren, der allerdings erst 1862 voll funktionsfähig war (Abb. 12.9). Deutlich erkennt man die zahlreichen Permanentmagnete.

Den Durchbruch brachte dann die Entdeckung des „dynamo-elektrischen Prinzips“. Ersetzt man die Permanentmagnete des Stators durch Elektromagnete und schließt diese an den Rotor des Dynamos an, so fließt durch die Elektromagnete schon beim Anlaufen des Rotors ein kleiner Strom, bedingt durch die Restmagnetisierung aller Eisenbauteile (Erdmagnetfeld!). Die vom Rotor erzeugte Spannung erhöht den Stromfluss in den Magneten, deren magnetische Feldstärke nimmt

zu und damit letztlich wiederum die erzeugte Spannung und der damit verbundene Strom. Diese „positive Rückkopplung“ führt sehr rasch zu einem sehr starken Magnetfeld. Ist die „magnetische Sättigung“ des Eisens der Elektromagnete erreicht, bleibt der „Erregerstrom“ konstant und der Dynamo gibt zusätzlich bei hoher Spannung große Ströme ab.

Die Entdeckung des „dynamo-elektrischen Prinzipes“ wird gewöhnlich WERNER VON SIEMENS (1816 – 1892) zugeschrieben, der dieses Prinzip 1866 beschrieb und auch technisch realisierte, aber es gab mehrere Physiker, die dieses Prinzip schon vor SIEMENS oder zeitgleich erkannt hatten:

ÁNYOS JEDLIK	(1800 – 1895, Ungar)	beschrieben 1851
SÖREN HJORT	(1801 – 1870, Schwede)	beschrieben 1854
S. A. VARLEY	(1832 – 1921, Engländer)	beschrieben 1866
CH. WHEATSTONE	(1802 – 1875, Engländer)	beschrieben 1867

Für die Laborchemiker bedeutete die nun beginnende Elektrifizierung, dass ihnen zum einen jederzeit leistungsfähige Stromquellen zur Verfügung standen, zum anderen, dass nun Trockenschränke, Muffelöfen und elektrische Heizquellen genutzt werden konnten. Die hohen Stromstärken großer Dynamomaschinen revolutionierten aber auch die chemische Industrie: Erstmals ließen sich elektrolytische Verfahren großtechnisch einsetzen, man denke nur an die Chloralkali-Elektrolyse, die elektrolytische Erzeugung von Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium, die elektrolytische Raffinierung von Kupfer und die Erzeugung von „Elektrostahl“!

Bis etwa 1870 dienten in chemischen Instituten Nassbatteriesätze als Spannungs- und Stromquellen, die ständig gewartet werden mussten. Da man im Anfangsunterricht mit einfachen Mitteln zahlreiche Versuche zur „chemischen Stromerzeugung“ durchführen kann, die zudem von Schülern selbständig interpretiert werden können, wird die Konstruktion von „elektrischen Ketten“, Batterien und Akkumulatoren in einem gesonderten Anhang (A12.1) behandelt.

12.1 Elektrolyse und Ionenlehre

Ein U-Rohr wird mit einer ZnJ_2 -Lösung gefüllt (im Unterricht verwendet man $\text{KJ} + \text{ZnSO}_4$), mit zwei Kohleelektroden versehen und an eine Stromquelle angeschlossen. Sobald die angelegte Spannung bei etwa 2 Volt liegt, fließt ein Strom, und schon bald beobachtet man am negativen Kohlestab (Kathode) die Bildung eines „Zinkbartes“, am positiven Kohlestab (Anode) wird elementares Jod abgeschieden.

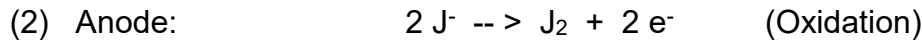
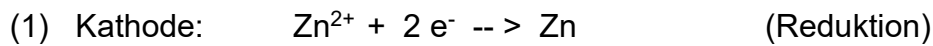
Hypothese 1: ZnJ_2 -Moleküle werden durch die angelegte Spannung zerlegt.

Wäre diese Hypothese richtig, müsste im gesamten U-Rohr elementares Zink und elementares Jod zu beobachten sein.

Hypothese 2: ZnJ_2 -Moleküle werden nur an den Oberflächen der Elektroden zerlegt.

Wäre diese Hypothese richtig, müsste an beiden Elektroden elementares Zink und elementares Jod gleichzeitig zu beobachten sein.

Folgerung: Die Lösung enthält Zn^{2+} -Kationen und J^- -Anionen, die sich im elektrischen Feld unabhängig voneinander bewegen. An den Elektroden werden diese Ionen dann entladen:



Da an der Kathode ein Überschuss an J^- -Ionen entsteht, wandern diese in Richtung Anode und gleichen dort den entstehenden J^- -Mangel aus; gleichzeitig wandern Zn^{2+} -Ionen in Richtung Kathode. Eine „Elektrolyse“ ist also eine durch Anlegen einer Spannung erzwungene Redoxreaktion. Im Stromkreis treten drei Arten von Ladungsträgern auf: Elektronen, Kationen und Anionen.

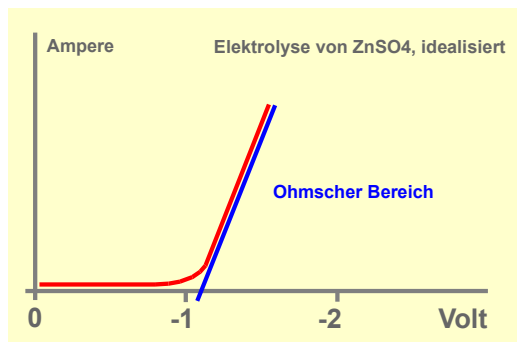
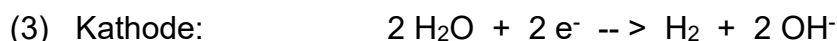


Abb. 12.10 Zersetzungsspannung

Sehr nützlich ist im Anfangsunterricht der heute obsoletere Begriff „Zersetzungsspannung“, der im Jahre 1891 von dem Deutschen MAX LE BLANC (1865 – 1943) eingeführt wurde. Nachdem WALTER NERNST (1864 – 1941) Ende des 19. Jahrhunderts die später nach ihm benannte Gleichung für Elektrodenvorgänge hergeleitet hatte, wurde die nicht exakt definierbare „Zersetzungsspannung“ durch das „Normalpotential“ ersetzt, später durch das „Standardpotential“.

Abbildung 12.10 gibt den Stromfluss der Elektrolyse von Zinksulfat stark idealisiert wieder. Es muss, je nach Konzentration, eine Mindestspannung von etwa 1 – 2 Volt angelegt werden, um einen Stromfluss bzw. eine Reaktion zu erzwingen. Brauchbare Ergebnisse werden allerdings nur mit einer Quecksilberelektrode (besser: Quecksilbertropfelektrode) erzielt, da bei dieser die Oberfläche nicht durch das abgeschiedene Zink verändert wird (Amalgambildung).

Es leuchtet unmittelbar ein, dass die negative Zersetzungsspannung mit zunehmender Unedelmheit des abzuscheidenden Metalles zunimmt. Ist der erforderliche Wert zu negativ, wird Wasser zersetzt:



Daraus folgt, dass Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Aluminium nicht aus wässriger Lösung kathodisch abgeschieden werden können. Statt dessen entsteht elementarer

Wasserstoff. Eine gelegentlich zu lesende Erklärung, es werde zunächst z.B. Natrium abgeschieden, das dann sofort mit Wasser weiterreagiert, ist falsch!

Da reines Wasser ein Isolator ist, gelingt die Wasserelektrolyse nur in Gegenwart eines „Leitsalzes“. Verwendet man z.B. Kaliumnitrat, wandern K^+ -Ionen in Richtung Kathode und gleichzeitig NO_3^- -Ionen in Richtung Anode. Im Kathodenraum entsteht KOH, im Anodenraum HNO_3 .

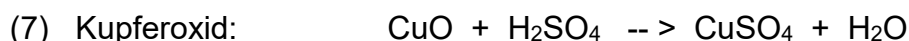
Man kann diese Vorgänge sehr schön mit einem dreischenkigen U-Rohr, gefüllt mit einer KNO_3 -Lösung, vorführen: Den Kathodenraum versetzt man zusätzlich mit Phenolphthalein und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, den Anodenraum mit Methylrot und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge, zur Lösung des Mittelraumes gibt man zusätzlich etwas Zitronensäure und Methylorange, dann versetzt man vorsichtig solange mit einer verdünnten Ammoniaklösung, bis der Indikator gerade orangefarben ist. Während des Stromflusses schlagen die Indikatoren in den äußeren Schenkeln um, der Indikator des Mittelraumes bleibt erwartungsgemäß unverändert.

Im Jahre 1799 erfand der Italiener ALESSANDRO VOLTA (1745 – 1827) die später nach ihm benannte erste Batterie. Zeitgleich erstellte der Deutsche JOHANN WILHELM RITTER (1776 – 1810) durch Zusammenschalten unterschiedlicher Metalle die erste „Spannungsreihe der Metalle“ und wäre fast zum Erfinder einer Batterie geworden, aber seine Entdeckungen gerieten in Vergessenheit.

Schon 1800 beobachteten die Engländer WILLIAM NICHOLSON (1753 – 1815) und ANTHONY CARLISLE (1768 – 1840) eher zufällig die elektrolytische Zersetzung von Wasser und bestimmten auch das Volumenverhältnis der entstehenden Gase (H_2 / O_2 wie 2 / 1). RITTER bestätigte dieses Ergebnis und wies die Gase analytisch nach.

Der Schotte WILLIAM CRUICKSHANK (gestorben 1811/11) stellte schon 1800 eine verbesserte Version der VOLTASCHEN Säule vor: Die „Trogbatterie“, die als erste Batterie überhaupt in größeren Stückzahlen gefertigt wurde. In dieser Zeit elektrolysierte er ebenfalls Wasser.

Der Engländer HUMPHRY DAVY (1778 – 1829) beschäftigte sich wenige Jahre später mit elektrolytischen Vorgängen. Im Jahre 1807 gelang es ihm elementares Kalium durch Schmelzflusselektrolyse freizusetzen, im Jahre 1808 folgten die Metalle Natrium, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium. Diese Ergebnisse stießen in der Fachwelt auf großes Interesse, denn man hatte schon länger vermutet, dass „kaustische Alkalien“ und „Erden“ in Wahrheit sehr stabile Oxide sind, denn gegenüber Säuren verhalten sich diese Stoffe wie „normale“ Oxide:



Auf DAVY geht auch die Durchführung von Elektrolysen in einem U-Rohr zurück, so dass die Veränderungen der Lösungen im „Kathodenraum“ und „Anodenraum“ untersucht werden konnten. Entsprechende Beobachtungen führten bald zur Vorstellung, dass in Salzlösungen unabhängig voneinander wandernde elektrisch geladene Atome vorhanden sein müssen.

Der Engländer MICHAEL FARADAY (1791 – 1867) beschäftigte sich ab dem Jahre 1832 mit Elektrolysevorgängen. Um seine Versuche und Deutungen angemessen darstellen zu können, benötigte er entsprechende Fachausdrücke. Da FARADAY keine höhere Schule besucht hatte – er war gelernter Buchbinder –, bat er den befreundeten Philosophen WILLIAM WHEWELL (1794 – 1866), entsprechende Kunstwörter zu schaffen. So gehen die Begriffe „Elektrolyt“, „Elektrolyse“, „Kathode“, „Anode“, „Ion“, „Kation“ und „Anion“ auf WHEWELL zurück, die dann zwischen 1832 und 1834 von FARADAY in die Fachwelt eingeführt wurden.

FARADAYS wichtigste Erkenntnis auf dem Gebiet der Elektrochemie sind die später nach ihm benannten Gesetze.

1. FARADAYSCHES Gesetz

Die Masse, die an einer Elektrode während der Elektrolyse abgeschieden wird, ist proportional zur elektrischen Ladung, die durch den Elektrolyten geschickt wird.

2. FARADAYSCHES Gesetz

Die durch eine bestimmte Ladungsmenge abgeschiedene Masse eines Elementes ist proportional zum Atomgewicht des abgeschiedenen Elementes und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit.

Mathematisch formuliert:

$$(8) \quad m = \frac{q \cdot \text{ATG}}{Z \cdot F}$$

m: Masse, gemessen in Gramm

q: Ladung, gemessen in C bzw. A.sec

ATG: Grammatom, gemessen in Gramm

Z: Wertigkeit

F: Proportionalitätsfaktor, gemessen in C bzw. A.sec.

Der Zahlenwert von F beträgt 96.485 C, die Konstante wurde später zu Ehren FARADAYS als FARADAY-Konstante bezeichnet.

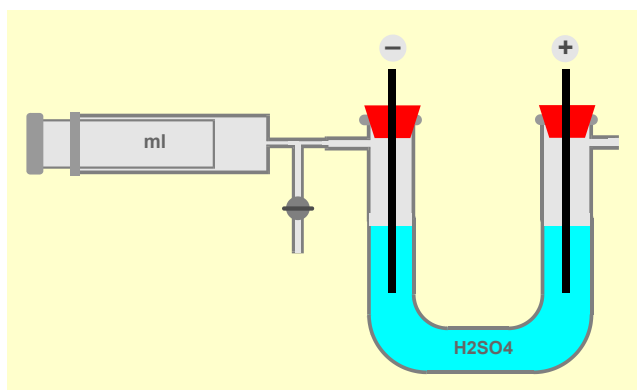


Abb. 12.11 Bestimmung von F

Die FARADAY-Konstante hat übrigens eine ganz anschauliche Bedeutung: 96.485 C scheiden bei Elektrolyse ein Val eines Elementes ab.

Im Anfangsunterricht bestimmt man die Konstante am einfachsten durch Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure (Abb. 12.11), wobei man gleichzeitig den Strom und die Zeit misst.

Zunächst elektrolysiert man bei geöffnetem Hahn und wartet, bis sich ein konstanter Strom von ca. 500 mA eingestellt hat, dann schließt man den Hahn und startet die Stoppuhr. Die hier gezeigte einfache Apparatur ist „selbststabilisierend“:

Sinkt im linken Schenkel das Flüssigkeitsniveau, nimmt der Widerstand zwar zu, aber im rechten Schenkel nimmt er zugleich um denselben Betrag ab. Natürlich muss man während des Versuches den Stempel des Kolbenprobers per Hand langsam herausziehen. Nach Abschalten des Stromes stellt man in beiden Schenkeln dasselbe Flüssigkeitsniveau ein und liest das Volumen des gebildeten Wasserstoffes ab.

Beispiel:

Es werden 40 ml Wasserstoff bei 0,5 A in 650 Sekunden freigesetzt.

$$0,5 \text{ A} \cdot 640 \text{ sec} \sim 0,04 \text{ ltr}$$

$$x \text{ A} \cdot \text{sec} \sim 12 \text{ ltr} \text{ (1g Wasserstoff !)}$$

$$x = (0,5 \cdot 640 \cdot 12) / 0,04 = 96.000$$

Gewöhnlich liegen die Werte dicht bei 96.500 C = 96.500 A.sec .

Ist der Zahlenwert der FARADAY-Konstanten bekannt, lässt sich auch für edle Metalle das Val bestimmen. Diese Metalle lösen sich zwar in Salpetersäure oder Königswasser, die freigesetzten Gase (NO und/oder NO₂) lassen jedoch eine Bestimmung des Vals nicht zu. Durch Elektrolyse lässt sich nun das Val bestimmen.

Beispiel:

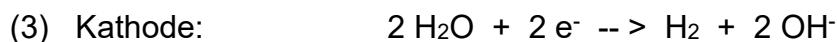
In 20 Minuten werden an einer Platinnetzelektrode 395 mg Kupfer abgeschieden. Auswertung:

$$20.60 \text{ C} \sim 0,395 \text{ g} \qquad 96500 \text{ C} \sim x \text{ g}$$

$$x = \frac{0,395 \cdot 96500}{20 \cdot 60} \quad x = 31,75$$

1 Val Kupfer besitzt die Masse 31,75 Gramm, das Äquivalentgewicht ist 31,75; das Atomgewicht wird auf 60 geschätzt, das exakte Atomgewicht ist folglich $2 \cdot 31,75 = 63,5$ und die Wertigkeit ist 2.

Gehen wir noch einmal zur Elektrolyse einer wässrigen KNO₃-Lösung zurück:



Im Kathodenraum entsteht ein negativer Ladungsüberschuss, im Anodenraum ein positiver Ladungsüberschuss. Diese Ungleichgewichte werden durch die wandernden K⁺-Ionen und NO₃⁻-Ionen abgebaut. Es sind nun zwei Grenzfälle denkbar:

Grenzfall 1: Es wandern ausschließlich die Kaliumionen. In diesem Fall wandern die Kaliumionen vom Anodenraum in den Kathodenraum. Im Anodenraum reichert sich HNO₃ an, im Kathodenraum KOH.

Grenzfall 2: Es wandern ausschließlich Nitrationen. In diesem Fall wandern die Nitrationen vom Kathodenraum in den Anodenraum. Im Kathodenraum reichert sich KOH an, im Anodenraum HNO₃.

Die obigen Überlegungen zeigen, dass beide Grenzfälle zu demselben Ergebnis führen. Tatsächlich wandern beide Ionenarten gleichzeitig, aber wieviel Prozent des Gesamtstromes entfällt auf die Kaliumionen und wieviel auf die Nitrationen?

Die Antwort fand der Deutsche WILHELM HITTORF (1824 – 1914). Ihm gelang es, allen Ionen „Überföhrungszahlen“ zuzuordnen, die später seinen Namen trugen. Die entsprechenden Untersuchungen führte er zwischen 1853 und 1859 durch.

Auch der Deutsche FRIEDRICH KOHLRAUSCH (1840 – 1910) befasste sich mit den elektrischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen. Im Vordergrund seiner Untersuchungen stand die theoretische Berechnung der Leitfähigkeiten derartiger Lösungen. Im Jahre 1875 konnte er eine umfassende Theorie vorlegen.

Mit den beiden zuletzt genannten Wissenschaftlern kam die Ionenlehre insofern zu einem vorläufigen Abschluss, als nun die Existenz frei beweglicher Ionen zweifelsfrei bewiesen war. Trotzdem waren nach wie vor viele Chemiker nicht von der Existenz freier Ionen überzeugt. Aus heutiger Sicht ist dies schwer nachvollziehbar, aber man muss bedenken, dass hier erstmalig physikalisch-mathematische Überlegungen zur Klärung chemischer Prozesse herangezogen wurden. Den Chemikern der damaligen Zeit waren derartige Argumentationen jedoch fremd, insbesondere erkannten nur wenige das Zwingende derartiger mathematisch gestützter Folgerungen – sie hielten entsprechende Berechnungen eher für intellektuell anspruchsvolle „Rechentricks“. Zudem waren für die allermeisten damaligen Chemiker z.B. K⁺-Ionen nichts anderes als Kaliumatome, die eben zusätzlich eine positive Ladung trugen und sich daher genauso wie Kaliumatome verhalten sollten – und dass Kaliumatome momentan mit Wasser reagieren, war bekannt. Erst langsam begriffen die damaligen Chemiker, dass z.B. K⁺-Ionen gewissermaßen „Atome eines völlig anderen Elementes“ sind (nämlich quasi-Argonatome) und sich dementsprechend völlig anders verhalten.

Den Durchbruch brachten dann die Forschungsergebnisse der folgenden drei Wissenschaftler, die zugleich als „Väter der physikalischen Chemie“ gelten.

Der Niederländer JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852 – 1911) erkannte, dass auch für gelöste Moleküle oder Ionen das Gesetz von AVOGADRO gilt, ferner die All-gemeine Gasgleichung. Der „Gasdruck“ wird nun durch den „osmotischen Druck“ ersetzt:

$$(9) \quad p_{os} = c \cdot R \cdot T$$

Diese Erkenntnis war die Voraussetzung für die Arbeiten des Deutschen WILHELM OSTWALD (1853 – 1932), der sich mit der Dissoziation schwacher Säuren beschäftigte. Diese Untersuchungen bestätigten zudem die Ergebnisse des Schweden SVANTE ARRHENIUS (1859 – 1927), der sich mit der (scheinbar) unvollständigen Dissoziation von Salzen beschäftigt hatte.

ARRHENIUS prägte den Begriff „Aktivitätskoeffizient“ (f). Die Ionenaktivität a errechnet sich gemäß der Gleichung

$$(10) \quad a = f \cdot C$$

Hierbei ist C die Konzentration, die sich aus der Einwaage ergibt. Nach ARHENIUS gilt für starke Verdünnung $f = 1$, mit steigender Konzentration nimmt der Wert von f ab. Letzte Klarheit brachte hier erst die Theorie des Niederländers DEBYE (1884 – 1966), die dieser zusammen mit dem Deutschen ERICH HÜCKEL (1896 – 1980) und dem Norweger LARS ONSAGER (1903 – 1976) entwickelt hatte und im Jahre 1932 vorstellte (s.u.).

DEBYE erkannte, dass Salze stets vollständig dissoziieren, wobei allerdings die Ionenbeweglichkeit durch gegenseitige Anziehung eingeschränkt ist. Nur bei „unendlicher Verdünnung“ gilt für Ionen in Lösungen die Allgemeine Gasgleichung. Es gelang DEBYE dann, die schon von ARRHENIUS eingeführten „Aktivitätskoeffizienten“ theoretisch zu berechnen. Hinsichtlich der komplizierten Formel sei auf die einschlägige Spezialliteratur verwiesen. An dieser Stelle genügt es zu wissen, dass in die Formel für die Berechnung des „Aktivitätskoeffizienten f “ die „Ionenstärke J “ eingeht:

$$(11) \quad 2 \cdot J = C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + C_3 \cdot Z_3^2 + C_4 \cdot Z_4^2 + \dots$$

Hierbei sind die Koeffizienten C_i die jeweiligen Ionenkonzentrationen, wie sie sich aus Einwaage und Volumen ergeben, Z_i steht für die jeweilige Ladung.

Damit wird erklärlich, weshalb Fremdionen Elektrodenpotentiale beeinflussen, auch wenn sie an dem jeweiligen elektrochemischen Gleichgewicht gar nicht teilnehmen. Hier ein Beispiel:

Versetzt man eine Cu/Cu²⁺-Halbzelle zusätzlich z.B. mit Kaliumnitrat, besser mit Magnesiumsulfat ($Z = 2$) oder Aluminiumchlorid ($Z = 3$), so wird die Kupferelektrode negativer, obwohl die zugesetzten Ionen nicht am Gleichgewicht



beteiligt sind. Da sie jedoch die Beweglichkeit der Kupferionen einschränken, nimmt deren „effektive Konzentration“, also deren „Aktivität“, ab. Rechnerisch wird dies durch die oben angegebene Formel für J verständlich, denn in den Zahlenwert von J gehen alle (!) Ionenkonzentrationen ein.

12.2 Die NERNSTSCHE Gleichung

Während sich Chemiker und Physiker zunächst mit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen beschäftigten, wandte sich der deutsche Physiker WALTER NERNST (1864 – 1941) der Untersuchung der Potentiale zwischen Elektroden und Lösungen zu. Im Jahre 1889 veröffentlichte er die entsprechenden Gleichungen, die später seinen Namen trugen. Wegen der Bedeutung dieser „NERNSTSCHE Gleichungen“ seien die Herleitungen kurz skizziert. Sie gelten allerdings nur für (praktisch) stromlose Messungen!

NERNST ordnet jedem Metall einen „Ionisationsdruck p_{ion} “ zu. Taucht man nun eine Metallelektrode in die Lösung ihres eigenen Salzes, gehen n Mole des Metalles in Form von Ionen zusätzlich in Lösung und bauen eine elektrische Doppelschicht auf,

die ein weiteres Austreten von Ionen verhindert – n hat daher einen extrem kleinen Wert. Da die Elektronen in der Elektrode verbleiben, lädt sich diese gegenüber der Lösung negativ auf.

Andererseits besitzen die in der Lösung befindlichen Metallionen den „osmotischen Druck p_{os} “. Die beim Austreten der Ionen freigesetzte „Dilatationsarbeit A_{dil} “ ist dann:

$$(12) \quad A_{dil} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln (p_{os} / p_{ion})$$

Andererseits wird beim Aufbau der elektrischen Doppelschicht die „elektrische Arbeit A_E “ geleistet:

$$(13) \quad A_E = n \cdot Z \cdot F \cdot U$$

R allgemeine Gaskonstante 8,314 [Joule · K⁻¹ · Mol⁻¹]

T Temperatur in Kelvin

Z Ladungszahl der Ionen

F FARADAY-Konstante 96.485 [C]

U Spannung zwischen Elektrode und Lösung in V

$$\ln(x) = 2,30 \cdot \log(x)$$

Setzt man A_{dil} und A_E gleich, fällt das unbekannte n heraus, und man erhält die „Urform“ der NERNSTSCHEN Gleichung für eine Metallelektrode, die in die Lösung ihres eigenen Salzes taucht:

$$(14) \quad U = \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{os}}{p_{ion}}$$

Den rechten Term kann man in zwei Summanden aufspalten:

$$(15) \quad U = \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_o}{p_{ion}} + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{os}}{p_o} \quad p_o = 1 \text{ atm}$$

Während der Zahlenwert des rechten Summanden berechnet werden kann (p_{os} ergibt sich aus der Ionenkonzentration gemäß (10)), ist dies für den linken Summanden nicht möglich, da p_{ion} nicht messbar ist. Da aber p_{ion} für jedes Metall einen konstanten Wert besitzt – p_{ion} ist eine Art Materialkonstante – ist der linke Summand konstant. Die Gleichung nimmt dann die folgende Form an:

$$(16) \quad U = U_0 + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{os}}{p_o} \quad p_o = 1 \text{ atm}$$

Setzt man die Zahlenwerte der Naturkonstanten ein, rechnet auf den Zehnerlogarithmus um und ersetzt p_{os} durch die Konzentration c , erhält man:

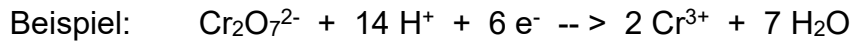
$$(17) \quad U = U_0 + \frac{59}{Z} \cdot \log \frac{c}{c_0} \text{ [mV]} \quad c_0 = 1 \text{ Mol/ltr}$$

Man beachte, dass sowohl c als auch c_0 dimensionsbehaftet sind, wobei sich die Dimensionen herauskürzen, so dass das Argument des Logarithmusses dimensionslos

ist! Gewöhnlich lässt man c_0 fort, c ist dann die (dimensionslose) Maßzahl der Konzentration.

Die Herleitung der Gleichung für Redox-Halbzellen erfolgt ganz analog. Hier ordnet man der Inertelektrode den „Elektronendruck p_{el} “ zu, der Lösung den „Elektronendruck $p_{lös}$ “. Letzteren erhält man durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Redox-Vorgang. Die NERNSTSCHE Gleichung lautet dann:

$$(18) \quad U = U_0 + \frac{59}{Z} \cdot \log \frac{\Pi_{ox}}{\Pi_{red}} \quad [\text{mV}]$$

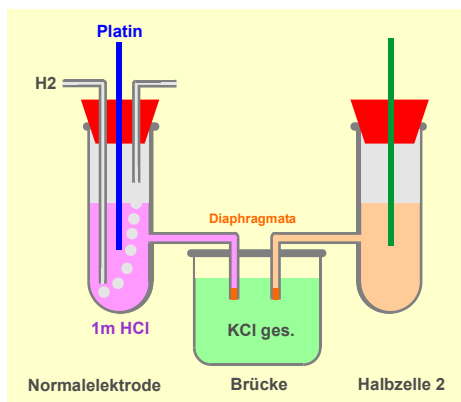


$$(19) \quad U = U_0 + \frac{59}{6} \cdot \log \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot C_{\text{H}}^{14}}{C_{\text{Cr}}^2} \quad [\text{mV}]$$

Hier steht Z für die Zahl der ausgetauschten Elektronen, Π_{ox} ist das Ionenprodukt des oxidierenden Systems, Π_{red} das Ionenprodukt des reduzierenden Systems.

Nun sind die hier hergeleiteten Gleichungen zunächst unbrauchbar, da die U_0 -Werte weder berechnet noch gemessen werden können. Da man jedoch stets zwei (!) Halbzellen zusammenschalten muss und man zudem die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden misst und nicht zwischen Elektrode und Lösung, ergibt sich für Metallelektroden die folgende Gesamtgleichung:

$$(20) \quad U_1 - U_2 = U_{01} - U_{02} + \frac{59}{Z_1} \cdot \log \frac{c_1}{c_0} - \frac{59}{Z_2} \cdot \log \frac{c_2}{c_0} \quad [\text{mV}] \quad c_0 = 1 \text{ Mol/ltr}$$



Da die U_0 -Werte stets in Form von Differenzen auftreten, ist es erlaubt, einen speziellen U_0 -Wert willkürlich festzulegen und dann alle anderen U_0 -Werte gegen diesen Vergleichswert zu messen. NERNST schlug als Bezugselektrode die „Normalwasserstoffelektrode“ vor (s.u.), deren U -Wert zu 0 mV festgelegt wird. Die so erhaltenen Werte werden mit „ E_0 “ abgekürzt, man nennt sie (relative) „Normalpotentiale“. Die NERNSTSCHEN Gleichungen lauten dann:

Abb. 12.12 Normalelektrode

$$(21) \quad E = E_0 + \frac{59}{Z} \cdot \log \frac{c}{c_0} \quad [\text{mV}] \quad c_0 = 1 \text{ Mol/ltr}$$

und

$$(22) \quad E = E_0 + \frac{59}{Z} \cdot \log \frac{\Pi_{ox}}{\Pi_{red}} \quad [\text{mV}]$$

Abbildung 12.12 zeigt die Konstruktion einer Normalelektrode: Eine Platinelektrode taucht in eine 1-molare Salzsäure, die mit elementarem Wasserstoff gesättigt ist, da dieser ständig durch die Lösung perlt.

Redoxvorgang: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$$(23) \quad E = E_0 + 29,5 \cdot \log \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{H}_2}} = 0 \text{ mV}$$

Schaltet man die Normalelektrode mit einer zweiten Halbzelle zusammen, geschieht dies über ein Gefäß, das mit einer gesättigten KCl-Lösung gefüllt ist. Diese unterdrückt unerwünschte Diffusionspotentiale an den Diaphragmata.

Vom Nachbau einer Normalelektrode sei allerdings abgeraten, denn an einem blanken Platinblech stellt sich kein stabiles Potential ein, da die obige Redoxreaktion „kinetisch gehemmt“ ist. Damit man mit einer derartigen Elektrode arbeiten kann, taucht man das Platinblech zunächst in eine konzentrierte Platinchloridlösung und scheidet an der Oberfläche des Bleches kathodisch Platin ab, das die Oberfläche in Form eines schwarzen Belages überzieht („Platinmohr“). Dieser Belag aus feinst verteiltem Platin wirkt als Katalysator, so dass sich das Redox-Gleichgewicht nun rasch und stabil einstellt.

Gewöhnlich verwendet man „Normalelektroden“ nur für sehr spezielle Eichzwecke, denn der Belag aus Platinmohr ist wenig stabil und muss immer wieder erneuert werden. Außerdem sind derartige Elektroden gegenüber Sauerstoff äußerst empfindlich. (Siehe auch Anhang A12.2: „Bezugselektroden“)

Nachdem DEBYE seine Theorie der Ionenaktivitäten dargelegt hatte, ersetzte man die „Normalwasserstoffelektrode“ durch die „Standardwasserstoffelektrode“. Diese enthält eine etwa 1,2 molare Salzsäurefüllung, so dass die Aktivität der H^+ -Ionen gerade 1,0 Mol/ltr beträgt. Diese Elektrode ist gegenüber der Normalelektrode etwas positiver. Die gegen „Standardwasserstoffelektroden“ gemessenen E_0 -Werte bezeichnet man als (relative) „Standardpotentiale“. Sie werden heute ausschließlich verwendet.

Die Bedeutung der NERNSTSCHEN Gleichungen beschränkt sich jedoch keineswegs auf die Berechnung von Halbzellenpotentialen. Aus den E_0 -Werten lassen sich die „freien Enthalpien“ von Redoxreaktionen berechnen. Kennt man zudem die „Wärmetönung“ (= Enthalpie) der Reaktion, ist auch die Änderung der Entropie über die „Gleichung von HELMHOLTZ und GIBBS“ berechenbar. Außerdem liefert die „Freie Enthalpie“ direkt die Gleichgewichtskonstante des betreffenden Redox-Gleichgewichtes. Diese Beispiele zeigen die fundamentale Bedeutung der NERNSTSCHEN Gleichungen.

Anhang A12.3 beschäftigt sich mit Titrationsmethoden, die im Unterricht die hier dargelegten Zusammenhänge illustrieren.

ERGÄNZENDE ANHÄNGE:

A 12.1 BATTERIEN UND AKKUMULATOREN S. 175

A 12.2 BEZUGS- UND MESSELEKTRODEN S. 183

13 SÄUREN UND BASEN

13.1 Historisches

Im Altertum kannte man als einzige Säure eine etwa 5%-ige Essigsäure, lateinisch „acetum“, aber es waren sicherlich auch weitere sauer schmeckende Pflanzensäfte bekannt.

Im Mittelalter kamen dann konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure hinzu, möglicherweise auch schon Salzsäure:

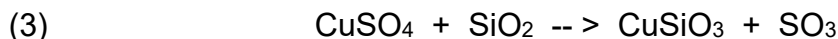
Schon GEBER (DSCHABIR IBN HAYYAN), der im 8. Jahrhundert lebte, beschreibt die Darstellung von Salpetersäure. Salpeter (KNO_3), Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und Alaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) werden gemischt und hoch erhitzt. Das entweichende braune Gas wird in Wasser eingeleitet, wobei letztlich Salpetersäure entsteht.



Allerdings nimmt man an, dass viele Schriften, die den Namen „GEBER“ tragen, später untergeschoben wurden („Pseudo-GEBER“).

