

EINFÜHRUNG IN DIE  
STÖCHIOMETRIE

VON

PAUL NYLÉN UND NILS WIGREN

MIT AUFGABEN UND LÖSUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1941

## Atomgewichtstabelle \*)

Aluminium . . .	<i>Al</i>	27,0	Lithium . . .	<i>Li</i>	6,9
Antimon . . .	<i>Sb</i>	121,8	Magnesium . . .	<i>Mg</i>	24,3
Arsen . . . .	<i>As</i>	75,0	Mangan . . . .	<i>Mn</i>	54,9
Barium . . . .	<i>Ba</i>	137,4	Molybdän. . . .	<i>Mo</i>	96,0
Beryllium . . .	<i>Be</i>	9,0	Natrium . . . .	<i>Na</i>	23,0
Blei . . . . .	<i>Pb</i>	207,2	Palladium . . .	<i>Pd</i>	106,7
Bor . . . . .	<i>B</i>	10,8	Phosphor . . .	<i>P</i>	31,0
Brom . . . . .	<i>Br</i>	79,9	Platin . . . . .	<i>Pt</i>	195,2
Cadmium . . . .	<i>Cd</i>	112,4	Quecksilber . .	<i>Hg</i>	200,6
Calcium . . . .	<i>Ca</i>	40,1	Sauerstoff . . .	<b>O</b>	<b>16</b>
Chlor . . . . .	<i>Cl</i>	35,5	Schwefel . . . .	<i>S</i>	32,1
Chrom . . . . .	<i>Cr</i>	52,0	Silber . . . . .	<i>Ag</i>	107,9
Eisen . . . . .	<i>Fe</i>	55,8	Silicium . . . .	<i>Si</i>	28,1
Fluor . . . . .	<i>F</i>	19,0	Stickstoff . . .	<i>N</i>	14,0
Gold . . . . .	<i>Au</i>	197,2	Strontium . . .	<i>Sr</i>	87,6
Jod . . . . .	<i>J</i>	126,9	Wasserstoff . .	<i>H</i>	1,(008)
Kalium . . . . .	<i>K</i>	39,1	Wismut . . . .	<i>Bi</i>	209,0
Kobalt . . . . .	<i>Co</i>	59,0	Zink . . . . .	<i>Zn</i>	65,4
Kohlenstoff . .	<i>C</i>	12,0	Zinn. . . . .	<i>Sn</i>	118,7
Kupfer . . . . .	<i>Cu</i>	63,6			

\*) Enthält die auf eine Dezimale abgekürzten Werte der Atomgewichte der häufigsten Elemente, die bei der Berechnung der im Buche enthaltenen Aufgaben benutzt wurden.

# EINFÜHRUNG IN DIE STÖCHIOMETRIE

VON

**Dr. PAUL NYLÉN** UND **Dr. NILS WIGREN**

Dozent an der Universität Uppsala, Schweden

Lektor am staatl. Gymnasium in Skellefteå, Schweden

MIT AUFGABEN UND LÖSUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1941

ISBN 978-3-662-42911-2      ISBN 978-3-662-43198-6 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-43198-6

**Dieses Buch ist die deutsche Übersetzung der 3. Auflage  
der Veröffentlichung „Elementära Kemiska Räkneuppgifter“  
aus dem Schwedischen von Paul Nylén und Nils Wigren**

**Alle Rechte vorbehalten**

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1941  
Ursprünglich erschienen bei Verlag von Theodor Steinkopff  
Dresden und Leipzig

## Vorwort

Diese Veröffentlichung ist die Übersetzung der dritten schwedischen Auflage des Buches „Elementära Kemiska Räkneuppgifter“ von NYLÉN-WIGREN.

Für die Ausgabe in deutscher Sprache sind einige geringfügige Änderungen vorgenommen, sowie Zusätze gemacht worden. Da hinsichtlich der Redoxvorgänge der Zeitpunkt für einen ausgedehnteren Gebrauch von Elektronenformeln nunmehr gekommen zu sein scheint, ist bereits in Kapitel 1 ein Abschnitt eingefügt worden, welcher die Verwendbarkeit dieser Formeln bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen hervorhebt.