ALBERTUS MAGNUS (~1200 – 1280) beschreibt das „Vitriolöl“ (konzentrierte Schwefelsäure) und er kannte auch das „Scheidewasser“ (Salpetersäure), mit dem man Silber und unedle Metalle von Gold „scheiden“ kann. Auch „Königswasser“ war damals schon bekannt, eine Lösung von Kochsalz oder Salmiak (NH_4Cl) in Salpetersäure, das den „König der Metalle“, nämlich Gold, zu lösen imstande war. Allerdings ist auch hier damit zu rechnen, dass diese Schriften später untergeschoben wurden.

Entscheidend war das Verfahren, Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oder Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bei hoher Temperatur in die entsprechenden Oxide und SO_3 zu zerlegen, wobei die Anwesenheit von SiO_2 hilfreich war:



Im Falle von Eisenvitriol ging dieses bei Zutritt von Sauerstoff zunächst in Eisen-III-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) über, das dann SO_3 abgab.

Bekannt war seit dem ausgehenden Mittelalter die „Nordhäuser Schwefelsäure“, eine Lösung von SO_3 in konzentrierter Schwefelsäure („rauchende Schwefelsäure“). Ausgangsprodukt war Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

JOHANN RUDOLPH GLAUBER (1604 – 1670) stellte Salpetersäure und Salzsäure durch Umsetzung von Kalisalpeter (KNO_3) bzw. Kochsalz (NaCl) mit konzentrierter Schwefelsäure her.

Der Begriff „Base“ war damals völlig unbekannt. Unter einer „Lauge“ verstand man, sofern dieser Begriff überhaupt verwendet wurde, eine Lösung, die den sauren Charakter einer Säure „neutralisierte“.

ROBERT BOYLE (1626 – 1691) schreibt man die Entdeckung des ersten „Indikators“ zu. Er soll beobachtet haben, dass sich blau gefärbtes Papier, wie man es zum Einwickeln von Zuckerhüten verwendete, bei Anwesenheit von Säuren verfärbte. Tatsächlich zeigen viele gefärbte Pflanzensäfte diese Eigenschaft (man denke nur an Rotkohlsaft!), desgleichen die Extrakte vieler roter Blüten. Danach diente lange Zeit „Lackmus-Extrakt“ als Indikator. Damit war man immerhin im Besitz eines „objektiven Tests“ auf saure Eigenschaften.

13.2 Von LAVOISIER bis BERZELIUS

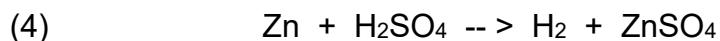
LAVOISIER erkannte, dass die wässrigen Lösungen (fast) aller Nichmetalloxide saure Eigenschaften besitzen. Er ging folglich davon aus, dass Sauerstoff das „säurebildende Prinzip“ sei, weshalb er diesem Element den Namen „oxygène“ gab (lat. „oxygenium“). Die deutsche Bezeichnung „Sauerstoff“ ist die direkte Übersetzung dieses Namens.

BERZELIUS übernahm diese Annahme und erweiterte sie zu einer Theorie der Salzbildung, denn er wusste, dass sich bei Elektrolysen das Metall an der (negativen) Kathode abscheidet und dass zudem bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalisalzen der Kathodenraum alkalisch reagiert, der Anodenraum dagegen sauer.

Für uns besteht eine Säure aus „Säurewasserstoff“ und „Säurerest“; daher schreiben wir die Formel von Schwefelsäure folgendermaßen: H_2SO_4 .

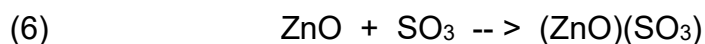
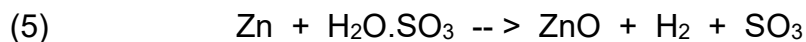
Für BERZELIUS war die eigentliche Schwefelsäure SO_3 . Die „flüssige“ Schwefelsäure war für BERZELIUS $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, modern ausgedrückt also das Hydrat der „Schwefelsäure“ SO_3 .

Nun lässt sich die BERZELIUSSCHE Säuretheorie scheinbar leicht widerlegen:



Diese Reaktion scheint zu beweisen, dass der chemisch gebundene Wasserstoff das „saure Prinzip“ darstellt.

Aber dieses Argument ist nicht zwingend, denn nach BERZELIUS erfolgt die Salzbildung in zwei Schritten:



Für uns besteht ein Salz aus einem chemisch gebundenem Metall und einem Säurerest (4), nach BERZELIUS besteht ein Salz aus einer „Base“ (hier: ZnO) und einer Säure (hier: SO_3). Die Wasserstoffentwicklung ist nach BERZELIUS ein Nebeneffekt: Treibende Kraft der Gesamtreaktion ist die Tendenz zur Salzbildung, und da dies die Bildung der „Base“ voraussetzt, reagiert Zink zunächst mit dem „Hydratwasser“, wobei eben Wasserstoff freigesetzt wird.

Der tiefere Grund für diese Theorie war, dass man zu BERZELIUS' Zeiten außer der Schwerkraft nur die elektrische Anziehungskraft kannte, wobei BERZELIUS der „Base“

elektropositive Eigenschaften zuschrieb (Wanderung zur Kathode!) und der „Säure“ elektronegative Eigenschaften (Wanderung zur Anode!).

Zudem gab es sogar zwei Reaktionen, welche die BERZELIUSSCHE Theorie zu be-
weisen schienen:



Durch quantitative Analysen war die BERZELIUSSCHE Theorie nicht zu widerlegen!

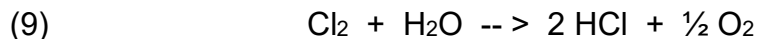
Angemerkt sei, dass der Begriff „Base“ sehr viel älter ist, er wurde schon von G.E.STAHL (1659 – 1734), von R.BOYLE (1626 – 1692) und von G.F.ROUELLE (1703 – 1770) verwendet. Diese frühen Chemiker verstanden unter einer „Base“ einen nichtflüchtigen Stoff, mit dem man flüchtige Säuren „fixieren“ konnte, indem Salze gebildet wurden. Elektrische Eigenschaften wurden den „Basen“ und „Säuren“ natürlich damals noch nicht zugeschrieben.

13.3 Der LIEBIGSCHE Säurebegriff

Im Jahre 1774 entdeckte der deutsche Chemiker CARL WILHELM SCHEELE (1742 – 1786) das Element Chlor, indem er Salzsäure auf Braunstein (MnO_2) tropfte. SCHEELE erkannte jedoch nicht die Elementnatur des Chlors, er hielt Chlor für ein Oxidationsprodukt der Salzsäure, wobei man damals annahm, Salzsäure sei eine Sauerstoffverbindung des hypothetischen Elementes „Murium“, daher auch die heute längst veraltete Bezeichnung „acide muriatique“.

Aus heutiger Sicht erscheint die Annahme, Chlorwasserstoff enthalte ein noch unbekanntes Element, recht willkürlich, man darf aber nicht vergessen, dass man im Sauerstoff das „saure Prinzip“ sah und dass man andererseits zahlreiche Stoffe kannte, die man aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften zurecht für Oxide hielt, obwohl es nicht gelang, diese zum Metall zu reduzieren, man denke nur an „Magnesiaerde“ (MgO).

CLAUDE LOUIS BERTHOLLET (1748 – 1822) glaubte sogar den Beweis für den Sauerstoffgehalt von Chlor erbracht zu haben, denn Chlorwasser reagiert bei Bestrahlung mit Sonnenlicht u.a. zu elementarem Sauerstoff, summarisch:



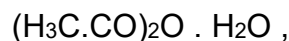
Erst HUMPHRY DAVY (1778 – 1829) erkannte die Elementnatur des Chlors. Er hatte Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure freisetzen können. Zugleich erkannte er 1815, dass der chemisch gebundene Wasserstoff das „saure Prinzip“ aller Säuren ist, eine Erkenntnis, die fast zeitgleich auch von PIERRE LOUIS DULONG (1785 – 1838) ausgesprochen wurde.

Diese Erkenntnis übernahm JUSTUS LIEBIG (1803 – 1873). Er veranlasste die Untersuchung mehrbasiger Säuren, und es stellte sich heraus, dass ganz allgemein die Zahl der „Salztypen“ mit der Zahl der Säurewasserstoffatome übereinstimmt. Drei Beispiele mögen dies erläutern:



Mit dem BERZELIUSschen Konzept war dies kaum zu erklären. Zudem standen auch die Salzbildungsreaktionen organischer Säuren im Widerspruch zur BERZELIUSschen Säuredefinition. Hier ein Beispiel:

Essigsäure besitzt die Formel $\text{H}_3\text{C}.\text{COOH}$, es fehlt das BERZELIUSsche „Hydratwasser“. Nach BERZELIUS müsste Essigsäure die folgende Formel besitzen:



wobei die Gruppe $(\text{H}_3\text{C}.\text{CO})_2\text{O}$ die eigentliche Säure darstellt. Diese Verbindung gibt es tatsächlich, es handelt sich um Essigsäureanhydrid, das in reiner Form jedoch keinerlei saure Eigenschaften besitzt.

Letzte Klarheit brachte dann die Analyse von Blausäure (HCN):

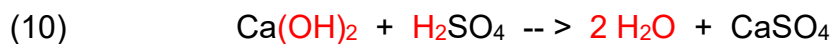
Chlor besitzt das Atomgewicht 35,5, es könnte sich bei Chlor also rein rechnerisch auch um ein Oxid des Muriums handeln, wobei Murium dann das Atomgewicht 19,5 besitzen müsste. Im Blausäuremolekül ist dagegen für ein noch unbekanntes Element kein Platz, die sauren Eigenschaften müssen folglich vom „Säurewasserstoff“ ausgehen.

All dies führte LIEBIG zu folgenden Definitionen:

Säuren bestehen aus „Säurewasserstoff und einem „Säurerest“.

Basen sind Stoffe, die mit Wasser zu löslichen Hydroxiden reagieren.

Die Salzbildung ist nach LIEBIG dann eine Neutralisation, wobei das Metall des Hydroxids mit dem Säurerest das entsprechende Salz liefert:



Nachdem sich die Ionenlehre durchgesetzt hatte, wurden die obigen Definitionen modifiziert:

Säuren sind Stoffe, die H^+ -Ionen abgeben.

Basen sind Stoffe, die mit Wasser zu OH^- -Ionen reagieren.

Inhaltlich entsprechen sie im Kern den LIEBIGschen Definitionen.

13.4 Die BRØNSTEDSCHE Säure-Base-Theorie

Der Däne JOHANNES NICOLAUS BRØNSTED (1879 – 1947) veröffentlichte im Jahre 1923 eine sehr viel allgemeinere Säure-Base-Theorie, zeitlich mit dem englischen Chemiker THOMAS MARTIN LOWRY (1874 – 1936), der unabhängig von BRØNSTED zu denselben Erkenntnissen gelangt war. Diese Theorie ist heute unter der Bezeichnung BRØNSTED- LOWRY-Theorie bekannt.

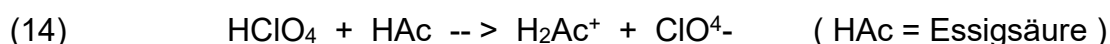
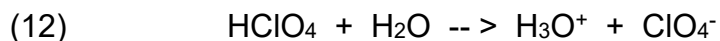
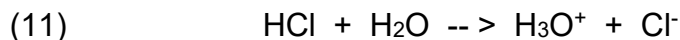
Hier die entscheidende Definition:

Säuren sind Protonendonatoren, Basen sind Protonenakzeptoren.

Neu sind zwei Aspekte:

1. Zwischen Ionen und neutralen Molekülen wird nicht unterschieden. Es gibt also Kationensäuren, Neutralsäuren und Anionensäuren. Dasselbe gilt für Basen.
2. Die Definition der Basen ist völlig neu. Sie ist nicht auf ein wässriges Milieu beschränkt.

Nun wusste man inzwischen, dass H^+ -Ionen nichts anderes als Protonen sind. Wegen der großen Ladungskonzentration auf deren Oberfläche und der damit verbundenen erheblichen elektrostatischen Anziehungskraft können im flüssigen Milieu Protonen nicht frei existieren, sie reagieren vielmehr mit dem Milieu. Diese Reaktionen bezeichnet man als „Protolysereaktionen“. Hier vier Beispiele:



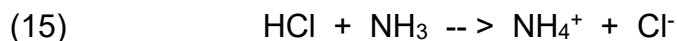
Die Reaktionen (11) und (12) verdeutlichen, weshalb sich eine wässrige HCl-Lösung in Bezug auf saure Eigenschaften nicht von einer wässrigen Perchlorsäure unterscheidet: In beiden Fällen liegt nach der Protolysereaktion ausschließlich „Hydroniumsäure“ vor. Die „stärkste aller Mineralsäuren“, nämlich Perchlorsäure, ist nun um nichts stärker als Salzsäure! Dies führt zu folgender Gesetzmäßigkeit:

Die stärkste in einem Lösungsmittel existenzfähige Säure ist das protonierte Lösungsmittel.

Lösungsmittel wirken folglich auf Säuren „abstumpfend“, es gilt:

Je basischer das Lösungsmittel, desto stärker die abstumpfende Wirkung auf Säuren.

Arbeitet man beispielsweise bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in wasserfreiem Ammoniak, so besteht nicht einmal mehr zwischen HCl und Essigsäure ein Unterschied, stärkste Säure ist nun das Ammoniumion NH_4^+ :



Liest man die Reaktionsgleichungen (11) bis (14) von rechts nach links, so erkennt man eine weitere Gesetzmäßigkeit:

Bei Protolysereaktionen gehen Säuren in ihre „korrespondierenden Basen“ über.

Ferner folgt sofort:

Je stärker die Säure, desto schwächer die korrespondierende Base und umgekehrt.

So kann man beispielsweise die sehr schwache Buttersäure nicht mit Lauge titrieren, wohl aber das Butyrat-Anion mit einer starken Säure.

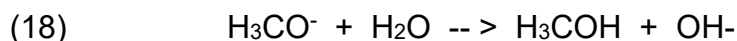
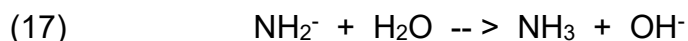
Die obigen Gesetzmäßigkeiten gelten natürlich auch für Basen:

Die stärkste in einem Lösungsmittel existenzfähige Base ist das deprotonierte Lösungsmittel.

Lösungsmittel wirken folglich auf Basen „abstumpfend“, es gilt:

Je saurer das Lösungsmittel, desto stärker die abstumpfende Wirkung auf Basen.

Hier zwei Beispiele:



Sowohl das extrem basische Amidanion (17) als auch das sehr stark basische Methanolatanion (18) liefern bei der Protolysereaktion mit Wasser als stärkste nun existenzfähige Base das OH⁻-Ion.

Es gehört heute zu einem „modernen“ Chemieunterricht, den Schülern die BRØNSTEDSCHEN Definitionen beizubringen. Leider werden die Folgerungen für nicht-wässrige Milieus gewöhnlich nicht gezogen, sodass Schüler den tieferen Sinn dieser Definitionen nicht erkennen können.

Abschließend ein sehr eindrucksvoller Versuch, bei dessen Auswertung man die abstumpfende Wirkung von Lösungsmitteln sehr schön demonstrieren kann. Benötigt wird eine Lösung von Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure. Da derartige Lösungen recht teuer sind, sei zunächst erläutert, wie man eine derartige Lösung leicht selbst herstellen kann:

Herstellung von Perchlorsäure/Eisessig

Ein hohes Becherglas wird mit ca. 20 ml 80%-iger Perchlorsäure gefüllt. Man versieht es mit einem Thermometer, setzt einen Magnetrührstab zu und stellt es in eine geräu-

mige Schale mit Eiswasser. Dann tropft man unter ständigem Rühren in kleinen Portionen Essigsäureanhydrid zu. Bei jeder Zugabe nimmt die Temperatur schlagartig zu. Man wartet, bis die Temperatur gefallen ist, dann erfolgt die nächste Zugabe. Sobald kein Temperatursprung mehr zu beobachten ist, unterbricht man die Zugabe; ein geringer Überschuß an Anhydrid ist günstig.

Hierbei ist das gesamte Anhydrid unter Verbrauch von Wasser in Essigsäure übergegangen, und es liegt jetzt eine wasserfreie Lösung von Perchlorsäure in Essigsäure vor, die man ggf. mit wasserfreier Essigsäure verdünnen kann. Die stärkste in diesem Milieu existenzfähige Säure ist die protonierte Essigsäure (14), und da Essigsäure praktisch keine basischen Eigenschaften besitzt, ist protonierte Essigsäure eine äußerst starke Säure.

Versuch

Eine wässrige Lösung von Kristallviolett wird mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Der Farbton verändert sich zwar leicht, es erfolgt jedoch kein Farbumschlag über grün nach gelb. Erst bei Zugabe größerer Mengen konzentrierter Salzsäure lässt sich der Farbumschlag erzwingen. Kristallviolett ist offenbar eine sehr schwache Base, die von H_3O^+ nur protoniert werden kann, wenn diese Ionen in großem Überschuß vorliegen.

Nun löst man Kristallviolett in wasserfreier Essigsäure und gibt dann etwas von der wasserfreien Perchlorsäure zu (s.o.). Schon nach wenigen Tropfen erfolgt der Farbumschlag, denn nun ist H_2Ac^+ die protonierende Säure. Zugleich ist protoniertes Kristallviolett ebenfalls eine recht starke Säure („je schwächer die Base, desto stärker die korrespondierende Säure“).

Gibt man schließlich einen Milliliter Wasser zu, schlägt die Farbe nach blauviolett um, denn nun ist die stärkste existenzfähige Säure das protonierte Wasser:



Angemerkt sei, dass man mit der hier beschriebenen Perchlorsäurelösung sehr schwache Basen gegen Kristallviolett einwandfrei titrieren kann. Sehr gute Ergebnisse liefert beispielsweise N,N-Dimethylanilin. Anilin und N-Methylanilin führen zu einem geringen Minderverbrauch des Titrators, möglicherweise, weil es zu einer geringfügigen Acetylierung des N-Atomes kommt.

13.5 Rückblick

Die Entwicklung der Säure-Theorie ist ein weiteres Beispiel dafür, wie schwierig es war, die Struktur der Materie zu entschlüsseln. Ausgehend von der schon LAVOISIER bekannten Tatsache, dass Lösungen von Nichtmetalloxiden saure Eigenschaften besitzen, entwickelte BERZELIUS eine in sich schlüssige Theorie der Salzbildung, die sich zwar als falsch herausstellte, jedoch nur schwer zu widerlegen war. Mitte des 19. Jahrhunderts gelangte dann LIEBIG zu der noch heute gültigen Definition, die sich allerdings nur auf wässrige Lösungen bezog, und erst die Entwicklung der Ionenlehre durch OSTWALDT und andere führte dann zu größerer Klarheit. Das Jahr 1923 kann

man dann als Abschluß all dieser Bemühungen werten, denn in diesem Jahr veröffentlichten BRØNSTED und LOWRY ihre verallgemeinerte Theorie, die nicht auf wässrige Lösungen beschränkt war.

Bemerkenswert ist zudem, dass sich der Säurebegriff, rein phänomenologisch betrachtet, kaum geändert hatte: Säuren schmecken sauer, verfärben bestimmte Pflanzenfarbstoffe, reagieren mit unedlen Metallen unter Freisetzung von Wasserstoff und/oder bilden mit geeigneten Reaktionspartnern Salze.

Anders lagen die Dinge bei dem Begriff „Base“: Basen wurden zwar stets „irgendwie“ als das Gegenteil von Säuren betrachtet, aber gerade deswegen änderte sich der „Basenbegriff“ mit jeder Weiterentwicklung des „Säurebegriffes“. Die BERZELIUSSCHEN Basen sind etwas ganz anderes als die BRØNSTEDSCHEN Basen!

14 DIE AVOGADRO-ZAHL

Bis etwa 1854 war die Existenz von Atomen bei Chemikern umstritten. Erst die von KEKULÉ eingeführten Strukturformeln, die sich bestens bewährten, überzeugten die Chemiker von der Existenz der Atome. Letzte Klarheit brachten dann die Überlegungen CANNIZZAROS, die er 1860 auf dem „*Karlsruher Chemikerkongress*“ vortrug und zugleich auch schriftlich niederlegte (vgl. Kapitel 11).

Auch in der Physik machte man inzwischen von der Atomvorstellung Gebrauch, allerdings forderten viele Physiker, man müsse die Anzahl der Atome oder Moleküle innerhalb einer Volumeneinheit angeben können, denn nur dann sei die „diskontinuierliche Struktur“ der Materie unwiderleglich bewiesen.

Den ersten Schritt in diese Richtung unternahm der Österreicher JOSEPH LOSCHMIDT (1821 – 1895), dem es gelang, die Zahl der Moleküle innerhalb eines Gasvolumens von 1 cm^3 bei Raumbedingungen abzuschätzen. Diese Zahl wurde später „LOSCHMIDTSCHES Zahl“ genannt, sie beträgt $2,68 \cdot 10^{25}$ Moleküle pro m^3 – LOSCHMIDT kannte diese Zahl noch nicht.

Im Jahre 1909 schlug dann der Franzose JEAN-BAPTISTE PERRIN (1870 – 1942) vor, als Bezugsgröße das Gramm-Mol bzw. das Gramm-Atom zu verwenden. Diese Zahl wird als AVOGADRO-Zahl oder als AVOGADRO-Konstante bezeichnet.

Definition:

Die AVOGADRO-Zahl N_A gibt an, wie viele Moleküle in einem Gramm-Mol enthalten sind bzw. wie viele Atome in einem Gramm-Atom eines Elementes enthalten sind.

Inzwischen kennt man mehrere Dutzend voneinander unabhängige Verfahren, diese Naturkonstante zu bestimmen. Sie liefern alle denselben Wert:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Im deutschsprachigen Raum wird diese Konstante oft als LOSCHMIDTSCHES Zahl N_L bezeichnet, obwohl dies nicht korrekt ist (s.o.).

14.1 Der Ölfleckversuch

Dieser Versuch ermöglicht es auf sehr einfache Weise, die Größenordnung der AVOGADRO-Zahl grob abzuschätzen. Da er sich als Schulversuch sehr gut eignet, sei er hier kurz dargestellt.

Man benötigt eine geräumige flache Schale, Bärlapp-Sporen (sog. „Hexenmehl“), Ölsäure, Leichtbenzin, einen Messkolben (100 ml) und eine Dosierpipette.

Zunächst stellt man sich eine Lösung von 100 mg Ölsäure in 100 ml Leichtbenzin her entsprechend 1 g / ltr.

Nun füllt man die Schale mit Wasser, streut etwas „Hexenmehl“ darauf und spritzt dann 200 μ -ltr der obigen Lösung in die Mitte der Schale. Das Benzin verdampft sofort und

es bildet sich ein runder Ölsäurefleck, der das „Hexenmehl“ beiseiteschiebt. Die Fläche des Fleckes wird ausgemessen.

Ist dies geschehen, spritzt man weitere 200 µ-ltr in die Mitte des Fleckes und misst die Fläche erneut aus.

Auswertung:

Ölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ $\text{MG} = 282$ $\rho = 0,89 \text{ g / cm}^3$

Fläche 1: $F_1 = 38 \text{ cm}^2 = 38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

Fläche 2: $F_2 = 74 \text{ cm}^2$

Die Tatsache, dass F_2 ziemlich genau doppelt so groß ist wie F_1 zeigt, dass es sich bei dem Ölsäurefleck um eine monomolekulare Ölsäureschicht handeln muss. Dieses Erkenntnis ist für die Auswertung entscheidend!

Berechnung des Ölsäurevolumens

(1) 200 µ-ltr Lösung enthalten 0,2 µ-g Ölsäure entsprechend 0,22 µ-ltr bei Berücksichtigung der Dichte.

(2) $0,22 \text{ µ-ltr} = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ ltr} = 0,22 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$

Berechnung der Dicke des Ölsäurefilmes

(3) $38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot x = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$

(4) $x = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$

Berechnung der Teilchenzahl N des Ölsäurefilmes

Geht man von würfelförmigen Molekülen aus, besitzt eine Würfelfläche F_w die Größe

(5) $F_w = (5,8 \cdot 10^{-8})^2 \text{ m}^2 = 3,35 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$

(6) $N = F_1 / F_w = 1,13 \cdot 10^{12}$

Berechnung der AVOGADRO-Zahl N_A

(7) $N_A = N \cdot (282 \text{ g} / 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ g}) = 1,6 \cdot 10^{21}$

Der erhaltene Wert ist um zwei Zehnerpotenzen zu klein, zeigt aber immerhin, in welchem Bereich N_A anzusiedeln ist.

Nun ist die Annahme würfelförmiger Moleküle sicherlich viel zu grob. Tatsächlich handelt es sich bei Ölsäure um fadenförmige Moleküle, und es ist plausibel, dass diese 18-mal länger als breit sind. Die kurze Kantenlänge einer quadratischen Säule der Länge $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ist dann $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ und die Stirnfläche entsprechend $1,02 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$.

Gemäß (6) ist dann $N = 3,7 \cdot 10^{14}$ und (7) liefert letztlich

$$N_A = 5,2 \cdot 10^{23} ,$$

und das ist ein recht guter Wert.

14.2 Der PERRINSCHER Versuch

Suspendiert man Sand in Wasser und wartet eine kurze Zeit, so bildet der Sand am Boden des Gefäßes eine scharf begrenzte Sedimentschicht, wobei die Dichte dieser Schicht überall gleich groß ist.

Lässt man dagegen sehr kleine und zugleich leichte Teilchen sedimentieren, nimmt die Dichte des Sedimentes mit zunehmender Höhe ab. Diese Dichteabnahme wird durch die „Barometrische Höhenformel“ beschrieben, die zunächst für die Abnahme des Luftdruckes mit zunehmender Höhe hergeleitet worden war:

$$(1) \quad -M \cdot g \cdot h = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = R \cdot T \cdot \ln \frac{n}{n_0}$$

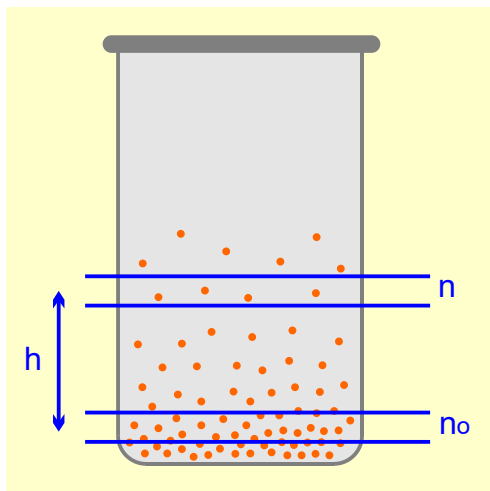


Abb. 14.1 PERRINSCHER Versuch

Hierbei ist M das Kilo-Mol des Gases, p_0 ist der Druck am Boden ($h = 0 \text{ m}$) und p der Druck in der Höhe h [m].

Da der Druck proportional zur Teilchenzahl pro Volumen ist, kann man p auch durch n ersetzen, leider lassen sich Gasmoleküle jedoch nicht sichtbar machen und folglich auch nicht zählen.

Der Franzose JEAN –BAPTISTE PERRIN (1870 – 1942) hatte sich intensiv mit den Eigenschaften von Kolloiden beschäftigt, und so war es kein Zufall, dass er 1909 eine Methode veröffentlichte, mit deren Hilfe es möglich ist, über die Vermessung quasi-kolloidaler Sedimente die AVOGADRO-Zahl zu bestimmen.

Zunächst gilt:

$$(2) \quad M = N_A \cdot m$$

Hierbei ist N_A die AVOGADRO-Zahl, m ist die absolute Masse eines Moleküles, gemessen in kg. Für N_A folgt dann:

$$(3) \quad N_A = - \frac{R \cdot T}{m \cdot g \cdot h} \cdot \ln \frac{n}{n_0}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ N m / K}$$

$$g = 9,81 \text{ m / sec}^2$$

PERRINS „Trick“ bestand nun darin, sehr kleine Mastix-Kügelchen, suspendiert in Wasser, als „Moleküle“ zu verwenden. Diese „Moleküle“ sind zählbar, zudem ist ihre absolute Masse bekannt. Entscheidend ist, dass alle Mastix-Kügelchen denselben Durchmesser besitzen. Die Herstellung und Nachreinigung einer solchen Suspension ist allerdings nicht einfach!

Mastix-Kügelchen

$$r = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3 = 1190 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg / m}^3$$

Für die „effektive Masse“ eines Kügelchens folgt dann:

$$(4) \quad m_{\text{eff}} = \frac{4}{3} \pi (2,1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (1,19 - 1,00) \cdot 10^3 = 7,37 \cdot 10^{-18} \text{ kg}$$

Versuchsdaten

$$T = 293 \text{ K}$$

$$h = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$n = 12$$

$$n_0 = 100$$

$$(5) \quad N_A = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 10^3}{7,37 \cdot 9,81 \cdot 1,1 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-4}} \cdot \ln \frac{100}{12}$$

$$(6) \quad N_A = 6,5 \cdot 10^{26} \text{ pro Kilo-Mol bzw. } 6,5 \cdot 10^{23} \text{ pro Gramm-Mol}$$

14.3 Elektrochemische Bestimmung von N_A

Nachdem MILLIKAN 1910 die Ladung e des Elektrons bestimmt hatte, ergab sich N_A aus der Kenntnis der FARADAY-Konstanten F : Dividiert man F durch e , so erhält man direkt N_A .

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$$

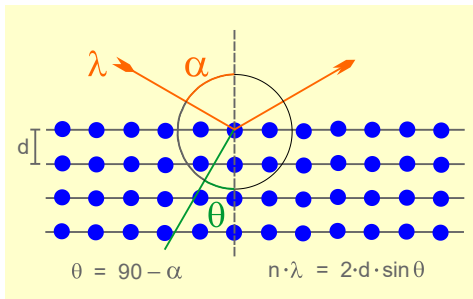
$$N_A = F / e = 6,03 \cdot 10^{23} \text{ pro Gramm-Mol}$$

Da man heute N_A sehr genau bestimmen kann (s.14.4), während die MILLIKAN-Messung keine sehr präzisen Ergebnisse liefert, ermittelt man nun umgekehrt die Elementarladung e aus F und N_A .

14.4 Direkte Messung von N_A

Die BRAGGSCHESCHE Gleichung

Durchsetzt eine elektromagnetische Welle ein räumliches Punktgitter, so wird die Welle bei bestimmten Einfallswinkeln reflektiert. Die entsprechende Gleichung wurde 1912 von den Engländern WILLIAM HENRY BRAGG (1862 – 1942) und seinem Sohn WILLIAM LAWRENCE BRAGG (1890 – 1971) hergeleitet. Die Verhältnisse sind in Abbildung 14.2 dargestellt.



Der Winkel α ist der beobachtbare Reflektionswinkel, θ wird als „Glanzwinkel“ bezeichnet. Es gilt:

$$(1) \quad \theta = 90 - \alpha$$

Die „BRAGGSCHESCHE Bedingung“ lautet:

$$(2) \quad n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Abb. 14.2 Siehe Text

Untersucht man Kristalle, liegt der Netzebenenabstand um 0,2 nm, man benötigt daher für die Messung monochromatische Röntgenstrahlung vergleichbarer Wellenlänge λ .

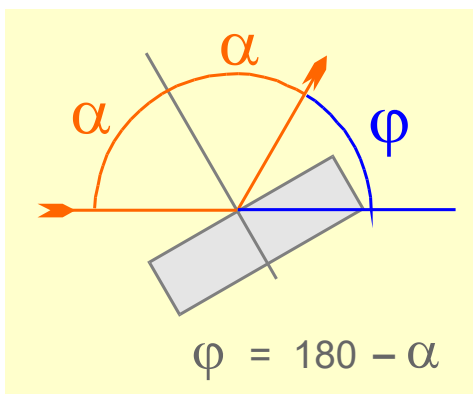


Abb. 14.3 s. Text

Am einfachsten gestaltet sich die Messung gemäß der von DEBYE und SCHERRER entwickelten „Pulvermethode“ (Abb. 14.3): Ein dünnwandiges Röhrchen wird mit dem pulverisierten Material gefüllt, dann durchsetzt man die Probe mit einem feinen monochromatischen Röntgenstrahl. Der größte Teil der Strahlung durchläuft die Probe ohne jede Ablenkung, denn die meisten Kristalle sind so ausgerichtet, dass sie die „BRAGGSCHESCHE Bedingung“ nicht erfüllen. Ein geringer Prozentsatz der Kristalle erfüllt jedoch zufallsbedingt die genannte Bedingung (Abb. 14.3), so dass ein kleiner Teil der Röntgenstrahlung um den Winkel φ abgelenkt wird. Auf dem nachgeschalteten Röntgenfilm erscheint ein Bild aus konzentrischen Ringen, aus denen sich der jeweilige Winkel α ergibt und damit auch der korrespondierende Glanzwinkel θ (Abb. 14.3).

NaCl; Ergebnisse für $\lambda = 0,200 \text{ nm}$

φ°	α°	θ°	$d \text{ [nm]}$
40,56	69,72	20,73	0,283
59,84	60,08	29,92	0,201
75,67	52,18	52,18	0,163

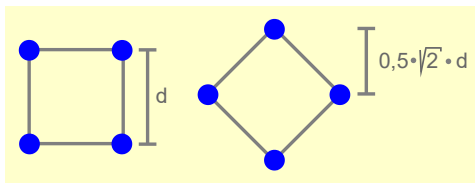


Abb. 14.4 s. Text

Da Natriumchlorid im kubischen System kristallisiert, ist anzunehmen, dass die „Elementarzelle“ die Form eines Würfels besitzt. Der „Netzebenenabstand“ d ist dann identisch mit der Kantenlänge dieses Würfels (Abb. 14.4).

Stellt man nun diesen Würfel auf eine seiner Kanten, erkennt man, dass es einen weiteren Netzebenenabstand d' gibt, nämlich die halbe Länge der Flächendiagonale (Abb. 14.4, rechts):

$$(3) \quad d' = \frac{1}{2} \cdot 2^{1/2} \cdot d$$

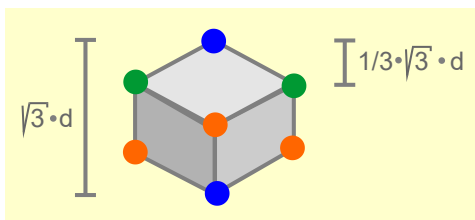


Abb. 14.5 s. Text

Stellt man den Würfel auf eine seiner Ecken (Abb. 14.5), erscheinen weitere Netzebenen, deren Abstände ein Drittel der Raumdiagonale betragen:

$$(4) \quad d'' = \frac{1}{3} \cdot 3^{1/2} \cdot d$$

Mit

$$d = 0,283 \text{ nm} \quad \text{ergibt sich:}$$

$$d' = 0,200 \text{ nm} \quad \text{und}$$

$$d'' = 0,163 \text{ nm}$$

Dies sind genau die Netzebenenabstände der obigen Tabelle! Damit ist durch Messung bewiesen, dass die Elementarzelle von NaCl die Form eines Würfels mit der Kantenlänge 0,238 nm besitzt.

Für das Volumen einer Elementarzelle folgt:

$$(5) \quad V_{\text{EL}} = (2,825 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3 = 2,25 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Für das Volumen eines Moles NaCl (58,5 g, $\rho = 2,16 \text{ g/cm}^3$) erhält man:

$$(6) \quad V_{\text{NaCl}} = 27,08 \text{ cm}^3 = 27,08 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Daraus folgt:

$$(7) \quad V_{\text{NaCl}} / V_{\text{EL}} = 1,2 \cdot 10^{24}$$

Nun zeigt Abbildung 14.6, dass von den acht Ionen der Elementarzelle nur jeweils ein Achtel in (!) die Elementarzelle zeigt – die Elementarzelle repräsentiert also nicht die Formeleinheit NaCl sondern lediglich die halbe Formeleinheit, nämlich $(\text{NaCl})_{1/2}$. Halbierung des Zahlenwertes von (7) liefert dann die AVOGADRO-Zahl N_A :

$$(8) \quad N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ pro Gramm-Mol}$$

14.5 Die Bedeutung der AVOGADRO-Zahl heute

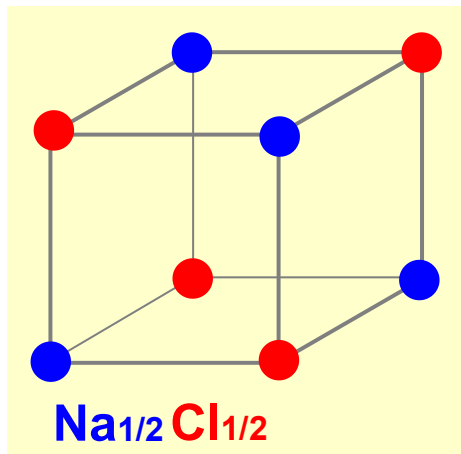


Abb. 14.6 s. Text

Wie schon dargelegt, galt die Messbarkeit der AVOGADRO-Zahl als direkter Beweis für die atomare Struktur der Materie – der genaue Zahlenwert war weniger wichtig. Entscheidend war die Tatsache, dass zahlreiche Messmethoden unabhängig voneinander stets in etwa denselben Zahlenwert lieferten. Heute verfügt man über einen extrem genauen Wert, der auf ähnlichem Wege ermittelt werden konnte, wie unter 14.4 beschrieben.

$$N_A = 6,022\,140\,76\,(12) \cdot 10^{23}$$

(Stand 2015)

Festlegung der Einheiten des MKS-Systems

Bis etwa 1967 diente als Zeitstandard die Umdrehungsperiode der Erde, die sich leicht bestimmen lässt, indem man das Zeitintervall zwischen zwei Kulminationen eines Fixsternes misst. Da Zeitintervalle aber immer präziser ermittelt werden konnten, genügte dieser Standard nicht mehr, denn die Flutberge wirken auf die Rotation der Erde wie Bremsbacken, so dass sich die Umdrehungsgeschwindigkeit stetig verringert. Hinzu kommen weitere irreguläre Anomalien.

Seit 1967 wird die Sekunde über eine Naturkonstante definiert:

9.192.631.770 Perioden des Hyperfeinstrukturüberganges von Cs¹³³ definieren eine Sekunde.

Dies entspricht rund 9,129 GHz; eine derartige elektromagnetische Frequenz lässt sich heute mit höchster Präzision vermessen.

Auch das Meter musste inzwischen neu definiert werden, denn die Vermessung eines Meridianabschnittes ist als Standard ungeeignet, weil die Erde keineswegs die Form eines idealen Geoids besitzt – je nach Meridianabschnitt erhält man für das Meter leicht abweichende Werte. Seit 1983 gilt:

Diejenige Strecke, die das Licht im Vacuum in 1 / 299.792.485 Sekunde zurücklegt, definiert das Meter.

Wie schon die Sekunde wird nun auch das Meter über eine Naturkonstante festgelegt, nämlich die Vacuumlichtgeschwindigkeit c_0 .

Problematisch ist bis heute die Definition des Kilogrammes über Naturkonstanten, weshalb man noch immer auf das „Urkilogramm“ in Paris bzw. dessen Kopien zurückgreifen muss. Nun gilt die folgende Gleichung:

$$N_A = (M \cdot V \cdot n) / m$$

N_A AVOGADRO-Zahl M Molmasse V Volumen

n Teilchendichte m Masse

Da der Zahlenwert von N_A inzwischen sehr genau bekannt ist, gilt *vice versa*:

$$m = (M \cdot V \cdot n) / N_A$$

Damit kann man über m das Kilogramm definieren, vorausgesetzt, M , V und n sind hinlänglich genau bekannt. Man erreicht dies mit Hilfe eines kugelförmigen Probekörpers aus monokristallinem isotopenreinem Silicium Si^{28} von ca. 10 cm Durchmesser, dessen Abweichung von der idealen Kugelform 1 nm nicht überschreitet.

Auch das Coulomb und damit das Ampere kann über N_A neu definiert werden:

$$1 C_{\text{neu}} = (e \cdot N_A) / F = (e \cdot N_A) / 96485$$

Hierbei wird F willkürlich festgelegt, denn der Zahlenwert von F dient nun nur noch dazu sicherzustellen, dass sich das „neue“ Coulomb nicht wesentlich vom „alten“ Coulomb unterscheidet.

Für das Ampere folgt dann:

$$1 A_{\text{neu}} = 1 C_{\text{neu}} / 1 \text{ sec}_{\text{neu}}$$

Schließlich läßt sich nun auch das Mol neu definieren:

N_A Atome oder Moleküle besitzen die Masse von einem Gramm-Mol.

15 RÜCKBLICK

Die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts war geprägt von dem Versuch, die Struktur der Materie mit Hilfe chemischer Untersuchungsmethoden zu ergründen. Schon zu Zeiten BERZELIUS' gingen viele Chemiker von einer atomaren Struktur der Materie aus, aber diese Ansicht blieb umstritten. Erst die von KEKULÉ eingeführten Strukturformeln organischer Verbindungen in Verbindung mit der immer weiter verbesserten „Valenzlehre“ brachten dann den Durchbruch. Gewöhnlich wählen Chemiehistoriker den im Jahre 1860 durchgeführten „*Karlsruher Chemikerkongress*“ als Zeitmarke für die allgemeine Akzeptanz der Atomistik.

Von Seiten der Physik war man zögerlicher, aber die Ermittlung der AVOGADRO-Zahl mit Hilfe zahlreicher voneinander unabhängiger Methoden führte auch hier zur Akzeptanz der Atomistik.

Einen weiteren Beweis für die atomare Struktur der Materie lieferte die sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts immer weiter entwickelnde physikalische Chemie. Es zeigte sich, dass man einerseits alle thermodynamischen Grundgleichungen unter der Annahme herleiten kann, Materie sei ein Kontinuum („Thermodynamik der Kontinua“), andererseits aber auch über die „kinetische Gastheorie“, also unter der Annahme einer atomaren Struktur, wobei man für die Herleitung auf die Gesetze der Statistik zurückgreifen muss.

Letzte Klarheit brachten dann die Untersuchungen MAX von LAUES, der mit Hilfe der Röntgenbeugung die Gitterstruktur von Kristallen aufklären konnte. Heute kann man mit verfeinerten Methoden sogar einzelne Moleküle sichtbar machen, sofern diese in Form eines Kristallgitters vorliegen.

Den endgültigen Abschluss des Bestrebens die Struktur der Materie mit chemischen Mitteln zu ergründen brachte dann die moderne Quantenphysik, die auf HEISENBERG (1925) und SCHRÖDINGER (1926) zurückgeht. Erst jetzt war es möglich die Kräfte zu verstehen, die Moleküle zusammenhalten, zugleich zeigte es sich aber, dass diese Erklärungen außerhalb der Möglichkeiten der klassischen Chemie lagen.

Nun gilt aber ganz generell: Je tiefer das Verständnis für die inneren Zusammenhänge eines Systems, desto besser lässt sich das betreffende System manipulieren. Damit entwickelt sich die moderne Chemie immer weiter in Richtung einer „Design-Chemie“, d.h. in Richtung einer Chemie, die immer gezielter Stoffe mit ganz bestimmten Eigenschaften herzustellen vermag. Hierbei kann das „Designing“ sogar am Computer durchgeführt werden. Noch ist man von den hier beschriebenen Möglichkeiten weit entfernt, aber langfristig wird man diesem Ziel immer näher kommen. Für die gezielte Entwicklung von Medikamenten ist dieser Fortschritt sicherlich wünschenswert, aber man kann natürlich eines Tages auch hochtoxische Kampfstoffe entwickeln, und das, ohne sie tatsächlich herstellen zu müssen. Eine wirksame Kontrolle dieser „virtuellen Chemie“ dürfte kaum möglich sein.

A 9.1 MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN

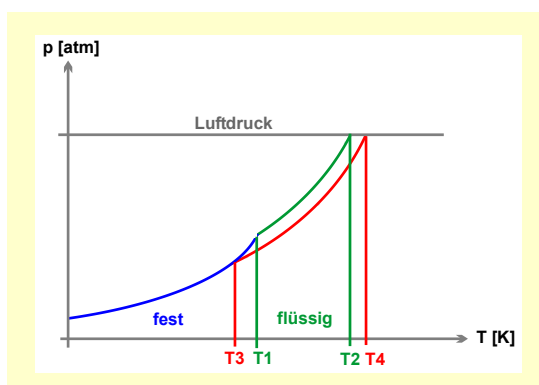


Abb. A9.1.1 Dampfdruckdiagramm

Die Abbildung A9.1.1 zeigt die Dampfdruckkurven eines flüssigen Lösungsmittels (grüne Kurve) und die Dampfdruckkurve desselben Lösungsmittels, wenn dieses im festen Aggregatzustand vorliegt (blaue Kurve). Ist der Dampfdruck soweit angestiegen, dass er mit dem Außendruck identisch ist, beginnt das Lösungsmittel zu siedern (Siedepunkt T_2). Der Schnittpunkt der beiden dargestellten Dampfdruckkurven definiert den Schmelzpunkt (T_1).

Löst man eine nicht verdampfende Substanz im Lösungsmittel, wird dessen Dampfdruck herabgesetzt (rote Kurve). Die führt zu einer Siedepunktserhöhung (SPE, T_4) und zugleich zu einer Gefrierpunktniedrigung (GPE, T_3). Aus der Form der Kurven ergibt sich ferner, dass die GPE stets deutlich höher ist als die SPE (etwa um den Faktor 3). Diese Effekte lassen sich zur Bestimmung von Molekulargewichten heranziehen (s.u.). Obwohl die GPE etwa dreimal genauer ist, gibt man gewöhnlich der SPE den Vorzug, denn die GPE-Methode ist nur dann anwendbar, wenn der gelöste Stoff auch noch am Gefrierpunkt des Lösungsmittels in Lösung bleibt. Zudem zeigen viele Lösungsmittel, wenn man sie mit Fremdstoffen versetzt, eine ganz erhebliche Kristallisationsverzögerung – so ist z.B. Cyclohexanol trotz einer sehr hohen „kryoskopischen Konstante“ (Def. s.u.) für die GPE-Methode völlig unbrauchbar.

Definition „ebullioskopische Konstante“ (e_0)

Die ebullioskopische Konstante e_0 gibt an, um wieviel $^{\circ}\text{C}$ der Siedepunkt ansteigt, wenn man 1 Mol der zu untersuchenden Substanz in einem kg Lösungsmittel löst.

Definition „kryoskopische Konstante“ (e_0)

Die kryoskopische Konstante e_0 gibt an, um wieviel $^{\circ}\text{C}$ der Gefrierpunkt sinkt, wenn man 1 Mol der zu untersuchenden Substanz in einem kg Lösungsmittel löst.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST (GPE-Methode)

Lösungsmittel ist geschmolzener Campher, Schmelzpunkt 177°C , $e_0 = -40^{\circ}\text{C}$.

0,35 g Anthracen, Formeleinheit C_7H_5 , Formelgewicht 89, werden mit 8,3 g Campher zusammengesmolzen; die Schmelze wird in ein kleines Glühröhrchen gefüllt (ca. 1 cm hoch), dann lässt man bis zur Erstarrung abkühlen.

Ein zweites Glühröhrchen wird mit geschmolzenem Campher gefüllt (ebenfalls ca. 1 cm hoch), auch dieses lässt man bis zur Erstarrung abkühlen.

Man befestigt nun beide Glühröhrchen mit einem Gummiring an einem Thermometer, dessen Skala bis 200°C reicht, und taucht dieses dann in ein Demo-Reagenzglas,

das zu einem Drittel mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Thermometer und Glühröhrchen dürfen den Boden nicht berühren (Stativ!). Die Schwefelsäure wird dann zunächst rasch auf ca. 130 °C erhitzt, danach erhitzt man sehr langsam (ca. 2 °C /min) mit der Zündflamme eines Bunsenbrenners weiter.

Bei 169 °C ist die Mischung vollständig (!) geschmolzen, bei 177 °C der reine Campher.

Die GPE beträgt somit - 8 °C.

Die Auswertung erfolgt in zwei Schritten:

1.

Umrechnung der Einwaage auf 1000 g Campher:

$$0,35 \text{ g} / 8,3 \text{ g} = x \text{ g} / 1000 \text{ g} \quad x = (1000 \cdot 0,35) / 8,3 = 42,2$$

Zwischenergebnis: Die Einwaage Anthracen beträgt 42,2 g pro 1000 g Campher

2.

Ermittlung des Molekulargewichtes von Anthracen

$$40 \text{ °C} / 8 \text{ °C} = x \text{ g} / 42,2 \text{ g} \quad x = 211$$

Endergebnis: Das gemessene Molekulargewicht beträgt 211; da das exakte Formelgewicht 89 beträgt, lautet das exakte Molekulargewicht $2 \cdot 89 = 178$, die Formel ist somit $(\text{C}_7\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Fehler +18,5 %.

Die Methode ist nicht sehr genau, in Verbindung mit der Formeleinheit, die ja stets durch Verbrennungsanalyse exakt ermittelt werden kann, jedoch ausreichend.

Steht eine Schmelzpunktapparatur zur Verfügung (Abb. A9.1.2), lässt sich die Bestimmung sogar im Halbmikromaßstab durchführen. Man verwendet einseitig zugeschmolzene Kapillaren; Campher und Probemischung werden fein gepulvert und mit einer Glasfaser (ausgezogener Glasstab) in die Kapillaren gestopft. Man schmilzt kurz auf und lässt dann erstarren. Danach erfolgt die Messung wie oben beschrieben. Auch hier verwendet man konzentrierte Schwefelsäure als Heizflüssigkeit.

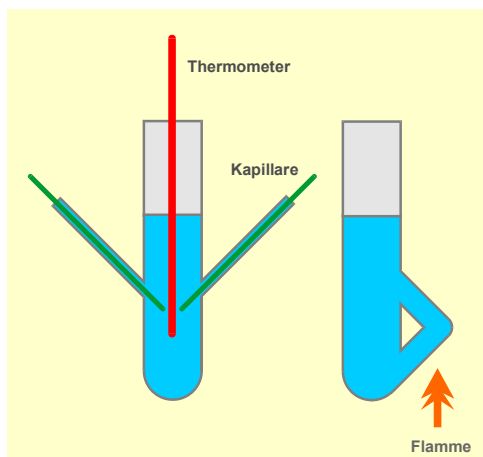
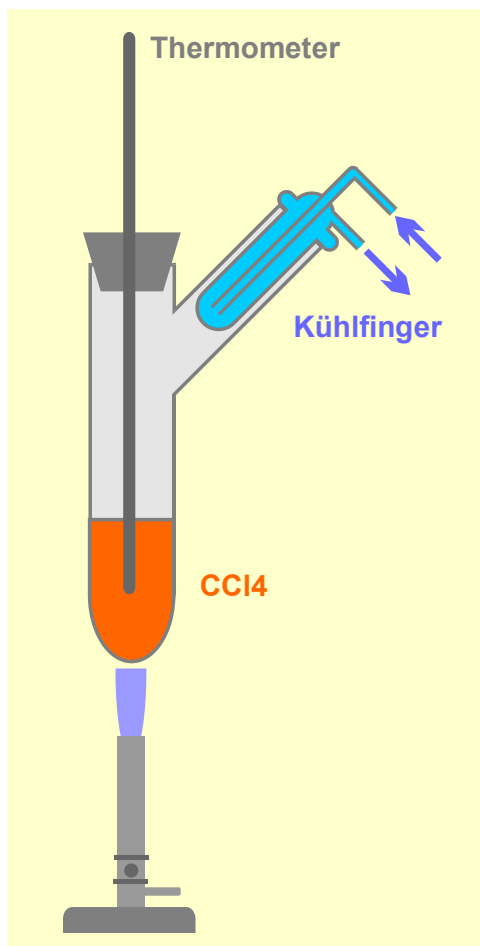


Abb. A9.1.2 Schmelzpunktapparatur von vorn und seitlich

Bestimmung der Formel von Naphthalin (SPE)Formeleinheit: C_5H_4 Formelgewicht: 64Lösungsmittel: CCl_4 Dichte: 1,59 g/ml e_0 : + 5,02 °C

Man befüllt die in Abb. A9.1.3 dargestellte Apparatur mit 40 ml CCl_4 , setzt reichlich Siedesteinchen zu und bestimmt zunächst den Siedepunkt. Das Thermometer muss eine Zehntelgrad-Skala besitzen. Dann setzt man Naphthalin zu und bestimmt abermals den Siedepunkt.

Siedepunkt Lösungsmittel, gemessen: 77,3 °C

Einwaage Naphthalin: 7,3 g

Siedepunkt Mischung: 81,6 °C

SPE = + 4,3 °C

1.

Einwaage Naphthalin pro 1000 g CCl_4 40 ml CCl_4 entsprechen 63,6 g $7,3 \text{ g} / 63,6 \text{ g} = x \text{ g} / 1000 \text{ g}$ $x = 114,8$

Einwaage Naphthalin pro 1000 g: 114,8 g

2.

Ermittlung des Molekulargewichtes

Abb. A9.1.3 SPE-Methode,
Lösungsmittel CCl_4 $4,3 \text{ °C} / 5,02 \text{ °C} = x / 1$ $x = 0,857$

114,6 g Naphthalin entsprechen 0,857 Mol, das gemessene Molekulargewicht ist dann 133,8. Das exakte Molekulargewicht ist folglich $2 \cdot 64 = 128$ und die Formel von Naphthalin lautet $(C_5H_4)_2$ bzw. $C_{10}H_8$. Fehler + 4,5 %.

Messung der SPE bei Verwendung von Wasser als LösungsmittelDie ebullioskopische Konstante von Wasser ist sehr klein: $e_0 = + 0,513 \text{ °C}$.

Zur Messung der SPE verwendet man BECKMANN-Thermometer (Abb. A9.1.5). Diese Thermometer liefern keine absoluten Temperaturwerte sondern lediglich Werte für Temperaturänderungen. Ihre Skala umfasst, je nach Bauart, 5 – 6 °C, eingeteilt in Hundertstelgrad. Bevor man mit ihnen arbeiten kann, müssen sie für das jeweilige Lösungsmittel eingestellt werden (s.u.).

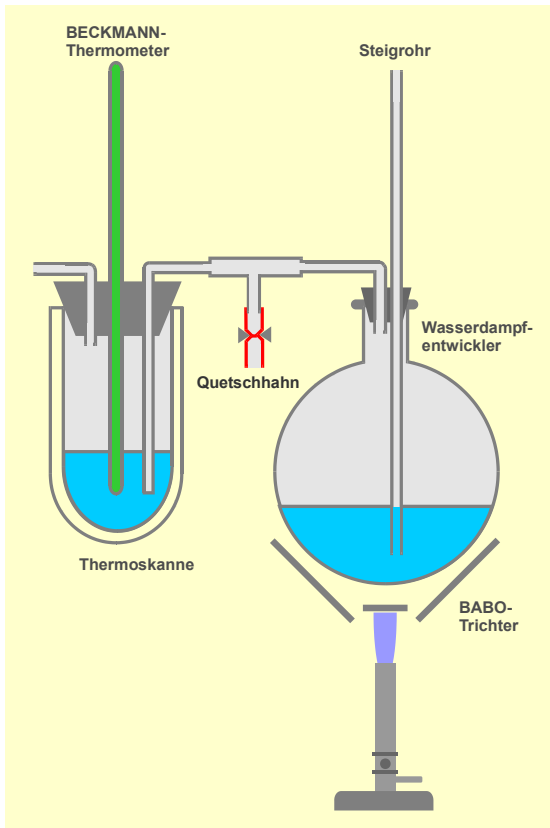


Abb. A9.1.4 Apparatur zur Bestimmung der SPE mit Wasser als Lösungsmittel

Einstellung des BECKMANN-Thermometers

Zunächst kippt man das Thermometer derart, dass das im Knie des Vorratsgefäßes befindliche Quecksilber in den Schenkel mit der Hilfsskala fließt (s. Abb. 91.5), dann erwärmt man die Quecksilberkugel des Thermometer vorsichtig soweit, dass das Quecksilber die Messkapillare völlig füllt und am oberen Ende austritt, wobei es in Kontakt mit dem schon vorhandenem Quecksilber kommt. Nun stellt man den Quecksilberspiegel durch weiteres Erwärmen oder durch Abkühlen derart ein, dass er auf der Hilfsskala bei 100 °C stehen bleibt. Danach stellt man das Thermometer auf den Kopf und schlägt es vorsichtig auf die Tischplatte, wobei der Quecksilberfaden abreißt. Schließlich setzt man das Thermometer in die Apparatur ein und leitet solange Dampf durch das Wasser, bis dieser aus dem Thermosgefäß austritt. Der Quecksilberfaden sollte dann in der Messkapillare sichtbar sein und im unteren Viertel stehen bleiben. Ist dies nicht der Fall, muss man die gesamte Prozedur wiederholen:

Abbildung A9.1.4 zeigt eine Apparatur zur Bestimmung der SPE in wässriger Lösung. Als Thermosgefäß dient eine kleine Thermoskanne, wie sie in jedem Haushaltgeschäft erhältlich ist. Das Erhitzen erfolgt mit Wasserdampf, da nur so störende „Mikro-Siedepunktverzüge“ vermieden werden. Verwendet man Ethanol als Lösungsmittel, ersetzt man das Thermosgefäß durch einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und erhitzt direkt (reichlich Siedesteinchen zugeben!).

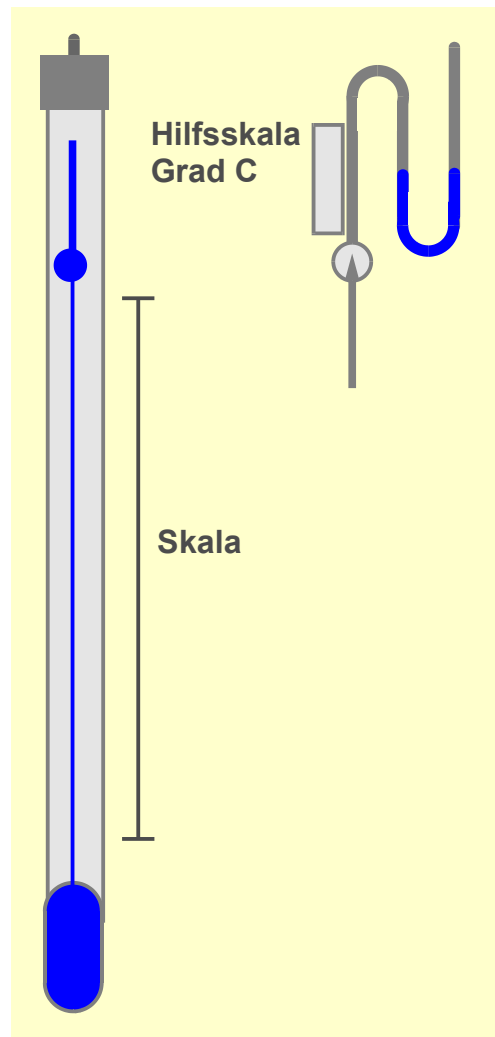


Abb. A9.1.5 BECKMANN-Thermometer

a)

Der Faden erscheint nicht in der Messkapillare: Quecksilber diesmal auf 95 °C einstellen, dann abreißen lassen.

b)

Der Faden bleibt in der oberen Hälfte der Messkapillare stehen: Quecksilber diesmal auf 103 °C einstellen, dann abreißen lassen.

Das Einstellen eines BECKMANN-Thermometers ist recht mühsam, zumal die Hilfsskala oft die absoluten Temperaturen recht ungenau anzeigt. Ist die Einstellung gelungen, bewahrt man die Thermometer senkrecht stehend auf (Stativ!).

Bestimmung der Formel von Glucose

Glucose kristallisiert mit 9.1 Gewichtsprozent Kristallwasser!

Formeleinheit Glucose: CH_2O Formelgewicht: 30 $e_0 : + 0,513 \text{ } ^\circ\text{C}$

Thermosgefäß leer: 361 g Glucose. H_2O : 23,1 g Glucose: 21 g

Thermosgefäß Endgewicht: 540 g

Man füllt das Thermosgefäß mit ca. 100 ml heißem Wasser und leitet dann solange Wasserdampf hindurch, bis dieser aus der Apparatur austritt. Dann liest man in Abständen von je 10 Sekunden das BECKMANN-Thermometer ab und bildet den Mittelwert.

Temperatur reines Wasser: 2,384 °C

Dann setzt man den Traubenzucker zu und misst abermals nach Einleiten von Wasserdampf die Temperatur.

Temperatur Wasser + Traubenzucker: 2,743 °C SPE = 0,359 °C

1.)

Berechnung der Einwaage Glucose pro 1000 g Wasser:

Einwaage Wasser + Glucose: 540 g – 361 g = 179 g

Einwaage Wasser: 179 g – 21 g = 158 g

$21 \text{ g} / 158 \text{ g} = x \text{ g} / 1000 \text{ g}$ $x = 133 \text{ g}$

Die Einwaage Glucose pro 1000 g Wasser beträgt 133 g.

2.)

Ermittlung des Molekulargewichtes von Glucose

$0,359 \text{ } ^\circ\text{C} / 0,513 \text{ } ^\circ\text{C} = x / 1$ $x = 0,733$

133 g Glucose entsprechen 0,700 Mol, das gemessene Molekulargewicht von Glucose ist also 190. Da das exakte Formelgewicht 30 beträgt, ist das exakte Molekulargewicht $6 \cdot 30 = 180$; Glucose besitzt also die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_6$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Kristallwassergehalt: $x / 180 = 23.1 \text{ g} / 21 \text{ g}$ $x = 198$ $198 - 180 = 18$

180 g Glucose (1 Mol) binden 18 g Wasser (1 Mol); kristallisierte Glucose besitzt somit die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Anomale SPE-Werte

Löst man 58,5 g NaCl („1 Mol“) in 1000 g Wasser, so ist die SPE nahezu doppelt so groß wie erwartet, bei 142 g Na_2SO_4 (kristallwasserfrei) sogar nahezu dreimal so hoch. Diese „anormalen SPE-Werte“ waren der erste physikalische Beleg für die Dissoziation der Salze, zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der Ionenlehre. Die Tatsache, dass die Idealwerte von 2 bzw. 3 niemals ganz erreicht werden, führte man auf eine unvollständige Dissoziation zurück und berechnete aus den Abweichungen den Dissoziationsgrad. Erst im 20. Jahrhundert konnte gezeigt werden, dass Salze stets vollständig dissoziieren, die Abweichungen ergeben sich aus den Anziehungskräften zwischen den Ionen, die bei den relativ hohen Konzentrationen der SPE-Messung die unabhängige Bewegung der Ionen einschränken. Nur bei „unendlicher Verdünnung“ werden die Idealwerte erhalten (*DEBYE-HÜCKEL-Theorie*). Experimentell misst man die SPE bei unterschiedlichen Konzentrationen und extrapoliert dann auf die Konzentration null.

A 9.2 STÖCHIOMETRISCHES RECHNEN

Ermitteln von Formeleinheiten

Die stöchiometrische Wertigkeit gibt an, wie viele Wasserstoffatome ein Atom des betreffenden Elementes zu binden oder zu verdrängen vermag.

Aluminium ist dreiwertig, Sauerstoff ist zweiwertig. In Abbildung A9.2.1 ist dies anschaulich dargestellt: Die orangefarbenen H-Atome symbolisieren H-Atome, die ein Al-Atom zu verdrängen vermag, die grauen H-Atome stehen für H-Atome, die an O-Atome tatsächlich gebunden sind. Erlaubt man nun den Al-Atomen die gebundenen H-Atome zu verdrängen, ergibt sich Abbildung A9.2.2 – die Formeleinheit von Aluminiumoxid lautet Al_2O_3 . Man beachte, dass diese Reaktion auch tatsächlich abläuft – es genügt, Aluminiumblech mit etwas HgCl_2 -Lösung einzureiben und dann in Wasser zu tauchen:

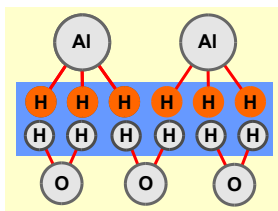
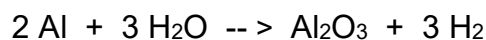


Abb. A9.2.1

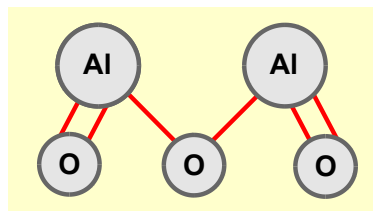


Abb. A9.2.2 S.Text

Abbildung A9.2.2 lässt sich zu folgendem Gesetz verallgemeinern:

In Formeleinheiten ist stets die gewichtete Wertigkeit des Metalles gleich der gewichteten Wertigkeit des Nichtmetalles bzw. des Säurerestes.

Für das obige Beispiel gilt:

$$\text{Gew. Wertigkeit Al: } 2 \cdot 3 = 6 \quad \text{Gew. Wertigkeit O: } 3 \cdot 2 = 6$$

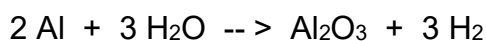
Entsprechend erhält man für die Formeleinheit von Kalziumphosphat: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Sobald Anfänger mit der obigen Verallgemeinerung umgehen können, verbietet man die „Valenzstrich-Schreibweise“ gemäß Abb.92.2, denn sie impliziert die Existenz von Al_2O_3 -Molekülen, und das ist falsch!

Für Pb_3O_4 und Fe_3O_4 scheint das Bildungsgesetz nicht zu gelten, aber Schüler kommen schnell darauf, dass hier die Metallatome zwei unterschiedliche Wertigkeiten besitzen:



Quantitative Bedeutung von Reaktionsgleichungen



1.)

2 Atome Aluminium reagieren mit 3 Molekülen Wasser zu einer Formeleinheit Aluminiumoxid und 3 Molekülen Wasserstoff.

2.)

2 Grammatom Aluminium reagieren mit 3 Mol Wasser zu einem Formelgewicht in Gramm Aluminiumoxid und 3 Mol Wasserstoff.

3.)

2 · 27 g Aluminium reagieren mit 3 · 18 g Wasser zu 102 g Aluminiumoxid und 3 · 2 g Wasserstoff.

Frage: Wieviel Gramm Wasser sind für die vollständige Reaktion mit 20 Gramm Aluminium erforderlich?

Gefragt: 20 g Al ~ x g H₂O

Gegeben: 2 · 27 g Al ~ 3 · 18 g H₂O

$$\frac{20}{2 \cdot 27} = \frac{x}{3 \cdot 18}$$

$$\frac{20 \cdot 3 \cdot 18}{2 \cdot 27} = x$$

$$x = 20$$

Zur vollständigen Umsetzung von 20 Gramm Aluminium sind 20 Gramm Wasser erforderlich.

Frage: Wieviel Liter Wasserstoff (Raumbedingungen) entstehen bei der vollständigen Umsetzung von 20 Gramm Aluminium mit Wasser?

Gefragt: 20 g Al ~ x ltr H₂

Gegeben: 2 · 27 g Al ~ 3 · 24 ltr H₂

$$\frac{20}{2 \cdot 27} = \frac{x}{3 \cdot 24}$$

$$\frac{20 \cdot 3 \cdot 24}{2 \cdot 27} = x$$

$$x = 26,7$$

Bei der vollständigen Umsetzung von 20 Gramm Aluminium mit Wasser entstehen bei Raumbedingungen 26,7 Liter Wasserstoff.

Diese Beispiele mögen genügen. Man schreibt zunächst die gefragten Größen hin, dann darunter die Größen, die sich aus der Reaktionsgleichung ergeben; schließlich füllt man die jeweiligen Zähler und Nenner auf und isoliert nach x. Letztlich laufen alle stöchiometrischen Rechnungen auf derartige „Verhältnisgleichungen“ hinaus. Es empfiehlt sich übrigens, die stöchiometrischen Faktoren zu belassen, um kontrollieren zu können, dass man keinen dieser Faktoren vergessen hat.

Im Anfangsunterricht ist es sehr wichtig, das Ergebnis als vollständigen Antwortsatz formulieren zu lassen, denn nur dann verstehen die Schüler wirklich, was sie soeben berechnet haben. Die Angabe „ $x = 26,7$ “ reicht nicht!

Stöchiometrische Rechnungen sind bei Schülern naturgemäß unbeliebt. Es ist jedoch wichtig, den Schülern klar zu machen, daß alle klassischen chemischen Erkenntnisse auf der stöchiometrischen Auswertung quantitativer Untersuchungen beruhen. Stöchiometrie ist kein „Nebenkriegsschauplatz“!

A 9.3 OXIDATIONSZAHLEN

Oxidationszahlen wurden erst nach Entwicklung der Ionenlehre eingeführt. Sie beschreiben entweder reale oder fiktive Ionenladungen.

Beispiel: $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + 4 \text{O}^{2-} + \text{Mn}^{7+}$

Kalium erhält die Oxidationszahl +1, Sauerstoff -2 und Mangan folglich +7, denn die Gesamtladung muss natürlich null sein.

Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen:

1. Freie Elemente erhalten die Oxidationszahl 0
2. Chemisch gebundener Wasserstoff erhält die Oxidationszahl +1
3. Chemisch gebundener Sauerstoff erhält die Oxidationszahl -2
4. Halogenide erhalten die Oxidationszahl -1 (Beweis: z.B. HCl)
5. Chemisch gebundene Metalle, die nicht Teil des Säurerestes sind, erhalten eine positive Oxidationszahl, die zahlengleich mit der stöchiometrischen Wertigkeit ist (Beweis: z.B. CaCl_2).
6. Innerhalb einer Formeleinheit oder Formel ist die Summe der gewichteten Oxidationszahlen 0.

Beispiel: Für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ergibt sich für beide Schwefelatome die Gesamtoxidationszahl +8, ein Schwefelatom hat folglich die Oxidationszahl +4; letztere wird dann über das S-Atom geschrieben (nicht +8 !).

Man beachte, dass es einige Ausnahmen gibt:

Im H_2O_2 besitzt O die Oxidationszahl -1.

Im $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ besitzt das eine S-Atom die Oxidationszahl +6, das andere -2.

Im Anfangsunterricht ist es nicht nur möglich, sondern sogar sehr sinnvoll, Oxidationszahlen schon vor der Behandlung der Ionenlehre einzuführen, da selbst Anfänger dann leicht komplizierteste Redox-Gesamtgleichungen aufstellen können, und das kommt dem Unterricht sehr zugute, denn es lassen sich schon frühzeitig zahlreiche interessante Versuche durchführen, für die die Schüler dann ohne weiteres die Reaktionsgleichungen herleiten können!

Regeln zur Aufstellung von Redox-Gesamtgleichungen:

1. Redox-Teilsysteme jeweils stöchiometrisch richtig hinschreiben (ggf. beteiligte Metalle als Chloride), Redox-Pfeile beschriften.
2. Redox-Teilsysteme durch Einfügen stöchiometrischer Faktoren derart erweitern, dass gilt: *Die gewichtete Abnahme der Oxidationszahl des reduzierten Systems ist zahlengleich mit der gewichteten Zunahme der Oxidationszahl des oxidierten Systems.*
3. Differenz der Zahl der O-Atome durch Einfügen von H₂O ausgleichen.
4. Differenz der Zahl der H-Atome durch Einfügen von HCl ausgleichen.
5. Verbleibende Metall- und Cl-Atome zu Chloriden zusammenfassen. Es dürfen keine ungebundenen Atome übrig bleiben (Kontrollmöglichkeit)!

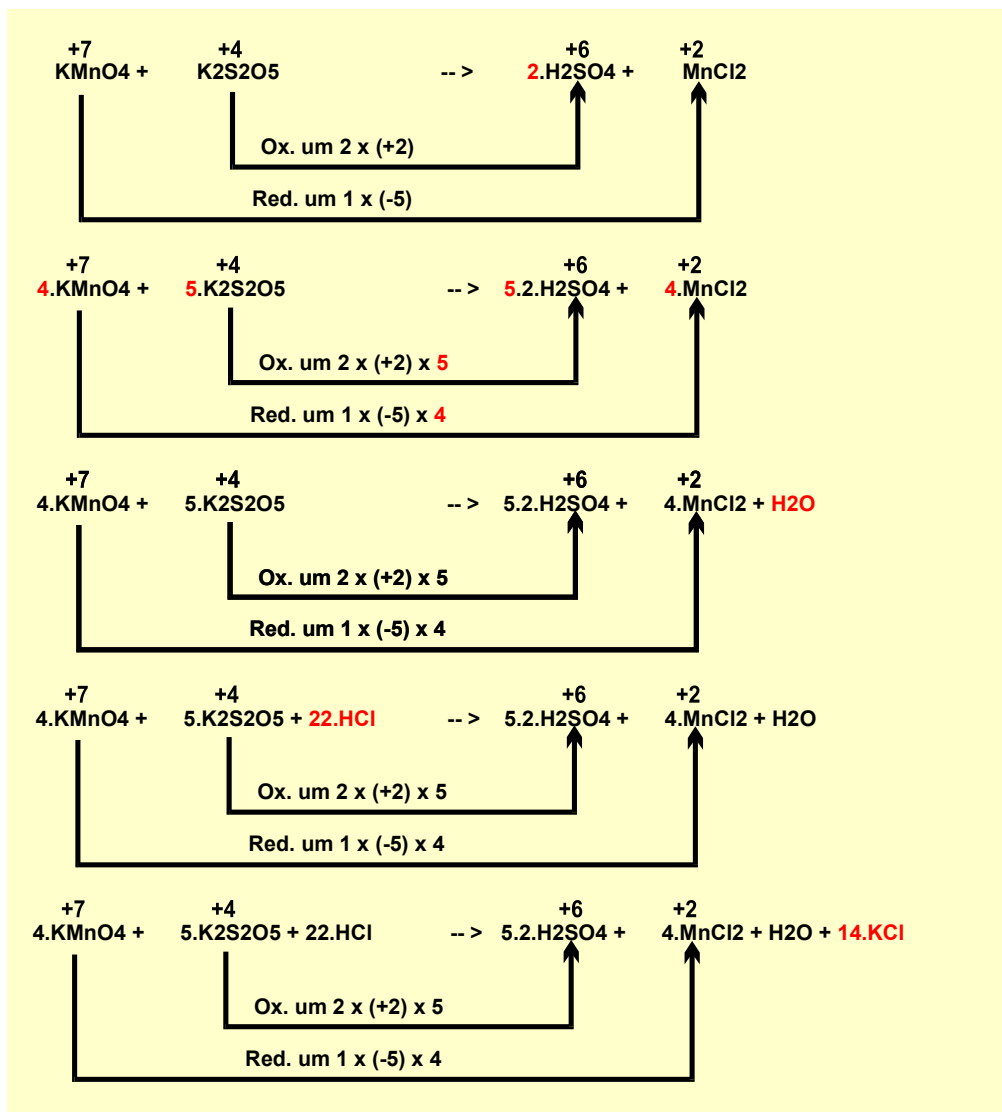


Abb. A9.3.1 Schrittweise Erstellung einer Redox-Gleichung

Die obige Abbildung zeigt an einem komplizierten Beispiel die Anwendung der 5 Regeln, die Einfügungen sind rot markiert.

Zeile 1:

Da im $K_2S_2O_5$ zwei S-Atome vorkommen, erhält H_2SO_4 den Faktor 2. Die Beschriftung der Redox-Pfeile ist selbsterklärend.

Zeile 2:

Das reduzierte System wird um $1 \times (-5)$ Einheiten reduziert, das oxidierte System um $2 \times (+2)$ Einheiten. Um Regel 2 zu erfüllen, wird mit 4 bzw. 5 erweitert. Die gewichtete Änderung beträgt nun für beide Systeme betragsmäßig 20.

Zeile 3:

Links zählt man 41 O-Atome vorhanden, rechts nur 40; es wird 1 H_2O eingefügt.

Zeile 4:

Links zählt man 0 H-Atome, rechts 22; es werden 22 HCl-Moleküle eingefügt.

Zeile 5:

Links zählt man 22 Cl-Atome, rechts 8 ; es verbleiben 16 Cl-Atome.

Links zählt man 16 K-Atome, rechts 0 K-Atome; es verbleiben 16 K-Atome.

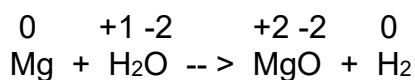
Diese Atome ergänzen sich zu 16 KCl. Dies beweist zugleich, dass kein Fehler begangen wurde.

Will man die Reaktion für schwefelsaures Milieu, ersetzt man im Nachhinein je 2 HCl durch H_2SO_4 und fasst dann die restlichen Atome zu Sulfaten zusammen.

Wünscht man ein alkalisches Milieu, addiert man auf beiden Seiten NaOH, wobei HCl und NaOH zu NaCl und H_2O reagieren; dann fasst man erneut zusammen.

Man beachte, dass die Möglichkeit der Aufstellung einer Redox-Gleichung nicht besagt, dass die Reaktion auch tatsächlich abläuft! Wenn sie jedoch abläuft, dann gibt die Gleichung die Reaktion stöchiometrisch richtig wieder.

Schließlich noch ein Hinweis zur korrekten Sprechweise:



Klassische Formulierung:

Wasser wird zu Wasserstoff reduziert, denn es gibt Sauerstoff ab.

Formulierung bei Verwendung von Oxidationszahlen:

Wasserstoff mit der Oxidationszahl +1 wird zu Wasserstoff mit der Oxidationszahl 0 reduziert.

Nun bezieht sich der Redox-Begriff nicht mehr auf ganze Stoffe, sondern auf einzelne Atome, deren Oxidationszahlen vor und nach der Reaktion angegeben werden müssen!

Nach Einführung von Ionen und Elektronen sind Oxidationszahlen dagegen (weitgehend) überflüssig, denn nun lassen sich elektrochemische Redox-Teilgleichungen sehr viel einfacher aufstellen; diese genügen i.d.R., um einen Redox-Vorgang zu verstehen.

Regeln zur Aufstellung elektrochemischer Redox-Teilgleichungen

1. Redox-Teilsystem stöchiometrisch richtig hinschreiben.
2. Differenz der Zahl der O-Atome durch Einfügen von H₂O ausgleichen.
3. Differenz der Zahl der H-Atome durch Einfügen von H⁺-Ionen ausgleichen.
4. Elektronen derart einfügen, dass auf beiden Seiten der Gleichung dieselbe Ladungssumme besteht.

Beispiel:

1. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} \rightarrow 2.\text{SO}_4^{2-}$
2. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 3.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.\text{SO}_4^{2-}$
3. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 3.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.\text{SO}_4^{2-} + 6.\text{H}^+$
4. $\text{S}_2\text{O}_5^{2-} + 3.\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.\text{SO}_4^{2-} + 6.\text{H}^+ + 4.\text{e}^-$

Metasulfit wird zu Sulfat oxidiert, denn es werden Elektronen abgegeben.

Gewöhnlich kann man Redox-Teilgleichungen *quasi* in einem Schritt aufstellen, denn es kommen nur wenige kleine stöchiometrische Faktoren vor:



Permanganat wird zu Mn²⁺ reduziert, denn es werden Elektronen aufgenommen.

Will man die Teilsysteme zusammenfassen, erweitert man das Metasulfit-System mit 5, das Permanganat-System mit 4 und addiert. Die Elektronen fallen dann fort.

Durch Addition von K⁺-Ionen und Cl⁻-Ionen erhält man schließlich die schon bekannte Redox-Gesamtgleichung.

A 10.1 VERBRENNUNGSANALYSE NACH LIEBIG

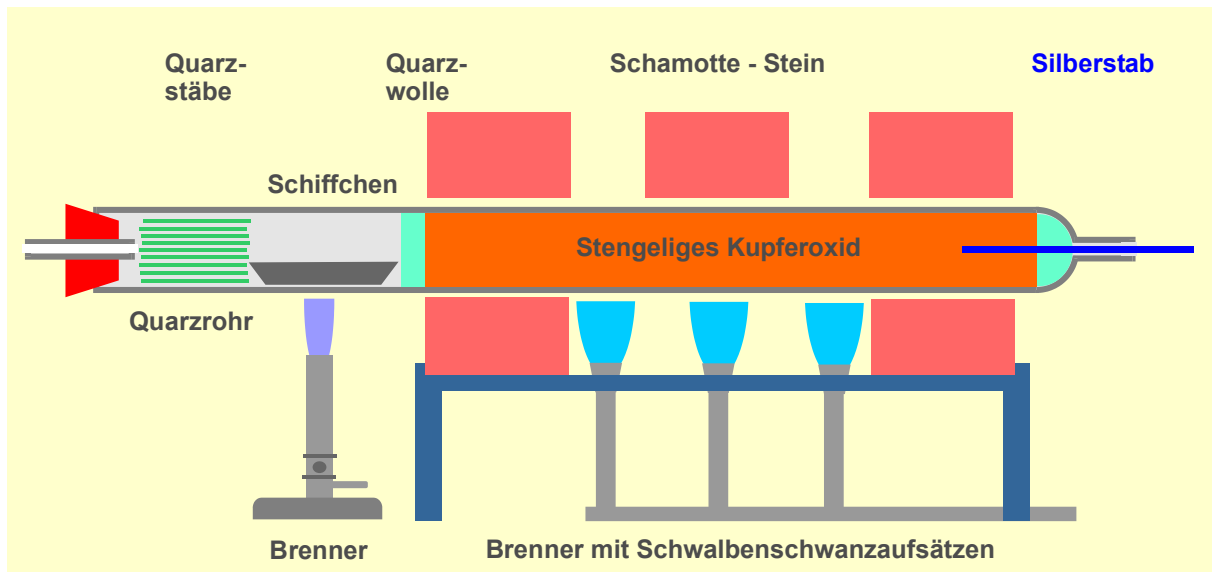


Abb. A10.1.1 Verbrennungsrohr

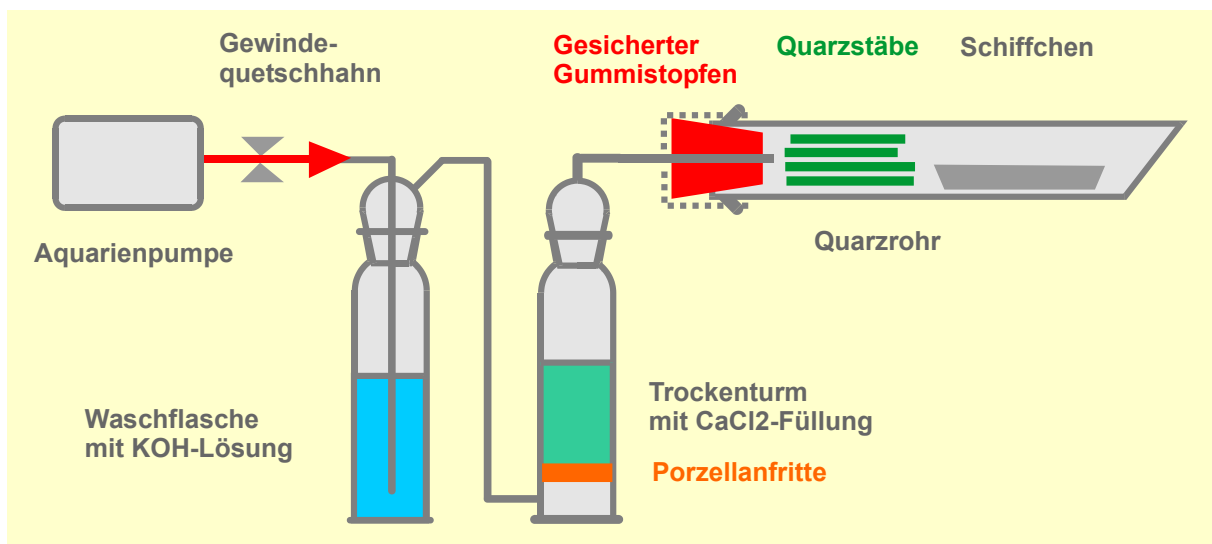


Abb. A10.1.2 Luftversorgung

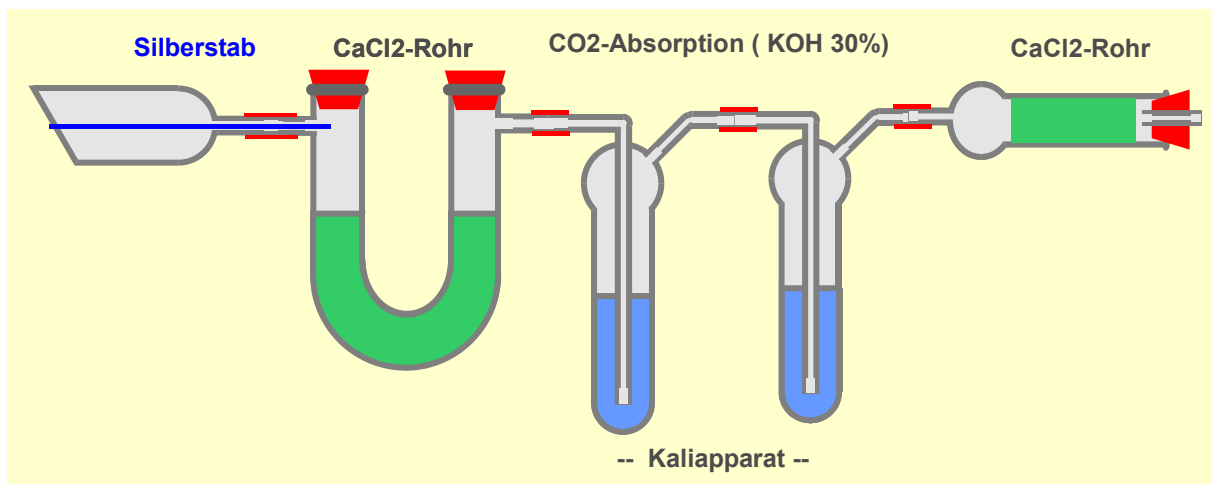


Abb. 10.1.3 Absorptionseinheit

Die hier wiedergegebene Verbrennungsapparatur (Abb.10.1.1) ist für den Einsatz im Schulunterricht gedacht, ausgelegt für Einwaagen von ca. 300 mg Substanz. Professionelle Apparaturen verwenden Quarzrohre deutlich geringeren Durchmessers, geeignet für Einwaagen von 20 – 30 mg. Da man im laufenden Unterricht nicht immer mit der gebotenen Sorgfalt arbeiten kann, sind deutlich größere Einwaagen empfehlenswert. Verbrennungsapparate wie dieser waren früher in Lehrmittelhandlungen erhältlich, aber auch der Selbstbau ist nicht schwierig, da sich Schamotte-Steine gut bearbeiten lassen. Das Gestell muss aus Stahl-L-Profilen geschweißt sein, da Aluminium den hohen Temperaturen nicht standhält.

Wichtig ist ein hinlänglich großer Abstand zwischen Stopfen und Schiffchen, um den Stopfen vor zu großer Hitze zu schützen. Um Verpuffungen vorzubeugen, ist das Totvolumen möglichst gering zu halten – hierfür sorgen die Quarzstäbe (keine Glasstäbe!). Zudem sollte man im Unterricht keine Stoffe verbrennen, die zur Sublimation neigen. Der Stopfen muss durch Häkchen und Feder gesichert werden. Die Kupferoxidfüllung arretiert man mit Quarzwolle (keine Glaswolle!).

Wichtig ist der Silberstab am Ende des Verbrennungsrohres. Er leitet Wärme bis in den Ansatz des CaCl_2 -Rohres. Auf diese Weise wird verhindert, dass in diesem Bereich Wasser kondensiert.

Abb. 10.1.2 zeigt die Gasbefüllung des Reaktionsrohres. Man verwendet Luft an Stelle von reinem Sauerstoff, um Verpuffungen zu verhindern bzw. zu mildern. Die Strömungsgeschwindigkeit liegt bei einer Luftblase pro Sekunde.

Abb. 10.1.3 zeigt die Absorptionsgefäße. Kaliapparat und anschließendes CaCl_2 -Rohr werden zusammen zur Auswaage gebracht. Am besten ersetzt man den hier angegebenen Kaliapparat durch ein professionelles CO_2 -Absorptionsgefäß, wie es in Laborbedarfshandlungen erhältlich ist.

Die obige Apparatur ist für Verbrennungen von organischen Substanzen geeignet, die lediglich C, H und O enthalten. Amin- und Amid-Stickstoff stört nicht, da der Stickstoff zu N_2 aufoxidiert wird. Chlor geht bei der Pyrolyse in Chlorwasserstoff über, der am Kupferoxid zu Cl_2 aufoxidiert wird. In diesem Falle schaltet man im Reaktionsrohr hinter das Kupferoxid noch Silberwolle, die bei 200 °C Chlor quantitativ bindet.

HOLLEMANN-RICHTER geht auf weitere Schwierigkeiten ein, wie hier zitiert:

Enthält die Analysensubstanz noch Stickstoff, Schwefel oder Halogen, so bilden sich bei der Verbrennung auch Stickstoff und Stickoxyde, Oxyde des Schwefels und Halogene, die ebenfalls eine Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße hervorrufen würden. Sie müssen deshalb vorher beseitigt werden, ohne dass dadurch Verluste an Wasser oder Kohlendioxyd eintreten. Für die Bindung von Halogen und Schwefel verwendet man metallisches Silber bei 200°. Stickoxyde können durch metallisches Kupfer zu Stickstoff reduziert werden. Doch muss man dann zur Schonung des Kupfers in Gasströmen geringen Sauerstoffgehalts, z.B. Luft, verbrennen. In der Regel bindet man die Stickoxyde über Blei-(IV)-oxyd bei 180-200° als basisches Bleinitrat. Da jedoch Blei-(IV)-oxyd die Präzision der Resultate oft ungünstig beeinflusst, ist man teilweise dazu übergegangen, die Stickoxyde in einem zwischen Wasser und Kohlendioxyd-Absorptionsröhrchen geschalteten Blasenähler in reiner konz. Schwefelsäure zu absorbieren. Von Zeit zu Zeit werden die Stickoxyde aus der entstandenen Nitrose durch Erhitzen auf 150° weggekocht.

.....

Halogene kann man nach der Methode Von CARIUS bestimmen. Die Substanz wird dabei mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in einem zugeschmolzenen Glasrohr („Schießrohr“) unter Druck auf 250 - 300°C erhitzt. Das entstandene Silberhalogenid wird gewogen. Bequemer ist jedoch die Oxydation mit Natriumperoxyd in einer kleinen Stahlbombe nach PARR-WURZSCHMITT, mitunter auch die direkte Verbrennung der im Sauerstoffstrom vergasten Substanz in einer Leuchtgasflamme und geeignete Titration des in vorgelegter Natronlauge gebildeten Halogen-Ions. Auch Umsetzung mit Natrium in flüss. Ammoniak + Äther bis zum Auftreten einer blauen Färbung kann zur Freisetzung des Halogens dienen.

Die Oxydation mit Salpetersäure nach CARIUS oder mit Natriumperoxyd kann ferner zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor usw. angewandt werden.

Soweit HOLLEMAN-RICHTER.

Sehr detaillierte Arbeitsanweisungen zur Verbrennungsanalyse findet man bei GATTERMANN-WIELAND: „*Die Praxis des organischen Chemikers*“ (s.Literaturliste).

A 10.2 STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH DUMAS

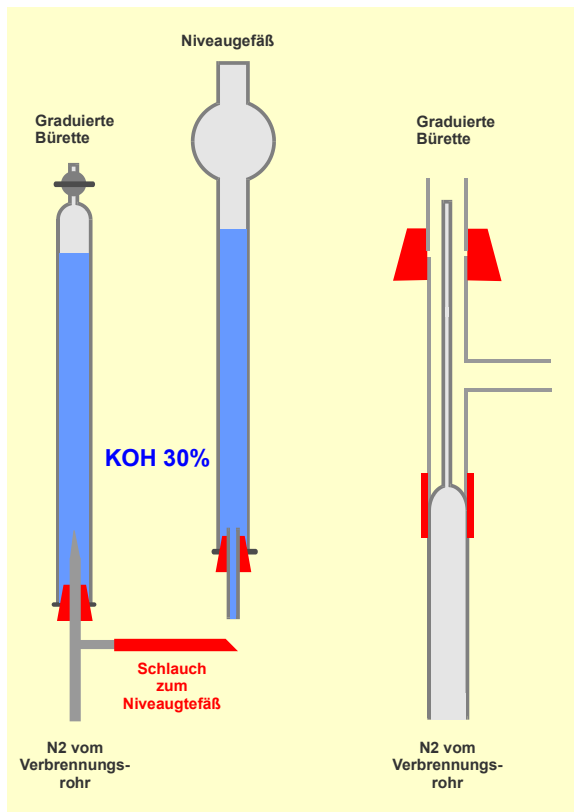


Abb. A10.2.1 Absorptionsbürette

Die Verbrennungsapparatur ist dieselbe wie im Anhang „Verbrennung nach LIEBIG“ beschrieben, allerdings ersetzt man die Kupferoxid-Füllung durch Kupferdraht-Stückchen. Zwischen Kupferdrahtfüllung und Schiffchen schiebt man zur Sicherheit noch eine Schicht stengeliges Kupferoxid ein, um etwaige gasförmige Pyrolyseprodukte mit Sicherheit aufzuoxidieren. Vor der Analyse heizt man das Kupfer (nicht das Kupferoxid!) im Wasserstoffstrom aus und lässt im Wasserstoffstrom erkalten.

Da man CO_2 als Trägergas verwendet, das keine oxidierenden Eigenschaften besitzt, verwendet man als Oxidationsmittel fein granuliertes Kupferoxid. Man mischt ca. 200 mg der Untersuchungssubstanz mit der zehnfachfachen Menge Kupferoxid und gibt diese Mischung in ein Schiffchen. Danach verschließt man die Apparatur und spült sie gründlich mit CO_2 – das Absorptionsgefäß (Abb. A10.2.1) ist noch nicht abgeschlossen.

Am Einlass der Apparatur ersetzt man die Waschflasche und den Trockenturm durch einen kleinen Blasenähler, den man zu einem Drittel mit konzentrierter Schwefelsäure füllt.

Die Absorptionseinheit (Abb. A10.2.1) kann man leicht aus vorhandenen Glasgeräten zusammenstellen. Als Messrohr verwendet man eine 50-ml-Bürette mit geradem Auslass. Die Tatsache, dass die Beschriftung der Graduierung nun auf dem Kopf steht, stört nicht. Alle Stopfen müssen sorgfältig gesichert sein!

Die Konstruktion der Gaseinleitungseinheit ist ebenfalls angegeben. Sie besteht aus einem T-Stück und einer lang ausgezogenen Pipette, die verhindert, dass Gas in das Niveaugefäß entweichen kann.

Zu Beginn der Analyse füllt man das Messrohr fast vollständig, liest ab und lässt nun einige Zeit CO_2 durch die Apparatur strömen. Die Bläschen müssen im Messrohr vollständig verschwinden, das voreingestellte Niveau darf sich nicht ändern! Nimmt das Gasvolumen zu, sind noch Luftreste in der Apparatur; man klemmt die Absorptionseinheit ab und spült erneut einige Zeit mit CO_2 .

Schließlich erhitzt man das Reaktionsrohr, danach das Schiffchen. Die Substanz wird nun durch das heiße Kupferoxid vollständig in CO_2 , H_2O und Stickstoff zerlegt. Gasförmige Pyrolyseprodukte, die dem Schiffchen entweichen, werden von der glühenden Kupferoxidfüllung zerlegt, sauerstoffhaltige Stickstoffverbindungen werden von der heißen Kupferfüllung quantitativ zu Stickstoff reduziert.

Am Ende der Reaktion klemmt man die Absorptionseinheit ab, senkt dann das Niveaufäß soweit, dass die Flüssigkeitsoberflächen in beiden Rohren auf gleicher Höhe sind, und liest das Volumen ab. Die Volumendifferenz gibt den Stickstoffgehalt an.

1 ml Stickstoff = 1,167 mg (Raumbedingungen)

Enthält die Untersuchungssubstanz ein Atom Stickstoff pro Formel, liefert ein mMol Substanz 12 ml Stickstoff. Die Methode ist somit recht genau, denn bei einer Ablesegenauigkeit von 0,1 ml beträgt der Fehler nur etwa 1%.

Sehr detaillierte Arbeitsanweisungen zur Verbrennungsanalyse findet man bei GAT-TERMANN-WIELAND: „*Die Praxis des organischen Chemikers*“ (s.Literaturliste).

A 10.3 STICKSTOFFBESTIMMUNG NACH KJELDAHL

Diese Art der Stickstoffbestimmung ist für Serienanalysen ausgelegt. Die erhaltenen Werte sind sehr genau, allerdings wird nur Amin- und Amid-Stickstoff erfasst. Die Stickstoffbestimmung nach DUMAS ist somit universeller.

Die Bestimmung erfolgt in zwei Schritten: Dem Aufschluss mit siedender konzentrierter Schwefelsäure und der dann anschließenden Titration des erhaltenen Ammoniaks.

Bei Studenten ist die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL gefürchtet, da der Aufschluss oft misslingt oder aber viele Stunden dauert. Tatsächlich gelingt der Aufschluss problemlos, sofern man einige Regeln beachtet:

Der Aufschluss erfolgt in speziellen kleinen Rundkolben, den „KJELDAHL-Kolben“, die knapp 100 ml fassen. Bei der Befüllung hält man sich an die hier angegebene Reihenfolge:

1. 10 g Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4), das den Siedepunkt der Schwefelsäure deutlich erhöht.
2. 0,5 g wasserfreies(!) Kupfersulfat (Katalysator).
3. Probe, ca. 200 mg

Diese drei Substanzen werden durch kräftiges Schütteln innig miteinander gemischt, erst dann setzt man ca. 30 ml konzentrierte Schwefelsäure zu und mischt erneut. Beginnt man dagegen mit der zu untersuchenden Substanz und setzt gleich danach Schwefelsäure zu, bleiben oft Plaques der Untersuchungssubstanz an der Innenwand des Kolbens kleben, die sich auch nicht durch kräftiges Schütteln entfernen lassen. Beim folgenden Erhitzen verkohlen diese Plaques, wobei die heiße Schwefelsäure diesen „Kohlenstoff“ – in Wahrheit ein schwarzes Polymerisat – nicht mehr zu oxidieren vermag. Da dieser „Kohlenstoff“ auch noch Stickstoff enthalten kann, fallen die Werte später zu niedrig aus.

Nun beginnt man den Kolben zu erhitzen. Hierbei gilt die Regel: „*Je langsamer, desto schneller*.“ Damit ist folgendes gemeint: Beim Erhitzen entsteht kolloider Kohlenstoff, der die Schwefelsäure schwarz färbt. Erhitzt man rasch, sind die Ultramikronen des Kolloids recht groß und entsprechend dauert die Oxidation dieser Ultramikronen durch siedende Schwefelsäure viele Stunden. Man erhitzt daher zunächst unter Schwenken mit der Zündflamme des Bunsenbrenners, so dass die Lösung nach ca. 5 Minuten die Farbe von schwarzem Tee angenommen hat. Dann erhitzt man weitere 5 Minuten über einer kleinen Flamme weiter. Erst danach bringt man die Schwefelsäure zum Sieden, wobei nach spätestens zwei Stunden der Aufschluss beendet ist und der Kolben eine klare hellgrüne Lösung enthält. Man lässt abkühlen, gießt den Kolbeninhalt in das doppelte Volumen Wasser und spült den Kolben mit der Spritzflasche mehrfach aus. Damit ist der Aufschluss beendet.

Abbildung A10.3.1 zeigt eine Destillationsapparatur zur Bestimmung von NH_3 , wie man sie mit den Mitteln einer Chemiesammlung leicht zusammenstellen kann. Zunächst füllt man den Dreihalskolben mit der stark schwefelsauren Probe, dann setzt man den

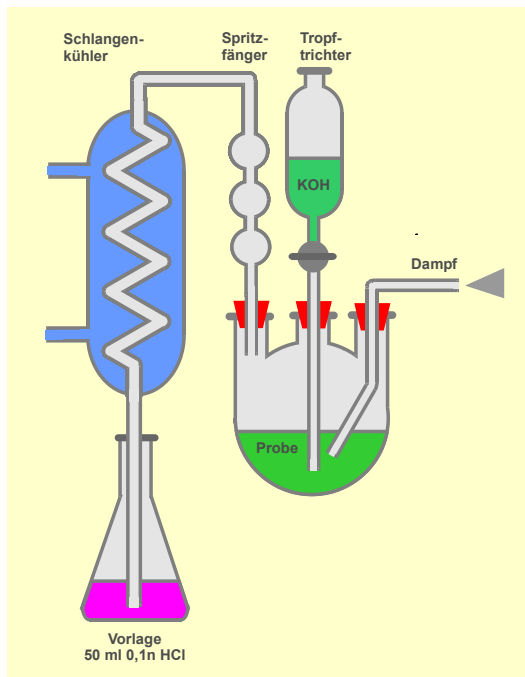


Abb. A10.3.1 KJELDAHL-Apparatur

mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Tropftrichter ein. Alle Stopfen werden mit Hähnen und Federn gesichert. Die Vorlage wird mit 50 ml 0,1 n HCl beschickt plus 50 ml Wasser (Abb. A10.3.1); das Ende des Schlangenkühlers muss möglichst tief in die Säure eintauchen!

Nun lässt man die Kalilauge solange zufließen, bis im Dreihalskolben schwarzes Kupferoxid ausfällt. Dies zeigt an, dass der Kolbeninhalt nun deutlich alkalisch ist. Die Ammoniumionen werden zu NH_3 deprotoniert, das in der vorgelegten Salzsäure sofort zu NH_4^+ reagiert und dementsprechend HCl verbraucht. Schon jetzt ist der größte Teil des Ammoniaks übergegangen.

Schließlich schließt man den Wasserdampfentwickler an und destilliert noch 50 ml Wasser über, um auch das restliche NH_3 in die Vorlage zu bringen. Dann entfernt man die Vorlage und klemmt erst dann (!) den Dampfentwickler ab.

Die verbleibende Salzsäure wird mit einer 0,1 n NaOH-Lösung rüchtitriert. Als Indikator verwendet man einen „Mischindikator für KJELDAHL-Bestimmungen“, der von purpur über grau nach grün umschlägt. Man versucht, den „Graupunkt“ zu treffen.

Auswertung:

Verbrauch 0,1 n NaOH: 31 ml

Von NH_3 neutralisiert: 19 ml

Masse Stickstoff: $19.1,4 \text{ mg} = 26,6 \text{ mg}$

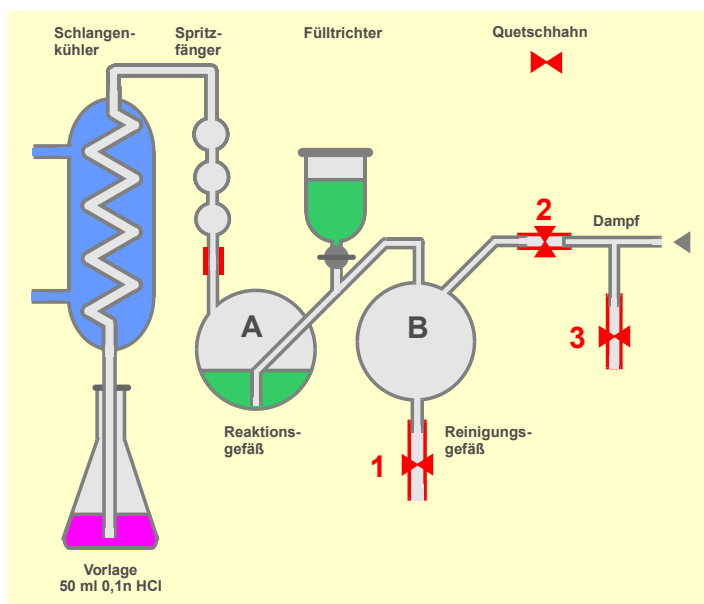


Abb. A10.3.2 Professionelle KJELDAHL-Apparatur

Abbildung A10.3.2 zeigt eine professionelle KJELDAHL-Apparatur. Die Handhabung ist dieselbe wie oben beschrieben, allerdings ist diese Apparatur für Serienanalysen ausgelegt, da sie sich leicht reinigen lässt, ohne dass man sie auseinandernehmen muss.

Der Dampfentwickler wird ständig beheizt, wobei der Dampf über den geöffneten Quetschhahn 3 entweicht. Die Hähne 2 und 1 sind geschlossen.

Nach Zugabe der Kalilauge öffnet man Hahn 2, schließt danach (!) Hahn 3 und destilliert, wie schon oben erklärt, 50 ml Wasser in die Vorlage. Dann entfernt man die Vorlage.

Zur Reinigung des Reaktionsgefäßes A öffnet man Hahn 3, schließt Hahn 2 und legt ein kaltes feuchtes Tuch auf das Gefäß B. Durch den entstehenden Unterdruck wird der gesamte Inhalt von Gefäß A in das Gefäß B gesogen. Nun öffnet man Hahn 2 und lässt über Hahn 1 das Reaktionsgemisch ab. Schließlich spült man Trichter und Reaktionsgefäß A mit 100 ml Wasser aus, lässt abermals solange Wasserdampf durch Gefäß A strömen, bis Gefäß B vollständig mit Wasserdampf gefüllt ist, und verfährt, wie bereits beschrieben. Das Spülwasser wird in das Gefäß B gesogen und kann abgelassen werden. Danach ist die Apparatur für die nächste Analyse bereit. Es können etwa 6 Destillationen pro Stunde durchgeführt werden.

Steht eine professionelle KJELDAHL-Apparatur zur Verfügung, lässt sie sich durchaus im Schülerpraktikum einsetzen. Die Aufschlüsse müssen natürlich außerhalb der Unterrichtszeit von der betreffenden Lehrkraft durchgeführt werden, u.z. bis hin zur Verdünnung des Aufschlusses mit Wasser. Es empfiehlt sich, den Schülern die zu erwartende Titratormenge entsprechend der Einwaage grob mitzuteilen, so dass diese Menge rasch zugegeben werden kann. Die letzten Milliliter werden dann tropfenweise bis zum Graupunkt zugegeben.

KJELDAHL-Bestimmungen spielen in der Lebensmittelchemie und der Agrochemie nach wie vor eine große Rolle. So kann man über den Stickstoffgehalt den Proteingehalt von Milchpulver bestimmen und es ist möglich, den Stickstoffgehalt von Kunstdüngern und von Böden zu ermitteln.

Bei der Untersuchung von Böden hilft die Regel „*je langsamer, desto schneller*“ allerdings nicht weiter, denn Böden enthalten gröbere Partikel, die als solche verkohlen und dann nur sehr langsam aufoxidiert werden. Hier wendet man eine „Brute Force Methode“ an, die trotzdem recht gute Ergebnisse liefert: Man erhitzt die Probe in einem hohen Becherglas (Elektrolyse-Becherglas) zum Sieden und gibt dann mit einer langen (!) Pipette tropfenweise (!) 38%-iges Perhydrol zu (Schutzbrille, Schutzhandschuhe!). Man darf nicht schreckhaft sein, denn jeder Tropfen führt zu einer „Mini-Explosion“. Trotzdem ist die Methode ungefährlich. Will man Verluste durch Spritzer vermeiden, ersetzt man das Becherglas durch einen 100 ml-NS-29-Schliff-Erlenmeyerkolben, auf den man ein weitleumiges NS-29-Steigrohr von ca. 30 cm Länge aufsetzt. Der Aufschluss ist schon nach ca. 10 Minuten abgeschlossen.

A 10.4 SAUERSTOFFBESTIMMUNG nach BÜRGER und UNTERZAUCHER

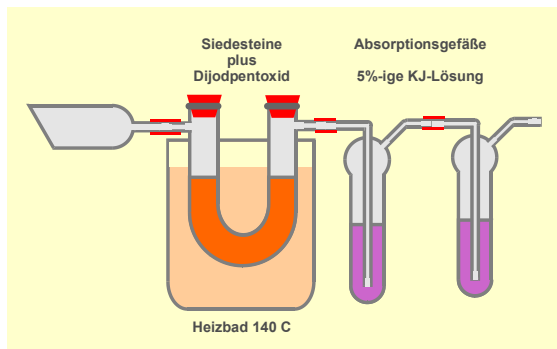


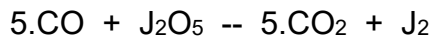
Abb. A10.4.1. Sauerstoffbestimmung nach BÜRGER und UNTERZAUCHER

Abbildung A10.4.1. gibt einen Teil der Apparatur nach BÜRGER und UNTERZAUCHER wieder. Das Reaktionsrohr wird mit Kohlegranulat oder Aktivkohle gefüllt und zunächst im Stickstoffstrom ausgeglüht. Nach dem Abkühlen setzt man das Schiffchen mit der Probesubstanz ein und spült dann noch einmal sehr gründlich mit Bombenstickstoff. Danach schließt man die Absorptionsgefäße an, leitet sehr langsam Stickstoff ein, erhitzt die Kohlenstoff-Füllung auf Weißglut (empfohlen: 1100 °C) und dann die Untersuchungssubstanz, die pyrolysiert wird. Sowohl

freigesetzter Sauerstoff als auch der Sauerstoff der Pyrolyseprodukte gehen quantitativ in CO über, das beim Passieren des J_2O_5 -Rohres bei 140 – 160 °C quantitativ zu CO_2 aufoxidiert wird bei gleichzeitiger Freisetzung von J_2 .

Entweder fängt man das elementare Jod in einer 5%-igen KJ-Lösung auf, wie in der Abbildung gezeigt, und bestimmt die freigesetzte Jodmenge nach erfolgter Reaktion titrimetrisch mit Natriumthiosulfat, oder aber man füllt die beiden Absorptionsgefäße mit konzentrierter Kalilauge, die das gebildete CO_2 bindet. Die Gewichtszunahme liefert direkt die Menge des gebildeten CO_2 . In diesem Falle muss man allerdings zwischen J_2O_5 -Rohr und CO_2 -Absorptionsgefäß ein mit feinem Zinkgranulat gefülltes Rohr einschieben, das das gebildete Jod chemisch bindet.

Auswertung:



1. 44 mg CO_2 entsprechen 32 mg Sauerstoff.
2. 2 ml 0,1n Thiosulfat entsprechen 5 · 1,6 mg Sauerstoff bzw. 1 ml 0,1n Thiosulfat entspricht 4,0 mg Sauerstoff.

Ob die in den Anhängen zu Kapitel 10 dargestellte Demo-Verbrennungsapparatur in diesem speziellen Fall brauchbare Werte liefert, muss ausprobiert werden; möglicherweise ist die maximal erreichbare Temperatur zu niedrig!

A 11.1 DAS BOHRSCHE ATOMMODELL

Im Jahre 1913 veröffentlichte der Däne NIELS BOHR (1885 – 1962) das später nach ihm benannte Atommodell. Obwohl dieses „Schalenmodell der Elektronenhülle“ spätestens mit der 1926 veröffentlichten „SCHRÖDINGER-Gleichung“ überholt war, mit der die „moderne Quantenphysik“ beginnt, fehlt es noch heute in keinem Lehrbuch der Chemie, da es in Kombination mit dem „Periodensystem der Elemente“ (s. Anhang A 11.4) zahlreiche chemische Eigenschaften der Elemente verständlich macht. Dies suggeriert jedoch, das BOHRSCHE Atommodell sei ein eher „qualitatives“ Modell, geschaffen, um chemische Gesetzmäßigkeiten mit Hilfe der Eigenschaften der Elektronenhüllen der Atome zu erklären. Tatsächlich war es ursprünglich ein quantitatives Modell, mit dessen Hilfe das Spektrum des Wasserstoffatoms theoretisch hergeleitet werden sollte – an eine Anwendung in der Chemie hatte BOHR nicht gedacht!

Abbildung A11.1.2 zeigt das sichtbare Spektrum des atomaren Wasserstoffs, also von H und nicht von H₂ ! Der kurzwellige Teil liegt allerdings schon im nahen UV-Bereich, kann aber fotografisch noch dargestellt werden, da Glas für nahes UV noch durchlässig ist. Man bezeichnet diesen Teil des Spektrums als BALMER-Serie. Sie beginnt im

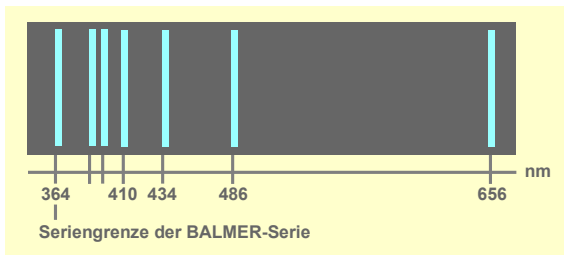


Abb. A11.1.1 BALMER-Serie

langwelligen Teil des Spektrums mit der α -Linie (656 nm), dann folgt die β -Linie usw. Die Linien liegen zum kürzerwelligen Ende hin immer dichter beieinander, bis sie, bedingt durch das begrenzte Auflösungsvermögen eines Spektroskopes, in ein Kontinuum überzugehen scheinen, das allerdings am kurzwelligen Ende (364 nm) scharf begrenzt ist.

Die BALMER-Serie war schon seit 1885 bekannt, die Lage der Linien wurde durch die empirisch gefundene „BALMER-Formel“ beschrieben:

$$N = R_y \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

N ist die „Wellenzahl“, Dimension [1/m], (1/N) gibt dann die Wellenlänge in Meter; R_y ist die „RYDBERG-Konstante“, empirischer Wert $1,0973 \cdot 10^7$ [1/m].

1906 und 1908 fand man zwei weitere Serien (s. Tabelle). Alle Serien sind im Prinzip gleich aufgebaut, sie werden von der verallgemeinerten BALMER-Formel beschrieben, die von RYDBERG postuliert wurde, noch bevor weitere Serien nachgewiesen worden waren:

$$N = R_y \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m, n = 1, 2, 3, 4 \dots \text{ und } n > m$$

Ferner zeigte es sich, dass die RYDBERG-Formel auch für He⁺-Ionen und Li²⁺-Ionen gilt, allerdings mit einer anderen RYDBERG-Konstanten.

Die Serien des H-Atoms

Serie	m	α [nm]	Grenze [nm]	Jahr
LYMAN	1	121	91	1906
BALMER	2	656	365	1885
PASCHEN	3	1875	820	1908
BRACKETT	4	4050	1460	1922
PFUND	5	7457	2280	1924

Für die Herleitung des BOHRSCHEN Atommodells werden die folgenden Naturkonstanten benötigt:

Symbol	Wert	Dimension	Bezeichnung
e	$1,602 \cdot 10^{-19}$	C	Elementarladung
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$	$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Influenzkonstante
m_e	$9,108 \cdot 10^{-31}$	kg	Elektronenmasse
h	$6,625 \cdot 10^{-34}$	Joule $\cdot$ sec	Wirkungsquantum
c	$2,997 \cdot 10^8$	$m \cdot sec^{-1}$	Vakuumlichtgeschwindigkeit

Ferner treten die folgenden Variablen auf:

Symbol	Dimension	Bedeutung
r	m	Abstand Kern – Elektron = Bahnradius
v	$m \cdot sec^{-1}$	Tangentialgeschwindigkeit des Elektrons
f	1 / sec	Frequenz des emittierten Lichtes
λ	m	Wellenlänge des emittierten Lichtes
N	1 / m	Wellenzahl des emittierten Lichtes
a , b	---	Quantenzahlen 1, 2, 3, 4 ...

(Um Verwechslungen auszuschließen, werden die Quantenzahlen hier mit a und b bezeichnet und nicht mit m und n)

Klassischer Ansatz

Zunächst berechnet man klassisch die Kreisbahn des Elektrons um den Wasserstoffkern:

(1) COULOMBSCHES Anziehung:
$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

(2) Zentrifugalkraft:
$$F_z = \frac{m_e v^2}{r}$$

(3) Gleichsetzung liefert:
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Diese Gleichung ist „unterbestimmt“, denn sie enthält zwei Unbekannte, nämlich die Unbekannten r und v. Dies bedeutet physikalisch, dass das Elektron auf beliebigen Bahnen umlaufen kann. Um r oder v zu bestimmen, wird eine weitere Bedingung benötigt.

Erstes BOHRSCHE Postulat

Nun besitzt ein auf einer Kreisbahn umlaufendes Elektron den Bahndrehimpuls p ; es gilt:

$$(4) \quad p = m_e \cdot r \cdot v \quad [\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

Erweitert man mit (sec / sec) und ordnet um, erhält man als Dimension:

$$[(\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{sec}^{-2}) \cdot \text{m} \cdot \text{sec}]$$

Der eingeklammerte Term hat somit die Dimension einer Kraft; Multiplikation mit m führt zur Dimension einer Arbeit [Joule]; Multiplikation mit sec führt dann schließlich zur Dimension einer Wirkung, Dimension [Joule · sec]. Damit ist gezeigt, dass der Bahndrehimpuls die Dimension einer Wirkung besitzt.

Erstes BOHRSCHE Postulat:

Elektronen laufen nur auf Bahnen um für die gilt:

$$(5) \quad p = a \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Der Umlauf erfolgt dann strahlungsfrei.

Hierbei ist a eine natürliche Zahl ($a = 1, 2, 3, 4 \dots$), ($h / 2\pi$) ist das „reduzierte Wirkungsquantum“, das immer dann an die Stelle von h tritt, wenn periodische Größen vorliegen (hier der periodische Umlauf des Elektrons).

Ersetzt man in Gleichung (4) p durch (5), erhält man:

$$(6) \quad 2\pi m_e r v = a \cdot h$$

$$(7) \quad r = \frac{a \cdot h}{2\pi m_e v} \quad (8) \quad v = \frac{a \cdot h}{2\pi m_e r}$$

Setzt man v bzw. r in Gleichung (3) ein und isoliert nach r bzw. v , so erhält man:

$$(9) \quad r_a = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} \cdot a^2$$

$$(10) \quad v_a = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \cdot \frac{1}{a}$$

Die Bedeutung von r_n und v_n

Setzt man die Naturkonstanten ein, so erhält man für $a = 1$ die folgenden Zahlenwerte:

$$r_1 = 5,3 \cdot 10^{-11} [\text{m}] \quad \text{und} \quad v_1 = 2,2 \cdot 10^6 [\text{m/sec}]$$

r_1 wird auch als „BOHRSCHE Radius“ des H-Atoms bezeichnet, der Wert liegt in derselben Größenordnung wie Werte, die mit ganz anderen Methoden abgeschätzt wurden.

Nun gilt aber ganz allgemein die „HEISENBERGSCHE Unschärferelation“:

$$(11) \Delta p \cdot \Delta r > h, \text{ hier speziell } (12) \Delta v > h / (m \cdot \Delta r)$$

Will man r_1 mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen ($\Delta r = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ [m]}$), so folgt für die Unsicherheit von v_1 : $\Delta v_1 > 14,5 \cdot 10^8 \text{ [m/sec]}$ – das ist mehr als die Lichtgeschwindigkeit! v_1 ist also völlig unbestimmt.

Will man umgekehrt v_1 mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen, folgt für die Unsicherheit von r_1 : $\Delta r_1 > 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$ – das ist mehr als der fünffache BOHRSCHE Radius!

Diese Ergebnisse zeigen, dass den Größen v und r keine physikalische Bedeutung zukommt und dass damit auch der Begriff „Bahn“ illusorisch ist. Im Rahmen der Herleitung des Wasserstoffspektrums sind dies nur noch „fiktive Zwischenwerte“ – und das wußte natürlich auch BOHR.

Herleitung des Wasserstoffspektrums, das zweite BOHRSCHE Postulat

Die kinetische Energie eines umlaufenden Elektrons ist:

$$(12) \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$(3) \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$(3a) \quad \frac{1}{2} 4\pi\epsilon_0 \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{2r} = \frac{E_{\text{kin}}}{r}$$

$$(13) \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Die potentielle Energie eines umlaufenden Elektrons ist:

$$(14) \quad E_{\text{pot}} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Für die Gesamtenergie erhält man:

$$(14) \quad E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Zweites BOHRSCHE Postulat:

Beim Übergang eines Elektrons von einer strahlungsfreien Bahn zu einer anderen errechnet sich die Frequenz f des abgestrahlten Lichtes aus der Formel

$$(15) \Delta E = h \cdot f$$

(PLANCKSCHE Gleichung).

Ferner gilt:

$$(16) \quad h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot N$$

Bildet man nun aus (14) $E_{\text{ges(a)}}$ und (14) $E_{\text{ges(b)}}$ die Differenz $\Delta E = E_{\text{ges(b)}} - E_{\text{ges(a)}}$ und ersetzt r gemäß Gleichung (9), so erhält man:

$$(17) \quad \Delta E = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) = h c N$$

$$(18) \quad N = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) = R_y \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Damit ist die zunächst empirisch ermittelte RYDBERG-Konstante auf Naturkonstanten zurückgeführt – das BOHRSCHE Atommodell gestattet es somit, das Wasserstoffspektrum theoretisch herzuleiten!

Besitzt der Kern die positive Ladungszahl ($Z \cdot e$), so erhält man die Formel

$$(19) \quad N = Z^2 \cdot R_y \cdot \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Vorläufer des BOHRSCHEN Atommodelles und seine Weiterentwicklung

Das BOHRSCHE Atommodell besitzt zwei grundsätzliche Schwachpunkte:

1. Das H-Atom sollte nach BOHR scheibenförmig sein – dies ist jedoch definitiv nicht der Fall.
2. Die Feinstruktur der Linien kann nicht erklärt werden, insbesondere nicht deren Aufspaltung bei Anwesenheit eines Magnetfeldes (klassischer ZEEMAN-Effekt, anomaler ZEEMAN-Effekt)

Im Jahre 1892 veröffentlichte der Niederländer HENDRIK ANTOON LORENTZ (1853 – 1928) eine Arbeit, in der er die Aufspaltung von Spektrallinien bei Anwesenheit eines Magnetfeldes voraussagte – es sollte ein „Triplet“ zu beobachten sein. Diese Aufspaltung beobachtete erstmalig der Niederländer PIETER ZEEMAN (1865 – 1943), allerdings war die Aufspaltung etwa 1000-mal stärker als von LORENTZ vorausgesagt. Diese Beobachtung führte LORENTZ 1899 zu der Erkenntnis, dass nicht das ganze Atom eine Präzessionsbewegung ausführt, wie ursprünglich angenommen, sondern nur die viel leichteren Elektronen der damals noch hypothetischen „Elektronenhülle“.

Viel häufiger ist jedoch der „anomale ZEEMAN-Effekt“, der zu gradzahligen Aufspaltungen führt. Diese Art der Aufspaltung wurde in den Jahren 1924 und 1925 durch PAULI, GOUDSMITH und UHLENBECK erklärt, indem man den Elektronen eine weitere Quantenzahl zuschrieb, die „Spinquantenzahl“ s , die nur zwei Werte annehmen kann, nämlich $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$.

Im Jahre 1916 gelang ARNOLD SOMMERFELD (1868 – 1951) eine wesentliche Verbesserung des BOHRSCHEM Atommodelles, indem er für die Elektronen räumliche Bahnen zuließ, wodurch zwei weitere Quantenzahlen hinzukamen (s. Tabelle). Dieses verbesserte Atommodell wurde später als BOHR-SOMMERFELDSCHES Atommodell bezeichnet. Das H-Atom erscheint jetzt kugelförmig und der ZEEMAN-Effekt konnte theoretisch verstanden werden. Dieses BOHR-SOMMERFELDSCHES Atommodell markiert aber auch zugleich die Grenze dessen, was die „klassische Quantenphysik“ zu leisten imstande war.

BOHRSCHEM Modell

Quantenzahl	Bezeichnung	Wertebereich
n	---	1, 2, 3, 4

BOHR-SOMMERFELDSCHES Modell

Quantenzahl	Bezeichnung	Wertebereich
n	radiale Quantenzahl	1, 2, 3, 4
l	azimuthale Quantenzahl	1, 2, 3, 4 n
m	magnet. Quantenzahl	-1, 0 +1

Moderne Quantenphysik

Quantenzahl	Bezeichnung	Wertebereich
n	Hauptquantenzahl	1, 2, 3, 4
l	Nebenquantenzahl	0, 1, 2, 3 (n - 1)
m	magnet. Quantenzahl	-1 0 +1
s	Spinquantenzahl	-1/2 , +1/2

Die „moderne Quantenphysik“ beginnt im Jahre 1925 mit der von WERNER HEISENBERG (1901 – 1976) geschaffenen „Matrizen-Mechanik“ und der im Jahre 1926 von ERWIN SCHRÖDINGER (1887 – 1961) erdachten partiellen Differentialgleichung, die später seinen Namen trug. Beide Darstellungsweisen der Quantenphysik sind äquivalent, allerdings setzte sich mit der Zeit die SCHRÖDINGER-Gleichung durch, einfach deshalb, weil Physiker es gewohnt sind, mit Differentialgleichungen umzugehen, während ihnen der Umgang mit „unendlich großen“ Matrizen fremd blieb.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung ist ein Postulat, dessen Rechtfertigung in seiner universellen Anwendbarkeit liegt. Die Gleichung lässt sich nicht „herleiten“, denn wäre dies möglich, würden auch in der „Quantenwelt“ die Gesetze der klassischen Physik gelten, und dies ist ja gerade nicht der Fall!

Angewendet auf Eielektronensysteme ermöglichen es die Lösungen der Gleichung für jeden Raumpunkt { x, y, z } die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, das Elektron im Volumen ΔV anzutreffen, das sich an der Stelle { x, y, z } befindet (dass man im Falle von Atomen mit Kugelkoordinaten rechnet, spielt im Moment keine Rolle). Dagegen ist es unmöglich, dem Elektron mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung eine wie auch immer geartete Bahn zuzuordnen. Damit ist zwar einerseits das Problem des „strahlungsfreien Umlaufes“ vom Tisch (keine gekrümmten Bahnen, also keine elektromagnetischen Wellen!), es bleibt jedoch völlig offen, wie das Elektron von A nach B gelangt,

also vom Volumen $\Delta V_{\{x_1, y_1, z_1\}}$ zum Volumen $\Delta V_{\{x_2, y_2, z_2\}}$. Zudem bleibt es unverständlich, weshalb die Elektronen nicht in den positiv geladenen Kern stürzen!

Dagegen lassen sich alle tatsächlich (!) messbaren physikalischen Groen des Elektron betreffend aus dem entsprechenden Quantenzahlensatz $\{n, l, m, s\}$ berechnen – aber selbst in Fllen, in denen die moderne Quantenphysik ein durchaus anschauliches Phänomen beschreibt, die Herleitung ist stets völlig unanschaulich!

A 11.2 DER MILLIKAN-VERSUCH

Im Jahre 1910 veröffentlichte ROBERT ANDREWS MILLIKAN (1868 – 1953) die von ihm gefundene Methode zur Bestimmung der Elektronenladung (Abb. A11.2.1).

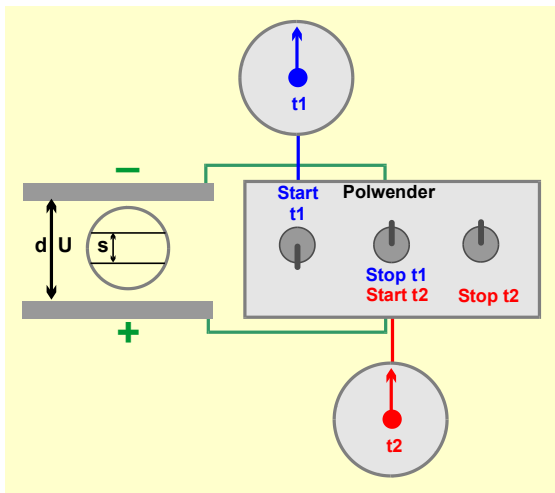


Abb. A11.2.1 MILLIKAN-Versuch

Der Versuchsaufbau ist schematisch dargestellt. Der Kernstück ist ein Kondensator mit einem Plattenabstand von etwa 1 cm, der allseitig von Glasplättchen vor Luftströmungen geschützt ist. Die seitlichen Plättchen besitzen je eine Bohrung; durch die eine wird ein sehr feiner Ölnebel zwischen die Platten des Kondensators gesprüht, die andere Bohrung dient dem Druckausgleich. Beobachtet werden die Tröpfchen durch ein Messmikroskop, dessen Okular zwei feine waagerechte Striche besitzt, deren Abstand s in Millimetern geeicht ist. Da die Tröpfchen so klein sind, dass sie mit einem Messmikroskop nicht gesehen werden können, wird der Kondensator seitlich mit einer hellen Lichtquelle bestrahlt. Diese „Dunkelfeldbeleuchtung“ lässt die Tröpfchen nun als helle Beugungsscheibchen vor dunklem Hintergrund erscheinen, allerdings lässt sich der Tröpfchendurchmesser nicht ausmessen (Lösung dieses Problems s.u.).

Beobachtung: Fast alle Tröpfchen sinken im Schwerfeld der Erde nach unten, aber gelegentlich entdeckt man auch Tröpfchen, die elektrisch geladen sind und nach oben wandern (bei der dargestellten Polarität des Kondensators sind sie positiv geladen). Gewöhnlich bringt man im Kondensator noch eine kleine Gamma-Strahlenquelle an, um eine höhere Ausbeute geladener Tröpfchen zu erzielen.

Messung: Hat man ein „aufsteigendes Tröpfchen“ gefunden, wartet man, bis dieses die untere Linie des Messokulares überschreitet, dann legt man den linken Schalter der dargestellten Steuereinheit um, wodurch die linke Stoppuhr gestartet wird. Sobald das Tröpfchen die obere Linie berührt, legt man den mittleren Schalter um. Dieser stoppt die linke Stoppuhr, startet die rechte Stoppuhr und polt den Kondensator um. Das Tröpfchen wandert nun nach unten. Berührt es die untere Linie, legt man den rechten Schalter um und die rechte Stoppuhr wird angehalten. Man erhält auf diese Weise die Zeitdifferenzen t_1 und t_2 , aus denen man die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 berechnen kann, denn die durchlaufene Strecke s ist bekannt ($v = s / t$).

Auswertung:

Auf elektrisch geladene Tröpfchen der Ladung q wirken zwei Kräfte:

(1) Elektrische Kraft mit $E = U / d$: $F_E = q \cdot E$

(2) Schwerkraft : $F_S = m \cdot g$

Hierbei ist E die Feldstärke zwischen den Platten des Kondensators, m ist die Masse des Tröpfchens (unbekannt!) und g ist die Erdbeschleunigung ($9,81 \text{ m/sec}^2$). E ergibt sich aus dem Plattenabstand d und der angelegten Spannung U .

(3) Feldstärke des Kondensators : $E = \frac{U}{d}$

Für die Kräfte gilt:

(4) „Aufsteigendes Tröpfchen“: $F_1 = (q \cdot E - m \cdot g)$

(5) „Absteigendes Tröpfchen“: $F_2 = (q \cdot E + m \cdot g)$

Bedingt durch die Reibung mit der Luft bewegen sich die Tröpfchen mit konstanter Geschwindigkeit, wobei die Geschwindigkeit proportional zur wirkenden Kraft ist (k ist der zahlenmäßig unbekannte Proportionalitätsfaktor):

(6) $v_1 \cdot k = F_1 = (q \cdot E - m \cdot g)$

(7) $v_2 \cdot k = F_2 = (q \cdot E + m \cdot g)$

Für $v_1 + v_2$ und $v_2 - v_1$ gilt dann ($v_2 > v_1$!):

(8) $(v_1 + v_2) \cdot k = 2 \cdot q \cdot E$

(9) $(v_1 - v_2) \cdot k = 2 \cdot m \cdot g$

Dividiert man $(v_1 + v_2)$ durch $(v_2 - v_1)$, fallen die Faktoren k und 2 fort, und man erhält:

(10) $\frac{(v_1 + v_2)}{(v_1 - v_2)} = \frac{q \cdot E}{m \cdot g}$

Aufgelöst nach der gesuchten Ladung q erhält man schließlich:

(11) $q = \frac{(v_1 + v_2)}{(v_1 - v_2)} \cdot \frac{m \cdot g}{E}$

Diese Formel ist leider nutzlos, denn die Masse m der Tröpfchen ist unbekannt und zudem für jedes Tröpfchen unterschiedlich! Man benötigt folglich eine weitere unabhängige Beziehung, und zwar das STOKESSCHE Gesetz:

(12) $F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$

Hierbei ist η die „Viskosität der Luft“, r der Radius des Tröpfchens und v seine (konstante) Geschwindigkeit. Der Faktor k (s.o.) wird nun in einer der Gleichungen durch den Ausdruck $6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$ ersetzt.

Ferner setzt man in die obige Gleichung folgendes ein:

(3) $E = \frac{U}{d}$

(Feldstärke des Kondensators)

(13) $m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho$

(Masse des Tröpfchens, ausgedrückt durch r und die Dichte ρ)

$$(14) \quad 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot (v_1 + v_2) = 2 \cdot q \cdot E$$

(STOKESSCHES Gesetz, angewandt auf (8))

Zunächst ersetzt man E und m in der hergeleiteten Formel, dann isoliert man r aus dem STOKESSCHEN GESETZ und ersetzt r^3 . Nach Vereinfachungen erhält man schließlich:

$$(15) \quad q = \frac{9}{2} \cdot \frac{\pi d}{U} \cdot (v_1 + v_2) \cdot \sqrt{\frac{(v_2 - v_1) \cdot \eta^3}{g \cdot \rho}}$$

In dieser Formel sind alle Parameter bekannt, aus v_1 und v_2 kann nun q ermittelt werden.

Streng genommen sind noch zwei Korrekturen anzubringen:

1. Der Auftrieb der Tröpfchen muss berücksichtigt werden, hierbei wird ρ durch ein korrigierte ρ' ersetzt.
2. Da die Tröpfchen extrem klein sind – ihr Durchmesser liegt in derselben Größenordnung wie die freie Weglänge der Luftmoleküle – muss bei der Berechnung der STOKESSCHEN Kraft die CUNNINGHAM-Korrektur berücksichtigt werden (s. Spezialliteratur).

Wegen der Streuung der Messwerte bringen die hier angeführten Korrekturen allerdings nicht besonders viel; außerdem geht es in diesem Anhang lediglich darum, den MILLIKAN-Versuch grundsätzlich zu erklären.

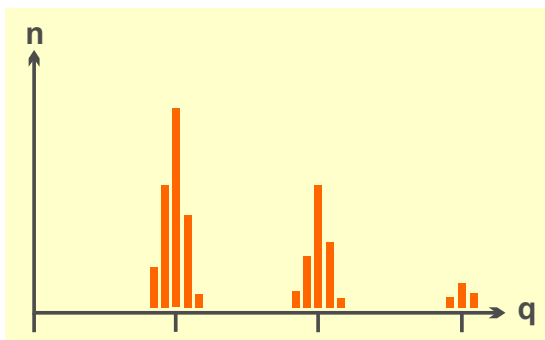


Abb. A11.2.2 Idealisiertes Ergebnis

Ein idealisiertes Ergebnis ist in Abbildung A11.2.2 wiedergegeben. Diese gibt die Häufigkeiten n des Auftretens bestimmter Werte der Ladung q . Offenbar ist q „gequantelt“, denn es kommen nur ganz bestimmte Werte von q vor. Der Abstand der Maxima beträgt

$$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C ,}$$

der kleinste Wert ebenfalls $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Dieser Wert wird als „Elementarladung e “ bezeichnet.

Nun mag man einwenden, dass man den Wert der Elementarladung schon lange vor MILLIKAN mit großer Genauigkeit bestimmen konnte:

Es war bekannt, dass 96.485 C gerade 1 g Wasserstoff kathodisch abscheiden („FARADAY-Konstante F “). Zugleich war die „Avogadrokonstante“ mit unterschiedlichen Methoden bestimmt worden: $n_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen pro Mol.

Für die Abscheidung von 2 g Wasserstoff (H_2 !) ist folglich die Ladung $2F$ [C] erforderlich. Dividiert man durch n_A , erhält man die Ladung von $3,2 \cdot 10^{-19}$ C pro gebildetes H_2 -Molekül. Die Ladung eines H^+ -Ions ist folglich halb so groß, also $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Dies beweist jedoch nicht, dass die elektrische Ladung selbst gequantelt ist, denn es wäre ja möglich, dass der Strom ein Kontinuum darstellt, aus dem sich die H^+ -Ionen jeweils einen Ladungsbetrag von $1,6 \cdot 10^{-19}$ C „herausschneiden“. Der MILLIKAN-Versuch zeigt nun direkt, dass die elektrische Ladung „gequantelt“ ist.

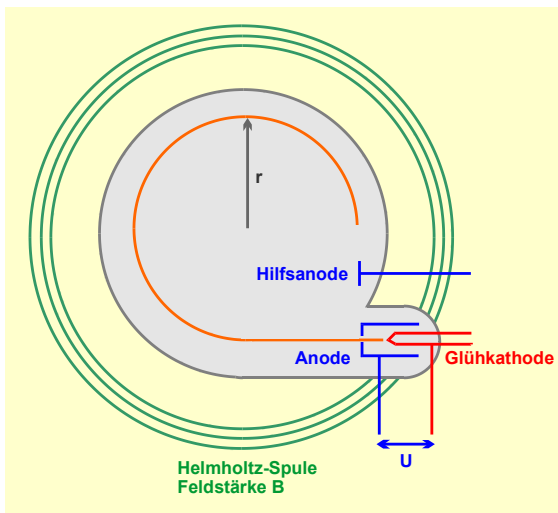


Abb. A11.2.3 Fadenstrahlrohr

die sich vor und hinter dem Fadenstrahlrohr befinden, erzeugen ein Magnetfeld der Stärke B (einstellbar über den konstanten Strom I , der durch die Spulen fließt). Dieses Magnetfeld zwingt die Elektronen auf eine Kreisbahn, die allerdings durch Wechselwirkung mit dem Restgas „ausfranst“. Eine positive Hilfsanode verhindert, dass sich das Restgas negativ auflädt.

Hinter dem Fadenstrahlrohr wird ein Spiegel angeordnet, vor dem Fadenstrahlrohr eine Glasplatte. Man bewegt nun das Auge so, dass sich der Elektronenstrahl an einer Stelle mit seinem Spiegelbild deckt, dann markiert man diesen Punkt mit einem Filzschreiber auf der Glasplatte. Auf diese Weise erfasst man den gesamten scharfen Teil des leuchtenden Elektronenstrahles. Danach überträgt man die Punkte auf Papier und legt einen „Schmiegekreis“ an die Punkte an, am besten nach der „Methode der kleinsten Quadrate“, um den Radius r zu bestimmen.

Auswertung

U	Beschleunigungsspannung	[V]
v	Elektronengeschwindigkeit	[m.sec ⁻¹]
e	Elektronenladung	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C
m	Elektronenmasse	[kg]
B	magnetische Feldstärke	[Ts]

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle auch die Bestimmung des Wertes e/m erläutert; hierbei ist m die Elektronenmasse, gemessen in kg.

Zur Bestimmung des Quotienten e/m verwendet man ein kugelförmiges „Fadenstrahlrohr“ (Abb. A11.2.3). Dieses ist weitgehend evakuiert, allerdings ist die Restgaskonzentration gerade noch so hoch, dass ein Elektronenstrahl das Restgas zum Leuchten anregt.

Die Elektronen werden von einer Glühkathode freigesetzt und mit der Spannung U beschleunigt. Zwei „HELMHOLTZ-Spulen“,

r Radius der Elektronenbahn [m]

Die kinetische Energie des Elektrons ist

$$(1) \quad E_{\text{KIN}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Die ihm durch die Spannung U vermittelte Energie ist

$$(2) \quad E_U = e \cdot U$$

Setzt man diese Ausdrücke gleich, erhält man

$$(3) \quad v^2 = \frac{2 \cdot e \cdot U}{m}$$

Für die LORENTZ-Kraft K_L , die das Elektron auf eine Kreisbahn zwingt, gilt:

$$(4) \quad F_L = v \cdot e \cdot B$$

Die Zentrifugalkraft K_Z errechnet sich zu

$$(5) \quad F_Z = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

Setzt man beide Kräfte gleich, erhält man:

$$(6) \quad v \cdot e \cdot B = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

$$(7) \quad v = \frac{r \cdot e \cdot B}{m}$$

Quadriert man das obige Ergebnis und setzt v^2 in Gleichung (3) ein, erhält man

$$(8) \quad \left(\frac{r \cdot e \cdot B}{m} \right)^2 = \frac{2 \cdot U \cdot e}{m}$$

Vereinfachung liefert die gewünschte Endformel:

$$(9) \quad \frac{e}{m} = \frac{2 \cdot U}{(B \cdot r)^2}$$

Messungen liefern für (e/m) den Wert $(e/m) = 1,736 \cdot 10^{11} \text{ [C / kg]}$.

Da die Elektronenladung e bekannt ist ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ [C]}$), ergibt sich die Masse des Elektrons m_e zu $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ [kg]}$.

Die Masse eines H-Atoms m_H beträgt $1,673 \cdot 10^{-27} \text{ [kg]}$. Damit erhält man für das „Atomgewicht“ des Elektrons den Wert $5,45 \cdot 10^{-4}$ oder, grob gerundet, $1 / 1800$. Ein Elektron ist somit 1800-mal leichter als ein Wasserstoffatom.

A 11.3 DREHUNG DER POLARISATIONSEBENE

Linear polarisiertes Licht kann man als Resultat der Überlagerung zweier zirkular polarisierter Moden mit gegensinniger Umlaufrichtung auffassen (Abb. A11.3.1). Die roten und grünen „Speichen“ symbolisieren die Vektoren des elektrischen Feldes, wobei die Vektoren während eines Umlaufes stets dieselbe Länge beibehalten. Beide Moden laufen „in Phase“ um. Die Überlagerung erfolgt durch vektorielle Addition, wie in der Abbildung an einem Beispiel dargestellt. Es resultiert ein zeitlich pulsierender Vektor (blau dargestellt), dessen Richtung sich nicht ändert. Er gibt die Richtung der Ebene des linear polarisierten Lichtes an.

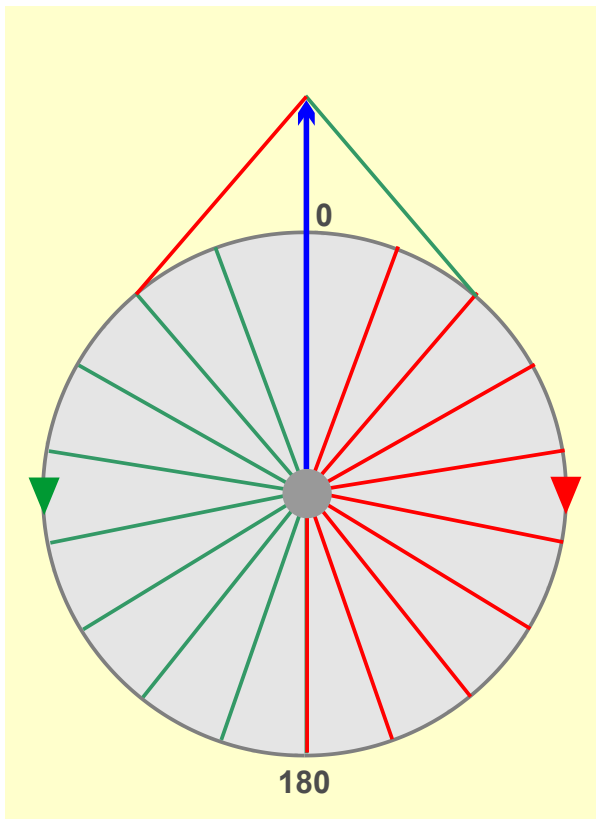


Abb. A11.3.1 Linear polarisiertes Licht

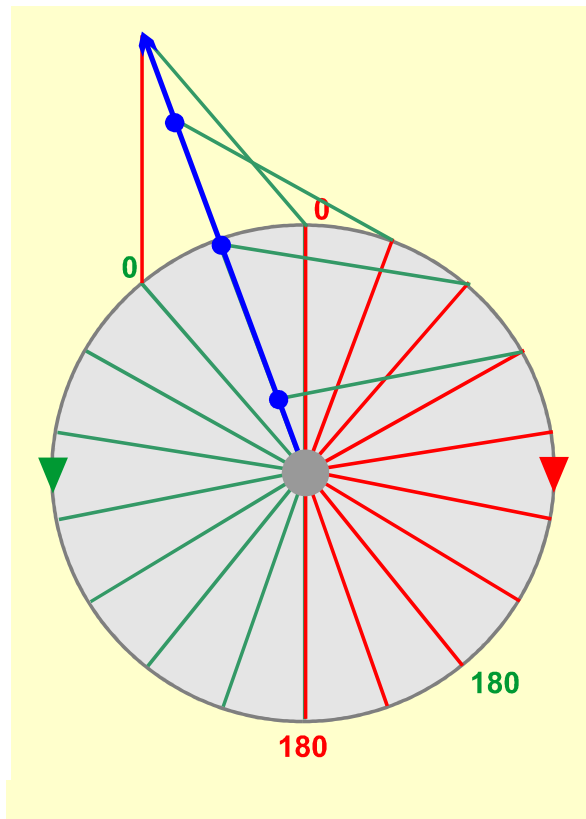


Abb. A11.3.2 Siehe Text

Für die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium gilt:

$$c_{\text{med}} = c_0 / n$$

Lichtgeschwindigkeit im Medium: c_{med}

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum: c_0

Brechungsindex: n

Die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium ist folglich deutlich geringer als im Vakuum.

Durchsetzt linear polarisiertes Licht ein mit Wasser gefülltes Rohr ($n_{\text{Wasser}} = 1,33$), so werden beide zirkular polarisierten Moden um den gleichen Betrag verzögert. Löst man jedoch eine „optisch aktive“ Substanz, so ist der Brechungsindex für eine der beiden

Moden höher, die Lichtgeschwindigkeit dieser Mode verringert sich und am Ende des Rohres tritt das zirkular polarisierte Licht gegenüber der anderen Mode zeitverzögert („phasenverzögert“) aus. Dies ist in Abbildung A11.3.2 dargestellt. Hier eilt die „rechtsdrehende“ Mode (rot) gegenüber der „linksdrehenden“ Mode (grün) um 40° nach. Die vektorielle Addition der E-Feld-Vektoren zeigt, dass nach wie vor linear polarisiertes Licht das Rohr verlässt, wobei die Ebene dieses Lichtes nun aber in Richtung der vor-eilenden Mode (grün) um 20° gedreht ist. Angemerkt sei, dass kein „elliptisch“ polarisiertes Licht entsteht, wie man vielleicht vermuten könnte.

A 11.4 DAS PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

Vorläufer des Periodensystems

Anfang des 19. Jahrhunderts waren etwa 50 der rund 85 natürlich vorkommenden Elemente einschließlich ihrer chemischen Eigenschaften bekannt. JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER (1780 – 1849) war der erste Chemiker, dem auffiel, dass man Elemente aufgrund ihrer gemeinsamen Eigenschaften zu Gruppen zusammenfassen kann. Im Jahre 1816 formulierte er seine „Triadenregel“, die besagt, dass Elemente „Dreiergruppen“ bilden, wobei sich das Atomgewicht des „mittleren Elementes“ aus dem Mittelwert der beiden anderen Elemente berechnen lässt. Beispiel:

$$\text{ATG}_{\text{Ca}} = 40,08 \quad \text{ATG}_{\text{Ba}} = 137,36 \quad \text{Mittelwert} = 88,72 \quad \text{ATG}_{\text{Sr}} = 87,36$$

Im Jahre 1829 gelang es DÖBEREINER dann, 30 der 53 damals bekannten Elemente zu 10 „Triaden“ zusammenzufassen. Zudem sagte er das Atomgewicht von Brom richtig voraus.

Der Franzose ALEXANDRE-EMILE BÉGUER CHANCOURTOIS (1819 – 1886) ordnete im Jahre 1862 die bekannten Elemente nach steigendem Atomgewicht in einer (dreidimensionalen) „tellurischen Helix“ an. Zwei Jahre später, im Jahre 1864, entdeckte der Engländer JOHN A.R. NEWLANDS das „Gesetz der Oktaven“, das besagt, dass sich die chemischen Eigenschaften der Elemente, nach steigendem Atomgewicht geordnet, alle acht Elemente wiederholen.

Es war somit bekannt, dass die Anordnung der Elemente nach steigendem Atomgewicht ein brauchbares Ordnungsprinzip darstellt, auch wenn man noch zu keinen wirklich tragfähigen Schlüssen kam, da noch zu viele Elemente unentdeckt waren.

MENDELEJEWS Periodensystem der Elemente

Im Jahre 1869 legte DMITRI MENDELEJEW (1834 – 1907) sein „Periodensystem der Elemente“ vor, nur Monate später folgte LOTHAR MEYER (1830 – 1895) mit einem strukturell ganz ähnlichen System. Die Anordnung der Elemente nach MENDELEJEW setzte sich dann im Laufe der Zeit durch. Die Leistungen MENDELEJEWS und MEYERS sind deshalb so hoch zu bewerten, da nur gut die Hälfte der natürlich vorkommenden Elemente bekannt war – die „Periodensysteme“ enthielten daher zahlreiche Lücken, welche das Erkennen der korrekten Struktur der Anordnung der Elemente natürlich sehr erschwerte – „chemisches Einfühlungsvermögen“ war daher unabdingbar!

MENDELEJEW beließ es aber nicht bei der Erstellung einer übersichtlichen Tabelle: Es gelang ihm, die Eigenschaften zweier noch unentdeckter Elemente, dem „Eka-Aluminium“ (= Gallium) und dem „Eka-Silicium“ (= Germanium) mit erstaunlicher Genauigkeit vorherzusagen:

	Eka - Aluminium	Gallium
Atomgewicht	68	69,72
Dichte [g/cm ³]	6,0	5,904

Fp [°C]	niedrig	29,78
Oxid	Ea ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
Dichte Oxid [g/cm ³]	5,5	5,88

	Eka - Silicium	Germanium
Atomgewicht	72	72,61
Dichte [g/cm ³]	5,5	5,35
Fp [°C]	hoch	947
Farbe	grau	grau
Oxid	hochschmelzend	hochschmelzend
Oxid	schwach basisch	schwach basisch
Sp EaCl ₄	unter 100 [°C]	86
Dichte EaCl ₄ [g/cm ³]	1,9	1,9

Im Jahre 1875 gelang PAUL ÉMILE LECOQ DE BOIBAUDRAN (1838 – 1912) die Entdeckung des Eka-Aluminiums, das er „Gallium“ nannte. Aus 4 Tonnen Zinkblende isolierte er 75 Gramm dieses seltenen Elementes. Die globale Häufigkeit ist zwar dieselbe wie die von Lithium und Blei, aber es sind keine abbauwürdigen Erze bekannt. Heute gewinnt man Gallium als Nebenprodukt bei der Bauxit-Aufarbeitung (Aluminium-Herstellung). Die „ergiebigen“ Surinam-Bauxite enthalten 0,008 % Gallium.

Eka-Silicium wurde im Jahre 1886 von CLEMENS WINKLER (1838 – 1904) erstmalig isoliert und „Germanium“ genannt. MENDELEJEW hatte dessen Eigenschaften im Jahre 1871 vorhergesagt. Germanium ist keinesfalls selten, seine globale Häufigkeit liegt bei 1,5 Gramm pro Tonne, aber es gibt keine abbauwürdigen Erze, man gewinnt es als Nebenprodukt aus bestimmten Kupfer- und Zinkerzen.

Die Struktur des Periodensystems ergibt sich (fast) zwanglos, wenn man die Elemente nach steigendem Atomgewicht ordnet. Um den Leser nicht zu verwirren, gehe ich von der unhistorischen Voraussetzungen aus, dass alle Elemente schon bekannt sind, insbesondere alle Edelgase, die i.W. von WILLIAM RAMSEY zwischen 1895 und 1898 isoliert wurden - MENDELEJEW kannte die Edelgase noch nicht!

Es war schon länger bekannt (s.o.), dass sich die chemischen Eigenschaften der Elemente, geordnet nach steigendem Atomgewicht, alle acht Elemente wiederholen. Es lag daher nahe, die Elemente in einer 8-spaltigen Tabelle anzuordnen:

K	H							He
L	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
M	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Br	Kr						

Offenbar brechen die rot markierten Elemente die angenommene Ordnung – Eisen (Fe) ist kein Edelgas!

Die Ordnung lässt sich jedoch wiederherstellen, indem man die obige Tabelle zwischen Spalte 2 und 3 „aufschneidet“ und zehn weitere Spalten einschiebt:

	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
K	H								He
L	Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
M	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
N	K	Ca	Sc - Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
O	Rb	Sr	Y - Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
P	Cs	Ba	La						

Fährt man nun in gleicher Weise fort, wird die Ordnung abermals durchbrochen. Diesmal sind die „Störenfriede“ die 14 „Lanthanidenelemente“ und die 14 „Actinidenelemente“. Um auch diese einzufügen, wird die Tabelle hinter Lanthan (La) abermals aufgetrennt, wobei 14 weitere Spalten eingeschoben werden:

	I	II				III	IV	V	VI	VII	VIII
K	H										² He
L	Li	⁴ Be				⁵ B	C	N	O	F	¹⁰ Ne
M	Na	¹² Mg				¹³ Al	Si	P	S	Cl	¹⁸ Ar
N	K	²⁰ Ca	²¹ Sc		²² Ti - ³⁰ Zn	³¹ Ga	Ge	As	Se	Br	³⁶ Kr
O	Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y		⁴⁰ Zr - ⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	Sn	Sb	Te	J	⁵⁴ Xe
P	Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce - ⁷¹ Lu	⁷² Hf - ⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	Pb	Bi	Po	At	⁸⁶ Rn
Q	Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th - ¹⁰³ Lr							

Die hier entwickelte Tabelle bezeichnet man als „Langperiodisches System“. Es besteht aus einer „ultrakurzen Periode“ (K), zwei „Kurzperioden“ (L, M), zwei „Langperioden“ (N, O) und zwei „überlangen Perioden“ (P, Q). Die römischen Zahlen benennen die „Hauptgruppen“.

Die schwarz dargestellten Elemente bezeichnet man als „Hauptgruppenelemente“, die rot dargestellten als „Nebengruppenelemente“ und die blau dargestellten als „Lanthaniden“ bzw. „Actiniden“. Beginnend mit Polonium (Po) sind alle folgenden Elemente radioaktiv.

Ferner sind alle belegten Kästchen durchnummeriert. Diese Nummern bezeichnete man schon seit MENDELEJEV als „Ordnungszahlen“. Eine physikalische Bedeutung kam ihnen zunächst nicht zu.

Dies änderte sich, als der Engländer HENRY MOSELEY (1887 – 1915) im Jahre 1913 erkannte, dass die Ordnungszahlen die Anzahl der positiven Elementarladungen des Atomkernes und somit die Anzahl der negativen Elektronen der Elektronenhülle des Atoms angeben. Zugleich konnte er zeigen, dass man aus der Wellenlänge der K α -Linie des RÖNTGEN-Spektrums eines Elementes die Ordnungszahl desselben eindeutig ermitteln kann.

Mit dieser Erkenntnis konnte man nun den Elementen Kalium/Argon und Tellur/Jod zweifelsfrei ihre Plätze im Periodensystem zuweisen, denn das Atomgewicht von Kalium ist etwas kleiner als das Atomgewicht von Argon, desgleichen das Atomgewicht von Jod, verglichen mit Tellur:

$$\text{ATG}_K = 39,100 < \text{ATG}_{Ar} = 39,944$$

$$\text{ATG}_J = 126,91 < \text{ATG}_{\text{Te}} = 127,61$$

Diese „Anomalien“ zeigten, dass die Anordnung der Elemente im Periodensystem durch die Kernladungszahl bestimmt wird und nicht durch das Atomgewicht, obwohl dieses mit der Kernladungszahl eng korreliert ist.

Gelöst wurde das Rätsel der o.g. Anomalien durch den Kanadier ARTHUR JEFFREY DEMPSTER (1886 – 1950), den Engländer FRANCIS WILLIAM ASTON (1877 – 1945) und dem Engländer JAMES CHADWICK (1891 – 1974).

DEMPSTER konstruierte 1918 den ersten leistungsfähigen Massenspektrographen, mit dem es möglich war, absolute Atomgewichte, gemessen in kg, zu bestimmen. Er perfektionierte dieses Gerät bis 1936. Zeitgleich entwickelte der Engländer ASTON im Jahre 1918 ebenfalls einen Massenspektrographen. Beiden Physikern gelang es dann nachzuweisen, dass Elemente in aller Regel Gemenge aus unterschiedlichen Atomsorten sind, die alle dieselbe Kernladungszahl besitzen, jedoch unterschiedliche absolute Atomgewichte. Da die chemischen Eigenschaften ausschließlich von der Kernladungszahl (= Elektronenzahl der Elektronenhülle) abhängen, besitzen diese Atome alle dieselben chemischen Eigenschaften und dieselbe Ordnungszahl, sie müssen also im Periodensystem in dasselbe „Kästchen“ eingetragen werden. Man nannte diese unterschiedlichen Atomsorten daher „Isotope“ (iso = gleich, topos = Ort). DEMPSTER und ASTON konnten weit über 200 Isotope identifizieren!

Die Ursache für die „Isotopie“ wurde dann im Jahre 1932 von dem Engländer JAMES CHADWICK (1891 – 1974) aufgeklärt, dem es gelang, das schon vorher postulierte Neutron experimentell nachzuweisen. Isotope sind nach CHADWICK Atome, deren Kerne dieselbe Anzahl positiver Protonen enthalten, jedoch eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen – daher die unterschiedlichen absoluten Atomgewichte.

Die Herleitung der Struktur des Periodensystemes

MENDELEJEV und seine Zeitgenossen hatten keine Möglichkeit, die eigenartige Struktur des Periodensystemes zu erklären. Auffallend war, dass bestimmte „magische Zahlen“ eine Rolle spielten, nämlich 2, 6, 10 und 14, wobei sich diese Zahlen um jeweils vier Einheiten unterscheiden.

Heute erklärt man die Struktur (vorgeblich) mit dem BOHRSCHEM Atommodell, tatsächlich greift man auf die Terminologie des BOHR-SOMMERFELDSCHEN Atommodells zurück („Hauptschalen“, „Unterschalen“), wobei diese Bezeichnungen nur sprachlich bequeme Metaphern für die jeweiligen Hauptquantenzahlen „n“ und die jeweiligen Nebenquantenzahlen „l“ sind. Die moderne Quantentheorie zeigt ja, dass es unmöglich ist, der Elektronenhülle einen quasi-geometrischen Aufbau zuzuordnen – Elektronenbahnen lassen sich grundsätzlich nicht berechnen!

Zudem macht die Erklärung gleich mehrere Anleihen bei der modernen Quantenphysik:

[illegible]

1. Der Zustand eines Elektrons wird nicht durch die drei SOMMERFELDSCHEN Quantenzahlen „n“, „l“ und „m“ allein beschrieben, es kommt vielmehr noch die 1924 von PAULI eingeführte Spinquantenzahl „s“ hinzu, die nur die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen kann.
2. Es gilt das „PAULI-Verbot“: *Innerhalb einer Elektronenhülle unterscheiden sich alle Elektronen in mindestens einer Quantenzahl (d.h., es kommen niemals zwei oder mehr Elektronen mit demselben Quantenzahlensatz vor).*
3. Die Nebenquantenzahl „l“ läuft von 0 bis (n-1) und nicht, wie nach SOMMERFELD, von 1 bis n.

	n	l	m	s
K	1	0	0	+/-
L	2	0	0	+/-
		1	-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
M	3	0	0	+/-
		1	-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
		2	-2	+/-
			-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
			+2	+/-
N	4	0	0	+/-
		1	-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
		2	-2	+/-
			-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
			+2	+/-
		3	-3	+/-
			-2	+/-
			-1	+/-
			0	+/-
			+1	+/-
			+2	+/-
			+3	+/-

Betrachten wir nun die maximale Anzahl der Elektronen in einer „Hauptschale“, also mit Quantenzahlensätzen mit derselben Hauptquantenzahl n:

Der Übersichtlichkeit wegen wurden in der obigen Tabelle die Spinquantenzahlen $s = +\frac{1}{2}$ und $s = -\frac{1}{2}$ durch die Symbole „+“ und „-“ ersetzt.

Für $n = 1$ ergeben sich folglich zwei Quantenzahlsätze, nämlich

$$\{1, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$$

$$\{1, 0, 0, -\frac{1}{2}\}$$

Für $n = 2$ erhält man die Quantenzahlsätze

$$\{2, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 0, 0, -\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, -1, +\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, -1, -\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, 0, +\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, 0, -\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, +1, +\frac{1}{2}\}$$

$$\{2, 1, +1, -\frac{1}{2}\}$$

Offenbar treten auch hier die „magischen Zahlen“ 2 (grau markiert) und 6 (grün markiert) auf. $n = 3$ führt zusätzlich zur „magischen Zahl“ 10 (rot markiert) und $n = 4$ liefert darüber hinaus die „magische Zahl“ 14 (blau markiert).

Versuchen wir nun, den Elektronen der Elektronenhülle Quantenzahlsätze derart zuzuordnen, dass diese die Struktur des Periodensystems widerspiegeln. Vorläufige Annahme: Die Hauptschalen werden der Reihe nach aufgefüllt.

Hier die Quantenzahlsätze von Wasserstoff, Helium, Lithium und Fluor:

H	He	Li	F
$\{1\ 0\ 0\ +\}$	$\{1\ 0\ 0\ +\}$	$\{1\ 0\ 0\ +\}$	$\{1\ 0\ 0\ +\}$
	$\{1\ 0\ 0\ -\}$	$\{1\ 0\ 0\ -\}$	$\{1\ 0\ 0\ -\}$
		$\{2\ 0\ 0\ +\}$	$\{2\ 0\ 0\ +\}$
			$\{2\ 0\ 0\ -\}$
			$\{2\ 1\ -1\ +\}$
			$\{1\ 1\ -1\ -\}$
			$\{1\ 1\ 0\ +\}$
			$\{1\ 1\ 0\ -\}$
			$\{1\ 1\ +1\ +\}$

Die Angabe aller Quantenzahlsätze ist offenbar sehr umständlich, man verwendet daher eine kompaktere Notation:

Hauptquantenzahl n	Schale	maximale Elektronenzahl
1	K	2
2	L	2 + 6
3	M	2 + 6
4	N	2 + 6 + 10
5	O	2 + 6 + 10
6	P	2 + 6 + 10 + 14
7	Q	2 + 6 + 10 + 14

Nebenquantenzahl l	Unterschale	maximale Elektronenzahl
0	s	2
1	p	6
2	d	10
3	f	14

Elektronenkonfigurationen:

H	$1s^1$	(lies „1 s 1“)
He	$1s^2$	(lies „1 s 2“)
Li	$1s^2 2s^1$	(lies „1 s 2, 2 s 1“)
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	(lies „1 s 2, 2 s 2, 2 p 5“)

Hierbei ist die vorangestellte Zahl die Hauptquantenzahl n, der Folgebuchstabe steht für die Unterschale, die hochgestellte Zahl für die Zahl der Elektronen in der betreffenden Unterschale

Da die Elektronen eines Edelgases offenbar an keinen chemischen Reaktionen teilnehmen, lässt sich die obige Notation noch weiter vereinfachen:

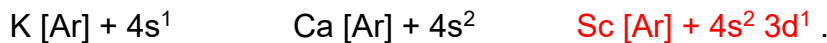
Li:	$[\text{He}] + 2s^1$	(lies „Heliumrumpf plus 2 s 1“)
Al:	$[\text{Ne}] + 3s^2 3p^1$	(lies „Neonrumpf plus 3 s 2, 3 p 1“)

Die Elektronen jenseits des Edelgasrumpfes werden als „Außenelektronen“ bezeichnet.

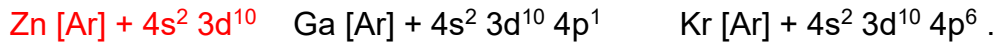
Die Annahme, dass die Hauptschalen „der Reihe nach“ aufgefüllt werden, ist bis zum Argon zutreffend:

Na:	$[\text{Ne}] + 3s^1$	Al:	$[\text{Ne}] + 3s^2 3p^1$	Ar:	$[\text{Ne}] + 3s^2 3p^6$.
-----	----------------------	-----	---------------------------	-----	-----------------------------

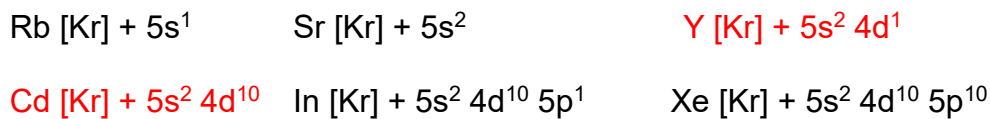
Für Kalium erwartet man folglich die Elektronenkonfiguration $K [Ar] + 3d^1$. Dies harmoniert jedoch nicht mit der Struktur des Periodensystems. Offenbar wird zunächst die 4s-Unterschale aufgefüllt und erst danach die 3d-Unterschale:



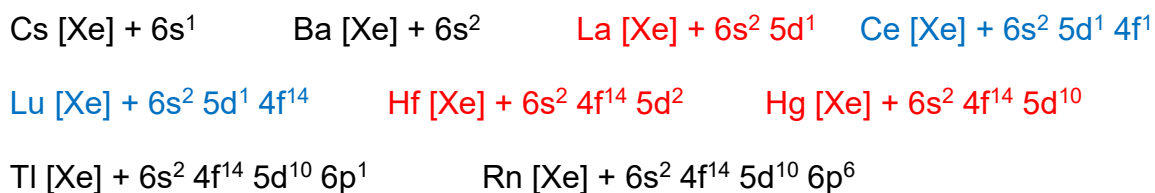
Nun wird die 3d-Unterschale aufgefüllt, dann die 4p-Schale:



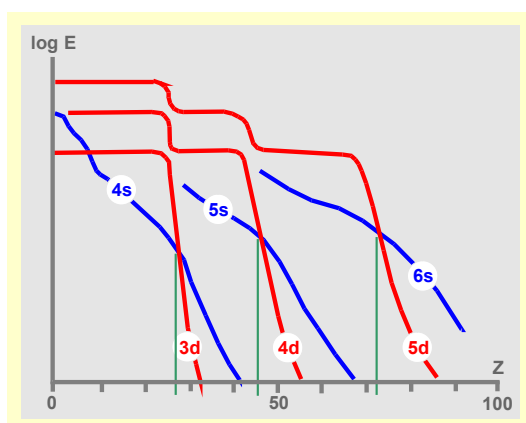
Auch die 4d-Unterschale wird erst nachträglich aufgefüllt:



Für $n = 4$ steht zusätzlich eine 4f-Unterschale zur Verfügung; diese wird aber erst nach Erreichen von $n = 6$ nachträglich aufgefüllt:



Das BOHR-SOMMERFELDSCHES Atommodell, ergänzt durch die Spinquantenzahl s und das PAULI-Verbot, ermöglicht es, die Struktur des Periodensystems zu verstehen, obwohl dieses Modell für diesen Zweck gar nicht gedacht war! Zudem lassen sich zahlreiche chemische Eigenschaften der Elemente über die „Außenelektronenkonfiguration“ herleiten (s.u.). Für ein vollständiges Verständnis reicht dies jedoch nicht aus:



Jedes physikalische System hat das Bestreben, in den energetisch niedrigsten Zustand überzugehen. Offenbar kostet der Einbau eines Elektrons in die ab $n = 3$ offene d-Unterschale so viel Energie, dass dieser Einbau unterbleibt. Erst nach Auffüllen der 4s-Unterschale ist die Energie der 3d-Unterschale soweit gesunken, dass sie nun aufgefüllt werden kann. Um die Struktur des Periodensystems wirklich zu verstehen, müssen die Energieniveaus aller Unterschalen in Abhängigkeit von der Zahl der Elektronen der Elektronenhülle

berechnet werden. Die moderne Quantenphysik leistet dies tatsächlich, allerdings ist der Rechenaufwand (Viel-Elektronen-System) ganz erheblich.

Die obige Graphik zeigt die Energien der unterschiedlichen Elektronen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl (PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*). Man erkennt, dass die Energieniveaus der d-Schalen für kleine Kernladungszahlen sehr hoch liegen, dann aber schlagartig unter die Energien der s-Schalen absinken. Die errechneten Schnittpunkte liegen bei den Ordnungszahlen 27 (statt 21, Sc), 45 (statt 39, Y) und 72 (statt 57, La).

Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
K	H							He
L	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
M	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
N	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
O	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
P	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*
Q	Fr*	Ra*						

Hauptgruppenelemente besitzen leere und/oder vollständig aufgefüllte d- und/oder f-Unterschalen. Da vollständig aufgefüllte d- und f-Unterschalen sehr stabil sind, werden die chemischen Eigenschaften dieser Elemente ausschließlich durch die s- und p-Elektronen der äußeren Hauptschale bestimmt.

Regel:

Alle Atome sind bestrebt, „auf kürzestem Wege“ Edelgaskonfiguration zu erreichen.

Beispiele: $\text{Na} [\text{Ne}] + 3s^1 \rightarrow \text{Na}^+ [\text{Ne}] + e^-$

$\text{Cl} [\text{Ne}] + 3s^2 3p^5 + e^- \rightarrow \text{Cl}^- [\text{Ar}]$

Daraus folgt zunächst, dass die Elemente der linken Hälfte des Periodensystems Elektronendonatoren (= Reduktionsmittel) sind, die der rechten Hälfte Elektronenakzeptoren (= Oxidationsmittel).

Lithium ($[\text{He}] + 2s^1$) besitzt einen dreifach-positiv geladenen Kern, zwei positive Elementarladungen werden von den Elektronen des He-Rumpfes abgeschirmt, auf das Außenelektron wirkt folglich nur eine positive Elementarladung.

Cäsium ($[\text{Xe}] + 6s^1$) besitzt einen Kern mit 55 positiven Elementarladungen, 54 dieser Ladungen werden von den Elektronen des Xe-Rumpfes abgeschirmt, auch hier wirkt auf das Außenelektron nur eine positive Elementarladung.

Nun nimmt aber die COULOMBSISCHE Anziehungskraft mit dem Quadrat der Entfernung ab, das Außenelektron des Cäsiums ist somit viel schwächer gebunden als das des Lithiums; folglich ist Cäsium ein viel stärkerer Elektronendonator als Lithium bzw. ein viel stärkeres Reduktionsmittel. Und tatsächlich entzündet sich elementares Cäsium sofort bei Kontakt mit Luft!

Diese Überlegungen führen zu folgender Gesetzmäßigkeit:

In der linken Hälfte des Periodensystems nimmt die Elektronendonatoreigenschaft von rechts nach links und von oben nach unten zu – Caesium ist der stärkste Elektronendonator bzw. das stärkste Reduktionsmittel.

Ganz analoge Überlegungen führen für die rechte Hälfte des Periodensystems zu folgender Regel:

In der rechten Hälfte des Periodensystems nimmt die Elektronenakzeptoreigenschaft von links nach rechts und von unten nach oben zu – Fluor ist der stärkste Elektronenakzeptor bzw. das stärkste Oxidationsmittel.

Beide Regeln zusammen legen nahe, dass man die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente am besten wiedergibt, indem man das Periodensystem der Hauptgruppenelemente durch eine Diagonale teilt, die von links oben nach rechts unten verläuft. Links dieser Diagonalen findet man die Elektronendonatoren (Metalle), rechts davon die Elektronenakzeptoren (Nichtmetalle), in der Nähe der Diagonalen befinden sich die „amphoteren Metalle“ und die (ebenfalls amphoteren) Halbmetalle.

Metalle

Diese Elemente geben im elementaren Zustand ihre locker gebundenen s-Elektronen leicht ab – diese bilden dann ein leicht bewegliches „Elektronengas“, das die hohe Leitfähigkeit bedingt, aber auch das hohe Reflektionsvermögen („Metallglanz“).

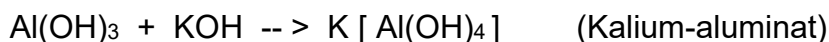
Nichtmetalle

Diese Elemente sind stets Elektronenakzeptoren, im elementaren Zustand handelt es sich um Nichtleiter. Die Differenz zwischen niedrigster und höchster Oxidationszahl ist stets 8 (gilt nicht für die Nichtmetalle der ersten Kurzperiode). Beispiele:



Amphotere Metalle

Echte Metalle, deren Hydroxide in einem Überschuss von KOH (z.B.) löslich sind; im entstehenden Salz vertritt das Metall im Säurerest ein Nichtmetall (in der Tabelle orange markiert). Beispiel:



Typische amphotere Metalle sind Beryllium, Aluminium, Zinn und Blei.

Halbmetalle

Halbmetalle zeigen Metallglanz und elektrisches Leitvermögen, allerdings ist das Leitvermögen geringer als das echter Metalle; zudem nimmt das Leitvermögen mit steigender Temperatur zu, während dieses bei echten Metallen dann abnimmt. Unter dem Hammer werden Halbmetalle im Gegensatz zu echten Metallen pulverisiert, man bezeichnet sie daher auch als „Sprödmetalle“. Eine eindeutige Abgrenzung der Halbmetalle von den Nichtmetallen ist nicht möglich, so besitzt beispielsweise Selen eine

graue halbmimetallische Modifikation, aber auch eine rote eindeutig nichtmetallische. Generell sind Halbmetalle „amphoter“. Typische Halbmetalle sind Arsen, Antimon und Wismuth (im Periodensystem der Hauptgruppenelemente blau markiert).

Das Periodensystem der Nebengruppenelemente

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
O	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
P	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Q	Ac*									

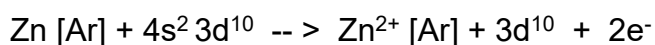
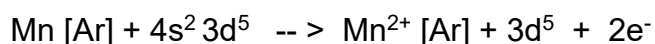
Nebengruppenelemente besitzen alle die folgende Außenelektronenkonfiguration:

$$(n+1) s^2 n d^{1-10}$$

Wegen der beiden s-Elektronen, die leicht abgegeben werden können, zählen alle Nebengruppenelemente zu den Metallen. Um die Ionenwertigkeit zu verstehen, benötigt man die folgende Regel:

Halb aufgefüllte d-Schalen und vollständig aufgefüllte d-Schalen sind sehr stabil.

Dies erklärt sofort, weshalb Mangan und Zink nur zweifach-positiv geladene Ionen bilden:



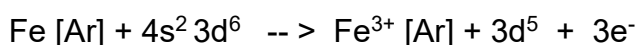
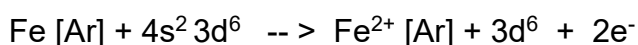
Außerdem ergibt sich für Mangan als höchste Oxidationszahl +7 (KMnO₄).

Zahlreiche weitere Wertigkeiten und maximale Oxidationszahlen lassen sich vorher-sagen; hier einige Beispiele:

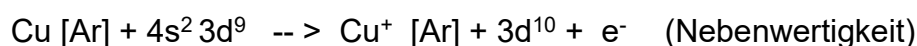
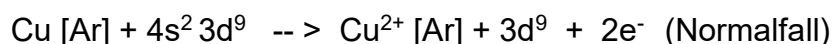
Scandium, Yttrium und Lanthan bilden ausschließlich dreifach-positiv geladene Ionen:



Eisen bildet Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen:



Kupfer bildet Cu²⁺ und Cu⁺-Ionen:

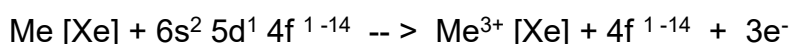


Im zweiten Fall stabilisiert sich die 3d-Schale, indem sie ein Elektron der 4s-Schale aufnimmt und so zur stabilen 3d¹⁰-Schale wird.

Die Lanthanidenelemente

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
P	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

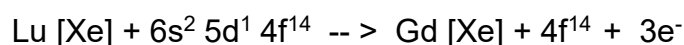
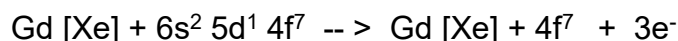
Alle Lanthaniden besitzen die Elektronenkonfiguration [Xe] + 6s² 5d¹ 4f¹⁻¹⁴. Es handelt sich daher durchweg um Metalle, sie bilden (fast) stets dreifach-positiv geladene Ionen:



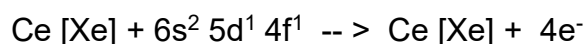
Um die Nebenwertigkeiten einiger Lanthaniden zu verstehen, benötigt man die folgende Regel:

Halb aufgefüllte f-Schalen und vollständig aufgefüllte f-Schalen sind sehr stabil.

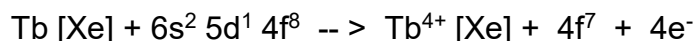
Diese Regel erklärt zunächst einmal, weshalb die Elemente Gadolinium und Luthetium streng dreiwertig sind:



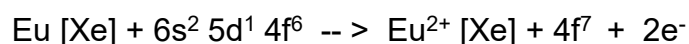
Cer besitzt nur ein f-Elektron, das unter bestimmten Bedingungen abgegeben werden kann; Cer bildet also auch Ce⁴⁺-Ionen:



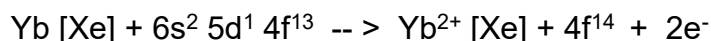
Nun ist Ce³⁺ viel stabiler als Ce⁴⁺, die Reaktion Ce⁴⁺ + e⁻ → Ce³⁺ ist daher stark begünstigt, Ce⁴⁺ ist folglich ein sehr starkes Oxidationsmittel. Dies nutzt man in der analytischen Chemie aus (Cerimetrie). Eine ganz analoge Überlegung gilt für Terbium:



Europium wiederum kann auch Eu²⁺-Ionen bilden:



Hier stabilisiert sich die 4f-Schale durch Aufnahme des 5d¹-Elektrons und es können dann nur noch die beiden 6s-Elektronen abgegeben werden; die Verhältnisse entsprechen denen der Cu⁺-Bildung (s.o.). Bei Ytterbium liegen ganz analoge Verhältnisse vor:



Zusammenfassung

Das „erweiterte BOHR-SOMMERFELDSCHES Atommodell“ leistet noch viel mehr, als hier gezeigt wurde: Es ermöglicht in vielen Fällen die Koordinationszahl von Komplexen vorherzusagen und es erklärt auch in etlichen Fällen die „anormalen Wertigkeiten“ von komplex gebundenen Elementen – so ist Kobalt zwar streng zweiwertig, in Komplexen jedoch gewöhnlich dreiwertig. Dies alles hier darzulegen ist jedoch nicht Thema dieser Schrift – der Leser sei auf einschlägige Lehrbücher der Chemie verwiesen.

Die hier an einfachen Beispielen gezeigte Leistungsfähigkeit ist umso erstaunlicher, als das Modell für die Vorhersage der Feinstruktur von Spektrallinien entwickelt wurde, nicht jedoch für die Vorhersage der chemischen Eigenschaften der Elemente!

Das Modell hat jedoch auch seine Grenzen: So kann z.B. die Dreiwertigkeit von Chrom nicht erklärt werden, auch nicht die Zweiwertigkeit von Kobalt und Nickel, und für große Hauptquantenzahlen versagt es ganz: So lassen sich die Wertigkeiten der Actiniden im Gegensatz zu denen der Lanthaniden nicht erklären, und von Xenon, das nullwertig sein sollte, kennt man heute mehrere Dutzend stabile Verbindungen.

Diese Abweichungen kommen für große Hauptquantenzahlen dadurch zustande, dass die Außenelektronen sehr locker gebunden sind und dadurch sehr anfällig sind für „Störgrößen“, die sich bei kleineren Kernladungszahlen bzw. kleineren Hauptquantenzahlen nicht durchsetzen können.

Für ein vollständiges Verständnis der Verhältnisse ist es erforderlich, die Energieniveaus aller Außenelektronen vor und nach einer Ionen- oder Komplexbildung zu berechnen. Die moderne Quantenphysik ist hierzu zwar in der Lage (s.o.), aber das einzige „alltagstaugliche“ Atommodell wird das „erweiterte BOHR-SOMMERFELDSCHES Atommodell“ bleiben. Will man mehr, muss man sehr abstrakte Kalküle in Kauf nehmen.

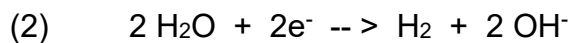
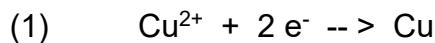
A 12.1 BATTERIEN UND AKKUMULATOREN

Einführung

Taucht man einen Zinkstab in reines Wasser, gibt dieser Zn^{2+} -Ionen ab und lädt sich dementsprechend gegenüber dem Wasser negativ auf. Die abgegebene Ionenmenge ist hierbei verschwindend gering, denn die entstehende elektrische Doppelschicht verhindert ein weiteres Austreten von Kationen.

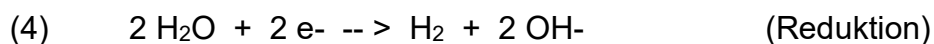
Taucht man zusätzlich einen Kupferstab in das mit Wasser gefüllte Gefäß, geschieht am Kupferstab dasselbe, allerdings ist der Zinkstab wegen des höheren „Ionisationsdruckes“ des unedleren Zinks stärker negativ aufgeladen als der Kupferstab. Mit einem „idealen“ Voltmeter (völlig stromlose Messung!) würde man nun zwischen den beiden Stäben eine Spannungsdifferenz messen.

Verbindet man die Stäbe mit einem Draht, fließt kurzzeitig ein minimaler Strom zum Kupferstab, an dessen Oberfläche nacheinander zwei Reaktionen ablaufen:



Die durch Kupferionen bewirkte Doppelschicht verschwindet, dafür entsteht nun eine elektrische Doppelschicht aus negativen OH-Ionen und der Stromfluss kommt zum Erliegen. Die umgesetzten Substanzmengen sind so gering, dass sich die hier beschriebenen Vorgänge kaum messen lassen, dasselbe gilt für den kurzzeitig fließenden Strom.

Versetzt man nun das Wasser mit einem Salz, z.B. KNO_3 , lässt sich ein permanenter Strom nachweisen, da die K^+ -Ionen und die NO_3^- -Ionen die elektrischen Doppelschichten permanent abbauen: NO_3^- -Ionen wandern zu Zinkstab und neutralisieren die positiven Ladungen der austretenden Zn^{2+} -Ionen, K^+ -Ionen wandern zum Kupferstab und neutralisieren die negativen Ladungen der sich ständig bildenden OH-Ionen. Es liegt jetzt ein Stromkreis vor mit drei Arten von Ladungsträgern: Elektronen, Nitrat-Anionen und Kalium-Kationen. Letztlich läuft die folgenden Redoxreaktionen ab:



Ganz allgemein gilt:

Lässt man die Teilreaktionen einer Redoxreaktion räumlich getrennt ablaufen, kann man mit einer derartigen Anordnung Reaktionsenergie z.T. in elektrische Energie umwandeln.

GALVANISCHE Ketten

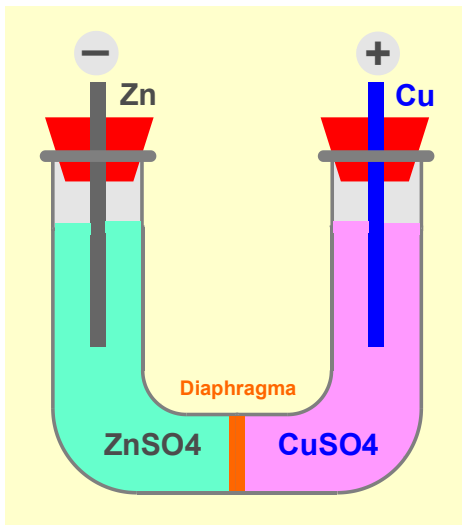
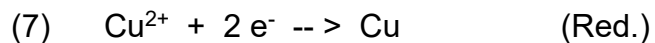
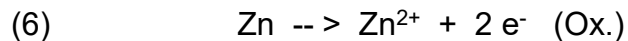


Abb. A12.1 Zn-Cu-Element

Abbildung A12.1 zeigt eine typische „GALVANISCHE Kette“ („GALVANISCHES Element“). Zwei Metallstäbe tauchen in die konzentrierten Lösung ihres eigenen Salzes; die beiden „Halbzellen“ sind über eine poröse Platte, dem „Diaphragma“, miteinander leitend verbunden. Verwendet man Kupfer und Zink, erhält man ein „DANIELLSCHES Element“, benannt nach dem Engländer JOHN FREDERIC DANIELL (1790 – 1845), der diese Batterie 1835 erfand.

Bei Kurzschluss laufen die folgenden Reaktionen ab:



Zudem wandern Sulfationen von der Cu-Halbzelle (negativer Ladungsüberschuß) in die Zn-Halbzelle (positiver Ladungsüberschuß).

Die Elektrolytfüllungen haben aber noch weitere Aufgaben:

1. Da beide Lösungen konzentriert sind, verändern sich ihre Konzentrationen bei Stromfluss praktisch nicht. Damit bleibt aber auch die Spannungsdifferenz zwischen den Halbzellen während des Entladevorganges weitgehend konstant.
2. Die Kupfersulfatlösung sorgt zudem dafür, dass am Kupferstab Reaktion (7) abläuft und nicht Reaktion (4), denn der entstehende Wasserstoff würde den Kupferstab mit einer dünnen Gashaut überziehen, wodurch der Stromfluss weitgehend zum Erliegen käme.

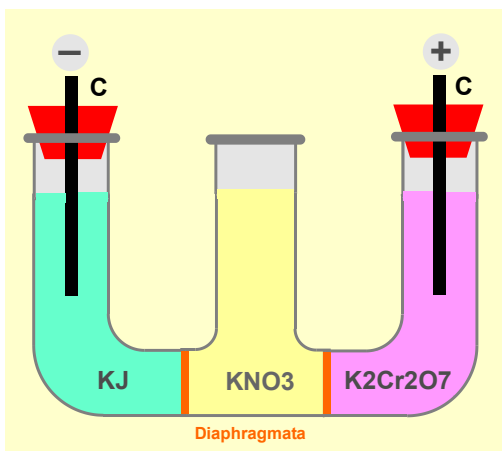


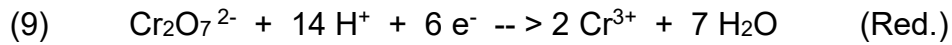
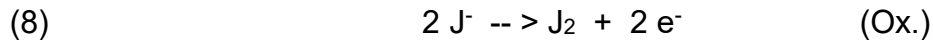
Abb. A12.2 Redoxkette

Redoxketten

Abbildung A12.2 zeigt eine typische Redoxkette. Der mittlere Schenkel verhindert eine Berührung der Halbzellenfüllungen, so dass es an den Diaphragmata zu keiner Redoxreaktion kommen kann. Beim Füllen der Kette befüllt man den mittleren Schenkel zuerst. Die Dichromatlösung muss stark sauer sein (in der Abbildung nicht angegeben!).

Bei Kurzschluss kann man schon nach wenigen Minuten das Auftreten von elementarem Jod an der negativen Kohleelektrode beobachten.

Es laufen die folgenden Reaktionen ab:



Im Anfangsunterricht sind Redoxketten gute Beispiele, an denen die Schüler das Aufstellen von Redox-Teilgleichungen üben können, zudem dienen sie der Vertiefung des Verständnisses von Redoxvorgängen. Bei der Kombination der Halbzellen sind der Phantasie kaum Grenzen gesetzt.

Als Oxidationsmittel kommen infrage:

Saure KMnO_4 -Lösung

Saure $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung

Cer-IV-Lösung

Als Reduktionsmittel kommen infrage:

Jodid, Sulfit, Nitrit, Dithionit, Eisen-II, Cr-II, Formaldehyd

Eine Cr^{2+} -Lösung lässt sich recht einfach herstellen: Eine Lösung von Cr-III-sulfat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Zinkperlen versetzt. Dann erhitzt man solange zum Sieden, bis die Farbe nach tiefblau umschlägt. Cr^{2+} ist ein äußerst starkes Reduktionsmittel, das sofort mit Sauerstoff reagiert. Man bewahrt die Lösung über Zink auf, wobei man das Gefäß mit Stickstoff spült und mit einem Gärröhrchen versieht (Zink, H_2 -Entwicklung!), das man mit einer alkalischen Hydrochinonlösung füllt.

Arbeitet man mit Formaldehyd, muss man der Formaldehydlösung ein Leitsalz zugeben, am besten Kaliumnitrat.

Zu beachten ist, dass die hier angeregten Versuche nur dann gelingen, wenn die Teilreaktionen nicht kinetisch gehemmt sind: So wirken z.B. Nitrat oder Perchlorat selbst in saurer Lösung unter den obigen Bedingungen nicht als Oxidationsmittel!

Historische Batterien

Zunächst eine Begriffsklärung: Schaltet man zwei Halbzellen (s.o.) zusammen, erhält man ein „elektrisches Element“ oder eine „elektrische Kette“. Schaltet man mehrere „Elemente“ hintereinander, um die Gesamtspannung zu erhöhen, erhält man eine „Batterie“. Im heutigen Sprachgebrauch wird diese Unterscheidung nicht mehr beachtet – jede Baueinheit, die auf chemischen Wege Strom liefert, wird unterschiedslos als „Batterie“ bezeichnet.

Bis etwa 1870 waren in physikalischen und chemischen Instituten die einzigen Stromquellen Batterien, wobei dutzende solcher „Elemente“, jedes so groß wie ein WECK-Glas, parallel geschaltet wurden, um die nötigen Stromstärken zu erreichen. Da diese „Elemente“ jeweils nur etwa 1 Volt Spannung hergaben, wurden zudem Dutzende parallel geschalteter Batteriesätze zusätzlich hintereinander geschaltet. Man sagt, dass

junge Physiker die Qualität eines Institutes nach der Leistungsfähigkeit seiner Batteriesätze beurteilten. Wie leistungsfähig die damaligen „Nassbatterien“ waren, kann man daran ermessen, dass man mit ihnen sogar „stromfressende“ Bogenlampen betreiben konnte!

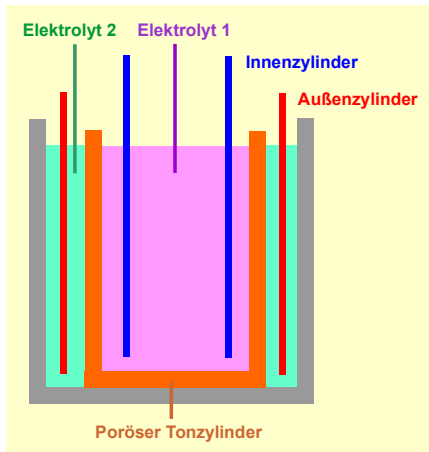


Abb. A12.3 Zwei-Elektrolyt-Nassbatterie

Angemerkt sei, dass auch die aufkommende Telegrafie auf brauchbare Batterien langer Lebensdauer angewiesen war.

Hier die Anforderungen, die brauchbare Batterien erfüllen müssen:

1. Konstante Spannung während des gesamten Entladevorganges.
2. Hohe Kurzschlussströme (also geringer Innenwiderstand).
3. Lange Lagerungsfähigkeit, gleichbedeutend mit Wartungsfreiheit.
4. Transportfähigkeit.

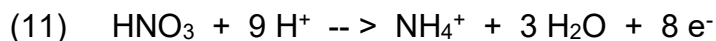
Abbildung A12.3 zeigt eine typische Nassbatterie der damaligen Zeit. Es handelte sich durchweg um „Zwei-Elektrolyt-Elemente“: Außenfüllung und Innenfüllung wurden durch einen porösen Tonzylinder getrennt, der als Diaphragma diente. Früher oder später diffundierten die Elektrolyte ineinander, die Batterien waren folglich nicht lagerungsbeständig.

Um hohe Kurzschlussströme zu gewährleisten, galt das Konstruktionsprinzip: „Große Oberflächen, kleine Abstände“.

Je nach Bauform hatten die Batterien unterschiedliche Bezeichnungen, hier soll es jedoch nur um das Grundsätzliche gehen:

Verwendet man in Abbildung A12.3 einen Innenzylinder aus Kupfer, der in eine Kupfersulfatlösung taucht, und einen Außenzylinder aus Zink, der in eine Zinksulfatlösung taucht, so erhält man ein DANIELL-Element.

ROBERT BUNSEN (1811 – 1899) schuf dann Mitte des 19. Jahrhunderts die damals leistungsfähigste Batterie, das später nach ihm benannte „BUNSEN-Element“ (s. Abb. A12.3). Der Außenzylinder besteht aus Zink, das in Schwefelsäure der Dichte 1,170 g/cm³ taucht. Der Innenzylinder ist durch einen dicken porösen Presskohlezylinder ersetzt (hohe innere Oberfläche!), der in Salpetersäure der Dichte 1,305 g/cm³ taucht und zugleich mit dieser vollgesogen ist. Bei Stromfluss laufen die folgenden Reaktionen ab:



Ein Zeitzeuge berichtet, dass 48 hintereinander geschaltete Zellen dieser Art einen Lichtbogen von 7 mm Länge erzeugen konnten!

Die Anordnung war nicht nur billig herzustellen, sie war zugleich recht robust, denn auch wenn Schwefelsäure in das Innere des Tonzylinders eindiffundierte, während gleichzeitig Salpetersäure hinausdiffundierte, blieb das BUNSEN-Element funktionsfähig. Im Falle des DANIELL-Elementes war zwar das Eindiffundieren der Zinksulfatlösung unkritisch, sobald jedoch Kupferionen den Zinkzylinder erreichten, überzog sich dieser mit Kupfer und das Element wurde unbrauchbar:

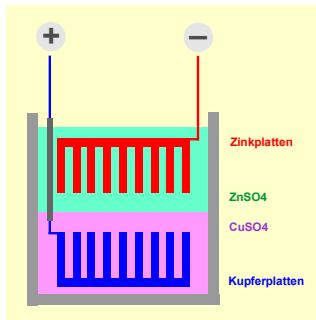
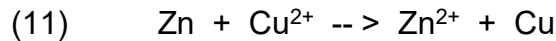


Abb. A12.4 Diaphragmaloses Element



Um hohe Kurzschlussströme zu erreichen versuchte man, das Diaphragma, also den Tonzylinder, fortzulassen. Man erreichte dies, indem man die Metallzylinder durch Plattensätze ersetzte, die übereinander angeordnet waren. Dann füllte man das Element mit einem Elektrolyten hoher Dichte und überschichtete diese Füllung dann vorsichtig mit einem Elektrolyten deutlich geringerer Dichte (Abb. A12.4). Derartige Batterien waren noch lange in Telegraphenstationen in Gebrauch.

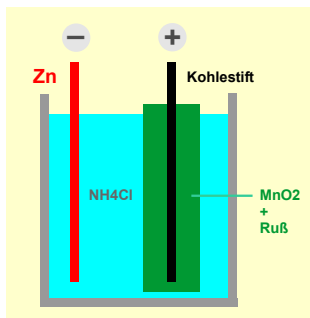
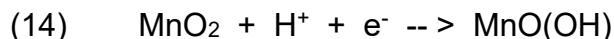
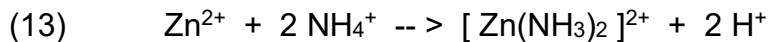


Abb. A12.5 LE-CLANCHÉ-Element



Auch hier dient ein Zinkbecher als Elektronendonator (12), wobei die austretenden Zink-Kationen sofort durch Komplexbildung „aus dem Verkehr“ gezogen werden (13). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass sich keine Zink-Kationen am Zinkblech anhäufen und Reaktion (12) behindern – die Spannung bleibt somit während des Entladevorganges konstant. Elektronenakzeptor ist eine poröse Pressmasse (große innere Oberfläche!) aus Braunstein und Graphitpulver. Letzteres bewirkt die elektrische Leitfähigkeit.

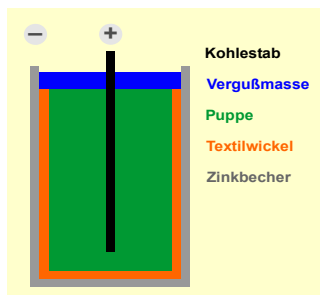
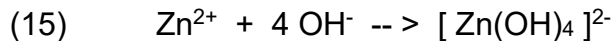


Abb. A12.6 Moderne Batterie

Abbildung A12.6 zeigt die erste „Trockenbatterie“, die von CARL GASSNER (1855 – 1942) im Jahre 1887 entwickelt wurde und bis in die siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in Gebrauch war. Sie funktioniert wie ein LECLANCHÉ-Element, die Neuerung besteht in der Verwendung eines Gels aus Ammoniumchlorid und Stärkekleister an Stelle der Ammoniumchloridlösung.

Auch bei den heute verwendeten „Alkalibatterien“ handelt es sich letztlich um LE-CLANCHÉ-Elemente, an Stelle von Ammoniumchlorid wird KOH als Elektrolyt verwendet. Statt der Komplexbildungsreaktion (13) läuft nun Reaktion (15) ab:



Außerdem ist die gesamte Alkalibatterie von einem Eisenblechmantel umgeben, der das Austreten der Elektrolytfüllung unter allen Umständen verhindert, so dass empfindliche elektronische Schaltungen nicht durch Korrosion zerstört werden können. Aus diesem Grund war es erforderlich, Ammoniumchlorid durch Kaliumhydroxid zu ersetzen, denn austretendes Ammoniumchlorid würde das Eisenblech von innen her mit der Zeit zerstören.

Klassische Akkumulatoren

Die erste beliebig oft be- und entladbare Batterie konstruierte im Jahre 1802 der Deutsche JOHANN WILHELM RITTER (1776 – 1810). Diese Batterie bestand aus 50 Kupferplättchen und mit Kochsalzlösung getränkten Löschpapierplättchen gleicher Größe. Aufgeladen wurde sie mit Hilfe einer VOLTASCHEN Säule. Die Stromspeicherung kam offenbar durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht Cu/Cu^{2+} an den „positiven“ Seiten der Kupferplättchen zustande. Diese Erfindung geriet in Vergessenheit, da der maximal entnehmbare Dauerstrom gering war.

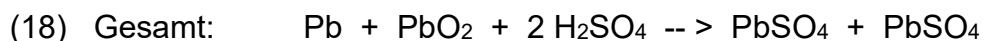
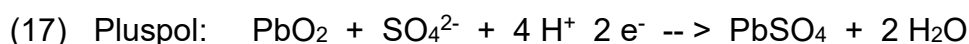
Voraussetzung für eine häufige Wiederaufladbarkeit ist das Vorliegen eines Ein-Elektrolyt-Systems, zudem müssen die beim Entladevorgang entstehenden Stoffe unlöslich sein und fest an den Elektroden haften bleiben, so dass beim Ladevorgang die Elektroden nicht nur chemisch, sondern auch geometrisch unverändert rückgebildet werden.

Im Jahre 1854 konstruierte der Deutsche WILHELM JOSEF SINSTEDEN (1803 – 1891) den Bleiakkumulator, der dann laufend verbessert wurde. Die Funktionsweise kann man leicht in einem Schulversuch demonstrieren:

Formierung: Zwei Bleibleche tauchen in verdünnte Schwefelsäure (37 Gewichtsprozent), dann legt man eine Spannung von etwa 3 Volt an. Am negativen Pol entsteht Wasserstoff, am positiven Pol überzieht sich das Bleiblech mit einer schwarzen Schicht aus Bleidioxid.

Entladung: Nach der „Formierung“ beträgt die Spannungsdifferenz zwischen den Bleichen 2 Volt, bei Kurzschluss fließt ein Strom.

Reaktionsgleichung bei Entladung:



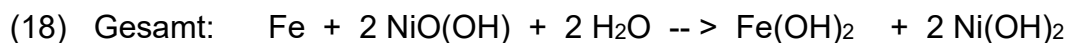
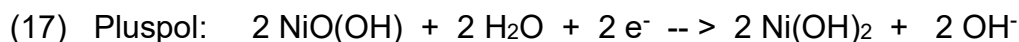
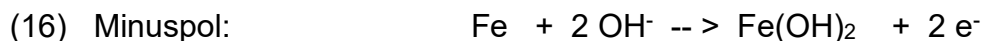
Während der Entladung überziehen sich die Platten mit unlöslichem (!) Bleisulfat. Beim Ladevorgang kehren sich die Reaktionsrichtungen um.

Moderne Blei-Akkus enthalten keine „Bleiplatten“, sondern Hartbleinetze, in deren Maschen ein poröser „Bleischwamm“ eingepresst wird (große innere Oberfläche!). Derartige Blei-Akkus liefern sehr hohe Kurzschlussströme, so dass sie als „Starterbatterien“ ideal sind. Andererseits sind sie gegen Tiefentladung sehr empfindlich.

Ein „Auto-Akku“ speichert eine Ladungsmenge von ca. 70 Amperestunden = 252.000 Coulomb. Da zur Umsetzung von 207 Gramm Blei 2x96500 Coulomb erforderlich sind, werden gerade einmal je 270 Gramm Blei am positiven und negativen Plattensatz umgesetzt!

Im Jahre 1901 wurde zeitgleich von dem US-Amerikaner THOMAS ALVA EDISON (1847 – 1931) und dem Schweden WALDEMAR JUNGNER der Nickel-Eisen-Akku erfunden, was dann zu einem langen Patentstreit führte. Dieser Akku-Typ ist zwar weniger leistungsfähig, dafür aber äußerst langlebig und robust. Insbesondere ist er gegen Tiefentladungen unempfindlich. Verwendet wurde er u.a. in den Geleuchten der Bergleute, aber auch in elektrisch betriebenen Lokomotiven, die auch auf nichtelektrifizierten Strecken verkehren sollten.

Reaktionsgleichung bei Entladung:



Elektrolyt ist eine 20%-ige KOH-Lösung. Auch hier sind alle Reaktionsprodukte unlöslich.

Das WESTONSCHE Normalelement

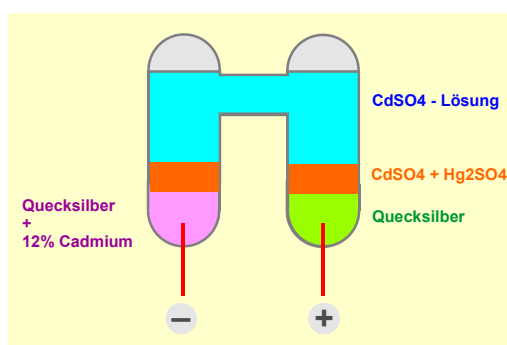


Abb. A12.7 Normalelement

Das von EDWARD WESTON (1850 – 1936) im Jahre 1911 vorgestellte „Normalelement“ dient nicht als Stromquelle sondern als leicht herzustellender Spannungsstandard. Bei 20 °C beträgt die Spannungsdifferenz 1,01865 Volt, die Temperaturabhängigkeit ist gering.

Zum Nachbau im Labor benötigt man lediglich Quecksilber, Cadmium, Cadmiumsulfat und Quecksilber-I-sulfat, ferner eine gute Waage zur Herstellung des Cadmiumamalgams. Flüssiges Quecksilber und flüssiges Amalgam wird verwendet, da auf diese Weise stets eine einwandfrei blanke und damit zwischenschichtfreie Oberfläche garantiert ist.

Die Messung erfolgt mit einem weitgehend stromlos messenden Voltmeter. Der unvermeidlich fließende Messstrom beeinflusst jedoch die Zusammensetzung der Füllung nicht, da die gesättigte CdSO₄-Lösung zusätzlich mit festem Cadmiumsulfat versetzt

ist – bei einer derartigen Anordnung bleibt die Cd^{2+} -Konzentration konstant. Das beigefügte schwerlösliche Quecksilbersulfat soll austretendes elementares Cadmium binden:



Ein Vorläufer dieses Normalelementes war die CLARK-Zelle, in der Zinkamalga zur Anwendung kam.

A 12.2 BEZUGS- UND MESSELEKTRODEN

A 12.2.1 Normal- und Standardwasserstoffelektrode

Abbildung A12.2.1 zeigt die Konstruktion einer Normalelektrode: Eine Platinelektrode taucht in eine 1-molare Salzsäure, die mit elementarem Wasserstoff gesättigt ist, da dieser ständig durch die Lösung perlt.

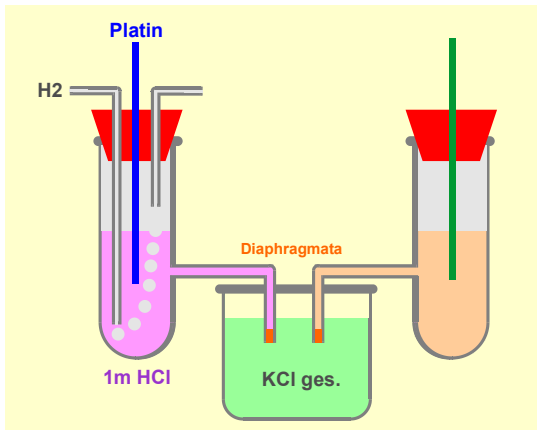


Abb.A12.2.1 Normalelektrode

Redoxvorgang: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$(23) \quad E = E_0 + 29 \cdot \log (C_{\text{H}^+}^2 / C_{\text{H}_2}) = 0 \text{ mV}$$

Schaltet man die Normalelektrode mit einer zweiten Halbzelle zusammen, geschieht dies über ein Gefäß, das mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung gefüllt ist. Diese unterdrückt unerwünschte Diffusionspotentiale an den Diaphragmata.

Vom Nachbau einer Normalelektrode sei allerdings abgeraten, denn an einem blanken Platinblech stellt sich kein stabiles Potential ein,

da die obige Redox-Reaktion „kinetisch gehemmt“ ist. Damit man mit einer derartigen Elektrode arbeiten kann, taucht man das Platinblech zunächst in eine konzentrierte Platinchloridlösung und scheidet an der Oberfläche des Bleches kathodisch Platin ab, das die Oberfläche in Form eines schwarzen Belages überzieht („Platinmohr“). Dieser Belag aus feinst verteiltem Platin wirkt als Katalysator, so dass sich das Redox-Gleichgewicht nun rasch und stabil einstellt.

Gewöhnlich verwendet man „Normalelektroden“ nur für sehr spezielle Eichzwecke, denn der Belag aus Platinmohr ist wenig stabil und muss immer wieder erneuert werden. Außerdem sind derartige Elektroden gegenüber Sauerstoff äußerst empfindlich.

Nachdem DEBYE seine Theorie der Ionenaktivitäten dargelegt hatte, ersetzte man die „Normalwasserstoffelektrode“ durch die „Standardwasserstoffelektrode“. Diese enthält eine etwa 1,2 molare Salzsäurefüllung, so dass die Aktivität der H^+ -Ionen gerade 1,0 Mol/ltr beträgt. Diese Elektrode ist gegenüber der Normalelektrode etwas positiver. Die gegen „Standardwasserstoffelektroden“ gemessenen E_0 -Werte bezeichnet man als (relative) „Standardpotentiale“. Sie werden heute ausschließlich verwendet.

Ein grundsätzliches Problem aller Bezugselektroden ist das Auftreten unerwünschter Diffusionspotentiale am Diaphragma: Zum einen bildet die Elektrodenfüllung ein Diffusionspotential aus, zum anderen die Lösung, in die die Bezugselektrode eintaucht. Diese Potentiale überlagern sich. Nun gilt aber die folgende Regel: Besitzen die Lösungen zu beiden Seiten des Diaphragmas sehr unterschiedliche Konzentrationen, so wird das Diffusionspotential ausschließlich durch die konzentriertere Lösung definiert – die konzentriertere Lösung unterdrückt das Diffusionspotential der stärker verdünnten Lösung. Aus diesem Grund wählt man als Füllung einer Bezugselektrode gewöhnlich eine konzentrierte KCl-Lösung, denn da K^+ -Ionen und Cl^- -Ionen fast gleich schnell wandern, liegt das entstehende Diffusionspotential nahe bei 0 mV.

Die KCl-Füllung wiederum zwingt dazu, als Bezugselektroden „Chlorid-Elektroden“ zu verwenden („Elektroden zweiter Art“).

A 12.2.2 Kalomel-Bezugselektrode

Abbildung A12.2.2 zeigt eine „Kalomel-Bezugselektrode“. Namensgebend ist das verwendete Quecksilber-I-chlorid, das früher auch als „Kalomel“ bezeichnet wurde. Das Redox-Gleichgewicht lautet:

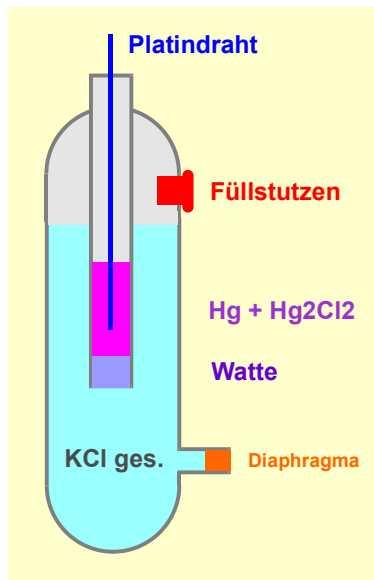
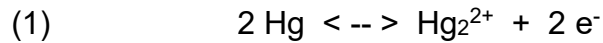


Abb. A12.2.2 Kalomel-Elektrode



Da Hg_2Cl_2 praktisch unlöslich ist, gilt für die Ionenkonzentrationen das Löslichkeitsprodukt:



Füllt man die Elektrode mit einer gesättigten KCl-Lösung, der man zusätzlich festes KCl zusetzt, ist die Chloridkonzentration absolut konstant, und wegen (2) auch die Restkonzentration von Hg_2^{2+} in der Lösung. Damit ist aber auch das durch (1) definierte Halbzellenpotential konstant.

Das Potential einer gesättigten Kalomelektrode beträgt +241,5 mV

Füllt man eine Kalomelektrode, wie hier angegeben, mit einer gesättigten KCl-Lösung plus festem KCl, kann es bei längerer Lagerung zu Kristallbildungen an der Innenseite des Diaphragmas kommen, wodurch die Elektrode zunächst unbrauchbar wird. Besser ist es, man stellt eine bei ca. 4 °C gesättigte KCl-Lösung her und füllt die Elektrode mit dieser noch kalten Lösung, wobei man auf die Zugabe von festem KCl verzichtet. Arbeitet man dann bei Raumtemperatur, ist die Lösung nur noch „fast“ gesättigt, so dass es zu keiner Kristallbildung kommen kann. Aus diesem Grunde sind Bezugselektroden oft mit einer 3-molaren oder 1-molaren KCl-Lösung gefüllt. Das Potential solcher Elektroden ist höher als das der „gesättigten Kalomelektrode“. Angaben des Herstellers beachten!

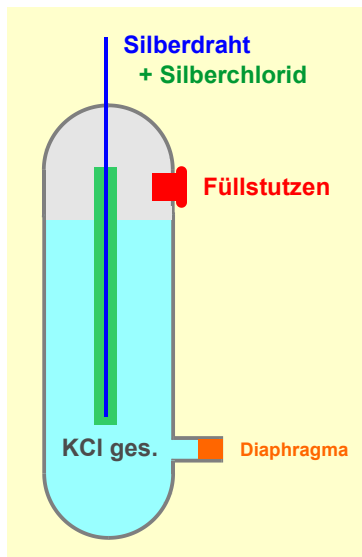
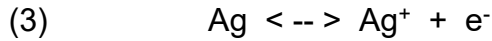


Abb. A12.2.3 Silberchlorid-Elektrode

A 12.2.3 Silberchlorid-Bezugselektrode

Zuverlässig und einfach herzustellen ist die „Silberchlorid-Bezugselektrode“ (Abb. A12.2.3). Vor dem Zusammenbau wird der Silberdraht in eine KCl-Lösung getaucht und dann anodisch mit einer AgCl -Schicht überzogen. Diese Schicht ist fest haftend, aber porös, so dass sich am Silberdraht ein Potential ausbilden kann. Hier die Gleichgewichte:



$$(4) \quad C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Cl}} = K_L$$

Die Erklärung für die Stabilität des Potentials entspricht der Erklärung, die für die Kalomel-Bezugselektrode gegeben wurde.

A 12.2.4 Glaselektrode

Taucht man einen Glasstab in eine Säure, so lädt sich dieser gegenüber der Säure positiv auf. Hier die stark vereinfachte Erklärung:

Glas ist eine unterkühlte Schmelze, es besitzt keine Kristallstruktur, vielmehr ein ausgedehntes „Silikat-Netzwerk“, in das Kaliumionen, Kalziumionen und oberflächennah auch H_3O^+ -Ionen eingelagert sind. Diesen H_3O^+ -Ionen kann man nun einen „Austrittsdruck“ zuordnen, dem der osmotische Druck der H_3O^+ -Ionen der Lösung entgegenwirkt. Die mathematische Behandlung einer derartigen „Glaselektrode“ ist dieselbe wie in Kapitel 12 für eine Metallelektrode angegeben. Letztlich gilt:

$$(5) \quad E = E_0 + 59 \cdot \log C_{\text{H}_3\text{O}^+} = E_0 - 59 \cdot \text{pH} \quad [\text{mV}]$$

Die tatsächlichen Elektrodenvorgänge sind jedoch komplizierter. Dies hat zur Folge, dass die „Steilheit“ einer Glaselektrode deutlich unter 59 mV pro pH-Einheit liegt (gewöhnlich um 56 mV pro pH), außerdem ist der Zusammenhang zwischen E und pH nicht-linear: Zu größeren pH-Werten hin nimmt die Steilheit ab.

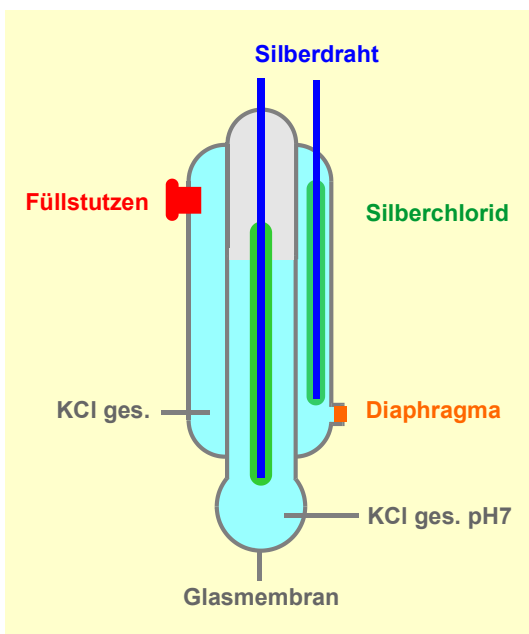


Abb. A12.2.4 Einstabmesskette

Nun wäre ein Glasstab als Elektrode wegen seines hohen Widerstandes völlig ungeeignet, statt dessen verwendet man eine hauchdünne Glaskugel aus Spezialglas, die man mit einer KCl-Lösung füllt, der man einen Phosphatpuffer von pH 7 zusetzt. Man hat es jetzt also mit zwei Glaselektroden zutun, die gegeneinander geschaltet sind. Um die Spannung abzuleiten, taucht in die Glaskugel eine Silberchloridelektrode ein, deshalb die KCl-Füllung.

Abbildung A12.2.4 zeigt eine typische „Einstabmesskette“. Das zugeschmolzene Innenrohr ist die eben beschriebene Glaselektrode. Das konzentrisch angeordnete Außenrohr hat mit der Glaselektrode nichts zu tun, es ist vielmehr eine Silberchlorid-Bezugselektrode.

Taucht man nun diese Messkette in eine Pufferlösung von pH 7, ist die Potentialdifferenz zwischen den beiden Silberdrähten 0 mV. Begründung:

Da beide Elektroden mit derselben KCl-Lösung gefüllt sind, besitzen beide Silberchloridelektroden dasselbe Potential, diese Potentiale heben sich gegeneinander auf. Dasselbe gilt für die Potentiale an der Innen- und Außenseite der Glaskugel.

Taucht man diese Messkette in eine andere Pufferlösung, ändert sich ausschließlich das Potential der Außenseite der Glaskugel, und zwar im Idealfall um 59 mV pro pH-Einheit.

Tatsächlich muss man Einstabmessketten für den jeweils untersuchten pH-Bereich justieren, wobei die moderneren pH-Messgeräte dies erleichtern. Benötigt werden zwei Pufferlösungen, am besten pH 7 und pH 2.

Zunächst stellt man das Anzeigegerät auf „mV“ und taucht dann die Elektrode in den pH-7-Puffer, wobei man die Elektrode leicht bewegt. Innerhalb von etwa 10 Sekunden sollte sich ein stabiles Potential eingestellt haben, das zwischen -20 mV und +20 mV liegen muss.

Stark abweichende oder stark schwankende Potentiale deuten auf ein verschmutztes Diaphragma hin. Man „reinigt“ es, indem man es kurz mit einer Nagelfeile (am besten Diamantfeile) bearbeitet.

Stellt sich das Potential nur sehr schleppend ein, ist die Oberfläche der Glaskugel chemisch verschmutzt. Man reinigt durch Einstellen in halbkonzentrierte Salzsäure, der man ein wenig Kaliumchlorat zusetzt. Das entstehende Chlordioxid ist das reinigende Agens.

Ist die Messkette in Ordnung, spült man die Glaskugel ab, stellt die Elektrode in einen pH-2-Puffer und liest den Millivoltwert ab. Aus den beiden so erhaltenen Millivoltwerten ergibt sich die Steilheit der Elektrode (Differenz durch 5 dividieren).

Nun schaltet man das pH-Meter auf „pH-Anzeige“, gibt die Steilheit ein, taucht die Elektrode abermals in den pH-7-Puffer und stellt die Anzeige über einen zweiten Drehknopf auf „pH 7“. Dann taucht man die Elektrode erneut in den pH-2-Puffer. Weicht die Anzeige von „2“ ab, justiert man über den „Steilheitsregler“ nach. Ggf. muss man diese Prozeduren mehrfach wiederholen.

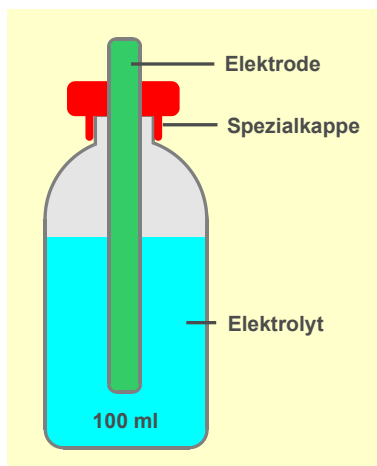


Abb.A12.2.5 Spezialflasche

Pflege von Elektroden

Elektroden bewahrt man in Spezialflaschen auf (Abb. A12.2.5), die mit denselben Lösungen gefüllt sind, die in den Elektroden als Elektrolytlösung dienen (Herstellerangaben beachten!). Auch beim Nachfüllen der Elektrolytlösung ist darauf zu achten, dass mit derselben Lösung nachgefüllt wird.

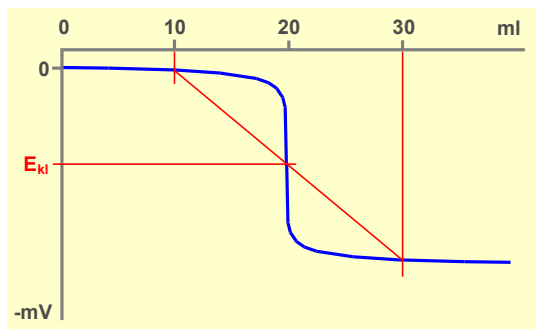
Glaselektroden reinigt man durch Einstellen in halbkonzentrierte Salzsäure, der einige Kristalle Kaliumchlorat zugesetzt wurden. Die Lösung soll gelblich aussehen (Chlordioxid). Wurden eiweißhaltige Lösungen untersucht (z.B. Blut), reinigt man mit Pepsin, das man in einer 0.01-molaren Salzsäure suspendiert.

Wenn nichts mehr hilft, die Elektrode also weggeworfen werden muss, kann man eine „Reaktivierung“ durch Eintauchen in halbkonzentrierte Flusssäure versuchen (wenige Sekunden, dann sehr gründlich abspülen). Danach belässt man die Elektrode längere Zeit in einer KCl-Lösung.

Es folgen einige Anwendungsbeispiele:

Potentiometrische Titration von Ag^+

20 ml einer 0,1m Ag^+ -Lösung werden ad 200 ml verdünnt. C_{Ag} ist dann 0,01m. Titrator ist eine 0,1m NaCl-Lösung. Als Messelektrode dient ein Silberdraht, als Bezugsselektrode eine „gebremste Elektrode“. Diese besteht aus einem dünnen Glasrohr, das unten mit Watte oder Löschpapier locker verschlossen ist; im Inneren des Rohres befindet sich in diesem Falle ein Silberdraht. Taucht man diese „Bezugsselektrode“ in den Titranden ein, füllt sich das Rohr und es stellt sich ein Ag/Ag^+ -Potential ein, das sich während der Titration praktisch nicht verändert. Die im Rohr befindliche Lösung wird zwar nicht mittitriert, der Fehler ist jedoch zu vernachlässigen.



Da bei Titrationsbeginn beide Silberdrähte von derselben Lösung umgeben sind, beträgt die Potentialdifferenz natürlich 0 mV. Bei Zugabe des Titrators fällt mehr und mehr AgCl aus, und die Messelektrode wird immer negativer.

Der Kurvenverlauf wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

Abb. A12.2.6 Titration von Silber

$$(6) \quad E_{\text{Ag}} = 800 + 59 \cdot \log (C_{\text{Ag}^+}) [\text{mV}]$$

Hierbei lässt sich C_{Ag^+} ohne weiteres berechnen, wobei man die Volumenänderung ruhig vernachlässigen kann, denn das Potential hängt logarithmisch von der Konzentration ab.

Bei 20 ml, dem Äquivalenzpunkt (ÄP), ist C_{Ag^+} rechnerisch null und das Potential sollte gegen minus-unendlich streben, die tatsächlichen Verhältnisse sind in Abb. A12.2.6 wiedergegeben.

Da sich am ÄP ein endliches Potential einstellt, ist zu folgern, dass AgCl nicht völlig unlöslich ist. Es bleibt eine Restkonzentration an Ag^+ -Ionen in Lösung. Diese Restkonzentration sinkt bei weiterer Zugabe von Cl^- -Ionen:

$$(7) \quad C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = k_L \quad (\text{Löslichkeitsprodukt von AgCl})$$

Am ÄP sind beide Konzentrationen gleich, dann gilt speziell:

$$(8) \quad k_L = C_{\text{Ag}^+}^2$$

Diese Konzentration kann man leicht über den E-Wert am ÄP ermitteln, wie in Abb. A12.2.6 skizziert. Den E-Wert der Messelektrode bei Titrationsbeginn ermittelt man über Gleichung (6), in die man $C_{\text{Ag}^+} = 0,01$ einsetzt.

Titration von Fe^{2+} mit Permanganat

Titrand: 3,92 g Eisenammonsulfat („MOHRSCHEs Salz“) plus 4,9 g konzentrierte Schwefelsäure ad 100 ml. Die Lösung ist in Bezug auf Fe^{2+} 0,1-molar, in Bezug auf H^+ ist sie 1-molar. 20 ml der Lösung werden ad 200 ml verdünnt und mit einer 0,1 n Permanganatlösung (Titrator) titriert. Als Messelektrode dient ein Platindraht, als Bezugselektrode verwendet man eine Kalomel- oder Silberchloridelektrode. Praktischer ist natürlich eine Redox-Einstabmesskette.

Wie aber berechnet man den E-Wert der Lösung, da ja während der Titration zwei Redox-Gleichgewichte vorliegen?

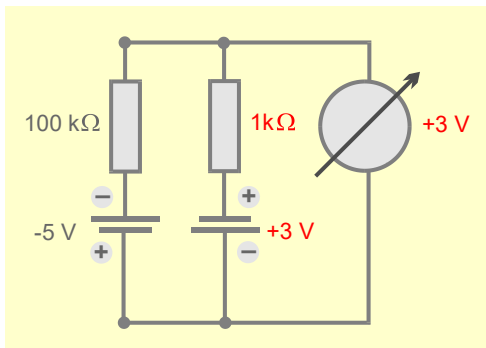
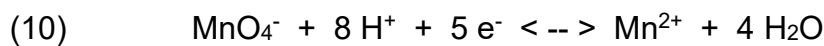


Abb.12.2.7 Erklärung s. Text

Die Antwort gibt Abbildung A12.2.7 : Zwei Batterien mit unterschiedlichen Spannungen und Innenwiderständen werden parallel an ein Voltmeter angeschlossen. Angezeigt wird dann die Spannung derjenigen Batterie mit dem deutlich geringeren Innenwiderstand. Vertauscht man die Widerstände, würde das Voltmeter eine Spannung von – 5 Volt anzeigen.

Für Redox-Messungen bedeutet dies:

„Das Redox-Potential wird ausschließlich durch das jeweils „vollständige“ Redox-System definiert; „unvollständige“ Redoxsysteme haben keinen Einfluss.“

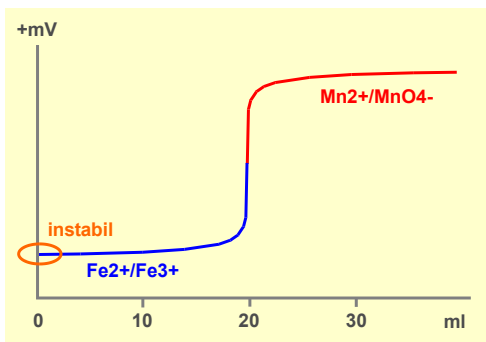


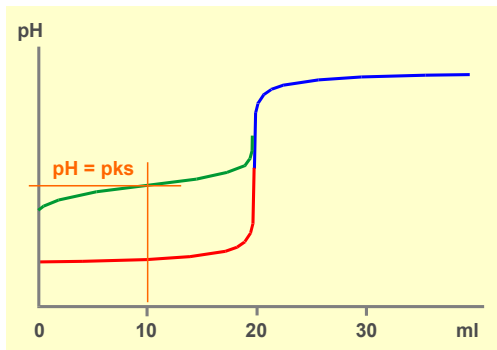
Abb. A12.2.8 Redox-Titration

Abbildung A12.2.8 zeigt schematisch die potentiometrische Titration von Fe^{2+} mit Permanganat. Bei Titrationsbeginn ist die Konzentration an Fe^{3+} praktisch null, das Redox-System (9) ist „unvollständig“, und da keine weiteren Redox-Systeme vorhanden sind, ist der E-Wert nicht eindeutig definiert. Aus diesem Grunde ist hier eine „gebremste“ Bezugselektrode nicht empfehlenswert.

Sobald Permanganat zugesetzt wird, geht Fe^{2+} in Fe^{3+} über und es liegt nun ein „vollständiges“ Redox-System vor, dessen E-Wert sich elementar berechnen lässt. Das Permanganatssystem (10) bleibt „unvollständig“, denn die MnO_4^- -Konzentration bleibt bis zum ÄP praktisch null.

Nach Überschreiten des ÄP kehren sich die Verhältnisse um: Nun ist das Redox-System (9) „unvollständig“, da in Gegenwart von Permanganat die Fe^{2+} -Konzentration stets praktisch null ist, dafür ist jetzt das Redoxsystem (10) „vollständig“, denn neben dem zwischenzeitlich gebildeten Mn^{2+} -Ionen ist nun auch zunehmend MnO_4^- vorhanden.

Auch der rechte Ast der Titrationskurve lässt sich elementar berechnen, sofern man bedenkt, dass eine 0,1 n Permanganatlösung 0,02-molar ist. Die H^+ -Konzentration bleibt während der Titration weitgehend konstant, sie beträgt 0,1 m.



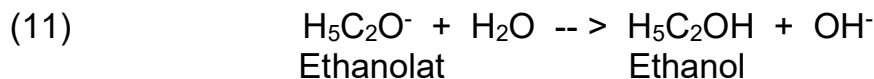
Potentiometrische Titration von Säuren

Abbildung A12.2.9 zeigt den pH-Verlauf während der Titration einer Säure (20 ml 0,1n ad 200 ml) mit 0,1n NaOH. Während eine starke Säure zu einem erheblich pH-Sprung am ÄP führt (rote Kurve) ist der pH-Sprung bei der Titration einer schwachen Säure (grüne Kurve) weniger ausgeprägt. Folgerungen:

Abb. A12.2.9 pH-Titration

1. Bei der Titration starker Säuren ist die Wahl des Indikators unkritisch, nicht dagegen bei der Titration schwacher Säuren.
2. Je schwächer die Säure (je größer deren pK_s -Wert), desto geringer die Höhe des pH-Sprunges. Säuren mit einem pK_s -Wert größer 7 lassen sich in wässrigem Milieu nicht mehr titrieren.

Um derart schwache Säuren titrieren zu können, benötigt man Basen, die wesentlich stärker als OH^- -Ionen sind, zum Beispiel Ethanolat-Anionen. Allerdings werden derartige Basen von Wasser „abgestumpft“:



Die Titration muss daher in wasserfreiem (!) Ethanol (ersatzweise Isopropanol) durchgeführt werden! Brennspritus enthält etwa 4% Wasser, also 40 Gramm pro Liter – dies entspricht einer Konzentration von mehr als 2 Mol pro Liter!

Die obigen Titrationskurven zeigen aber auch, dass sich der pH-Wert bei Zugabe von Lauge zunächst nur wenig ändert. So besitzen auch starke Säuren eine Pufferwirkung, sofern niedrige pH-Werte erwünscht sind.

Werden höhere pH-Werte benötigt, verwendet man als Pufferlösung ein äquimolares Gemisch aus Säure und ihrer korrespondierenden Base (z.B. Essigsäure / Acetat). Im obigen Beispiel ist dies bei Zugabe von 10 ml Titrator gegeben. Das Massenwirkungsgesetz lautet für eine schwache Säure:

$$(12) \quad (C_{H^+} \cdot C_b) / C_s = K_s$$

Gilt der Spezialfall $C_s = C_b$, so folgt:

$$(13) \quad C_{H^+} = k_s \quad \text{bzw.} \quad pH = pk_s$$

Der pk_s -Wert kann somit unmittelbar aus der Titrationskurve abgelesen werden!

Hinweis zur Unterrichtspraxis

Schon im Anfangsunterricht sind Titrationsen sehr lohnend: Sie lassen sich rasch durchführen, liefern stets recht gute Ergebnisse, veranschaulichen insbesondere diverse Redoxvorgänge und ermöglichen es, das Aufstellen von Reaktionsgleichungen mit den dazugehörigen stöchiometrischen Rechnungen zu üben. Benötigt wird lediglich der sehr praktische Begriff „Normalität“:

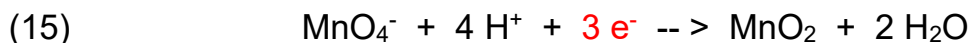
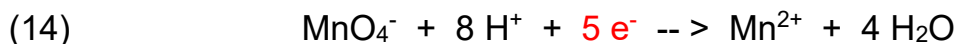
Eine Säure ist ein-normal (1n), wenn ein Liter der Lösung 1 Gramm H^+ -Ionen abzugeben vermag.

Eine Lauge ist ein-normal (1n), wenn ein Liter der Lösung 1 Gramm H^+ -Ionen aufzunehmen vermag.

Eine oxidierende Lösung ist ein-normal (1n), wenn ein Liter der Lösung ein Grammäquivalent Elektronen (96500 C, 1 F) aufzunehmen vermag.

Eine reduzierende Lösung ist ein-normal (1n), wenn ein Liter der Lösung ein Grammäquivalent Elektronen (96500 C, 1 F) abzugeben vermag.

Aus den beiden letzten Definitionen folgt unmittelbar: $n = m \cdot Z$. Hierbei steht Z für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Für Permanganat ist Z beispielsweise 5. Titriert man mit Permanganat allerdings in alkalischer Lösung, wird Permanganat nur zu Braunstein reduziert und Z ist dann 3!



Für die quantitative Auswertung benötigt man noch das folgende Gesetz:

$$(16) \quad \text{Am Äquivalenzpunkt gilt stets: } n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$$

Kombiniert man dann in der Oberstufe Titrationsen mit den NERNSTSCHEN Gleichungen, so ergibt sich ein ganzer „Blumenstrauß“ von Anwendungsmöglichkeiten, die über das Berechnen von Titrationskurven weit hinausgehen.

Bezüglich der Theorie von Titrationsen sei auf HÄGG verwiesen (Literaturliste).

LITERATUR

ASTRONOMIE UND MATHEMATIK

Van der Waerden, B.L.
Erwachende Wissenschaft, Bd.2
Die Anfänge der Astronomie
 Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1968

Van der Waerden, B.L.
Erwachende Wissenschaft, Bd.8
Ägyptische, babylonische und griechische Mathematik
 Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1966

ALCHEMIE

Berthelot, Marcellin
Die Chemie im Altertum und im Mittelalter (1909)
 Reprint: Georg Olms Verlag, 1970

Eliade, Mircea
The Forge and the Crucible
 Rider & Company, London, 1962

Federmann, Reinhard
Die königliche Kunst
 Paul Neff Verlag, 1964

Ganzenmüller, Wilhelm
Die Alchemie im Mittelalter (1938)
 Reprint: Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim, 1967

Gebelein, Helmut
Alchemie
 Eugen Diederichs Verlag, München, 1996
 ISBN: 3 – 424 – 01062 – 6

Latz, Gottlieb
Die Alchemie (1896)
 Reprint: Fourier Verlag GmbH, Wiesbaden
 ISBN: 3 – 925037 – 52 -7

Libavius, Andreas
Die Alchemie des Andreas Libavius –
ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597
 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1964

Schmieder, Karl Christoph
Geschichte der Alchemie (1832)
 Reprint: Arkana Verlag, Ulm-Donau, 1959

Stolzius von Stolzenberg
Chymisches Lustgärtlein (1624)
 Reprint: Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, 1964

GESCHICHTE DER CHEMIE

Agricola, Georg
De Re Metallica Libri XII (1550)
 Reprint: VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1977
 ISBN: 3 – 18 – 40 – 0383 – 3

Fierz-David, H.E.
Die Entwicklungsgeschichte der Chemie (1945)
 Verlag Birkhäuser, Basel, 1952

Graebe, Karl
Geschichte der organischen Chemie (1920)
 Reprint: Springer Verlag
 ISBN: 3 – 540 – 05108 – 3 und 0 – 387 – 05108 – 2

Kopp, Hermann
Geschichte der Chemie, 4 Bände (1843)
 Reprint: Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim, 1966

Ladenburg, Albert
Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart (1907)
 Reprint: Wissenschftl. Buchgesellschaft, Darmstadt, 1974
 ISBN: 3 – 534 – 06011 – 3

Pilgrim, E.
Die Entdeckung der Elemente
 Mundus Verlag, Stuttgart, 1950

Sachtleben, R. / Hermann, A.
Große Chemiker
 Ernst Battenberg Verlag, München, 1969

Strube, Wilhelm
Der historische Weg der Chemie
 Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, 1989
 ISBN: 3 – 7614 – 1180 – 4

Szabadváry, Ferenc
Geschichte der analytischen Chemie
 Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1966

Walden, Paul
Geschichte der organischen Chemie seit 1880 (1941)
 Reprint: Springer Verlag, 1990
 ISBN: 3 – 540 – 05267 – 4 und 0 – 387 – 05267 – 4

ORGANISCHE CHEMIE

Gattermann / Wieland
Die Praxis des organischen Chemikers
 30. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1943

Hollemann, A.F. / Richter F.
Lehrbuch der organischen Chemie
 Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1961

PHYSIKALISCHE CHEMIE

Brdička, R.
Grundlagen der physikalischen Chemie
 VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970

Hägg, G.
Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie
 Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1962

CHEMISCHE BINDUNG UND QUANTENPHYSIK

Anorganikum
 VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970

Finkelburg, W.
Einführung in die Atomphysik
 Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1976

Heisengerg, W.
Physikalische Prinzipien der Quantentheorie
 BI Mannheim, Hochschultaschenbücher-Verlag, 1958

Hundt, F.
Geschichte der Quantentheorie
 BI Mannheim, Hochschultaschenbücher-Verlag, 1967

Ince, E.L.
Die Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen
 BI Mannheim, Hochschultaschenbücher-Verlag, 1965

Pauling, L.
Die Natur der chemischen Bindung
 Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße, 1968

Sneddon, I.N.
Spezielle Funktionen der mathematischen Physik
 BI Mannheim, Hochschultaschenbücher-Verlag, 1963