Die erste schwedische Auflage erschien 1928 und wurde zusammengestellt, um dem Bedürfnis der Studenten der Universitäten und technischen Schulen in Schweden nach einer rationellen Einführung in die Stöchiometrie entgegenzukommen, sowie um zugleich die knappe Anzahl instruktiver chemischer Rechenaufgaben zu vermehren. Bei der Ausarbeitung waren wir bestrebt, die Begriffe Grammatom, Grammolekel und Grammäquivalent konsequent durchzuführen. In Kapitel 9 über Maßanalyse findet sich eine sinngemäße, der Definition des Begriffes Grammäquivalent angepaßte Methode zur Lösung maßanalytischer Aufgaben, und es ist deshalb den Anweisungen für Bestimmung von Äquivalentgewichten ein ziemlich großer Raum gewidmet worden.

Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen Zusammenfassung derjenigen Begriffe und Gesetze, auf welche sich die Lösung der zum Kapitel gehörigen Aufgaben begründet. In einigen Kapiteln, wie „Gasgesetze“ und „Osmotischer Druck“, hielten wir es für angezeigt, die Darstellung etwas umfassender und für den rechentechnischen Gebrauch besser passend zu gestalten, als sie in den gebräuchlichen Lehrbüchern gegeben wird. Um dem Schüler eine konkretere Auffassung von den Problemen der Kapitel 9, 11, 12 und 13 zu ermöglichen, enthalten diese Kapitel auch eine kurze Orientierung über die in Frage kommenden Analysenmethoden.

Typische Beispiele mit einigermaßen vollständiger Lösung finden sich in allen Kapiteln außer dem über das Massenwirkungsgesetz, wo die meisten Aufgaben in „Antworten und Anweisungen“ mehr oder weniger ausführlich gelöst sind. — Die Aufgaben sind fast durchweg mittels vierstelliger Logarithmen ausgerechnet. Eine vierstellige Logarithmentafel mit zweckmäßiger Interpolationseinrichtung ist, auf besonderem Blatte gedruckt, dem Buche am Schlusse beigelegt.

Um in einfacher Weise anschaulich machen zu können, welche Mengenverhältnisse zweier Stoffe bei einer chemischen Umsetzung einander äquivalent sind, erschien uns die Einführung eines besonderen Symbols für das Äquivalenzverhältnis zweckmäßig, nämlich zwei zusammenhängende Pfeile  $\longleftrightarrow$ . Dieses Zeichen, welches wir 1928 gelegentlich der ersten schwedischen Auflage in den Druck einführten, hat man indessen in den letzten Jahren auch zur Bezeichnung der Mesomerie (Resonanz) anzuwenden begonnen. Obwohl Verwechslung der beiden Bedeutungen wahrscheinlich nur selten in Frage kommen kann, haben wir, um jedem Mißverständnis vorzubeugen, uns entschlossen, in der vorliegenden Ausgabe als Symbol des Äquivalenzverhältnisses das Zeichen  $\longleftrightarrow$  zu verwenden.

Hinsichtlich der Abkürzung von „Grammatom“ bzw. „Gramm-äquivalent“ schließen wir uns den in KÜSTER-THIEL, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, benutzten Bezeichnungen *g-atom* (mit kleinem a) bzw. *g-val* an.

Zur Erleichterung der Benutzung des Buches beim Studium der systematischen Chemie wurde ein Register zusammengestellt, in dem sich die Nummern einer Anzahl geeigneter Aufgaben unter der Rubrik des jeweiligen Stoffes finden; ferner ein allgemeines Stichwortverzeichnis.

Uppsala und Skellefteå, im Frühjahr 1941

**Die Verfasser.**

---

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Atomgewichtstabelle (Innenseite des Umschlags)	
Vorwort . . . . .	III
Abkürzungen und Zeichenerklärung . . . . .	VII
Einleitung . . . . .	1
Drei Grundgesetze der Stöchiometrie . . . . .	1
Einige Definitionen . . . . .	2
Kap. 1. Aufstellung chemischer Reaktionsformeln . . . . .	4
Aufgaben . . . . .	11
„ 2. Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel . . . . .	13
Aufgaben . . . . .	15
„ 3. Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung . . . . .	18
Aufgaben . . . . .	21
„ 4. Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen	23
Aufgaben . . . . .	28
„ 5. Die Gasgesetze . . . . .	32
Gasgemische . . . . .	35
Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Gasgesetze . . . . .	36
Aufgaben . . . . .	42
„ 6. Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen . . . . .	46
Aufgaben . . . . .	50
„ 7. Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente . . . . .	55
1. Äquivalentgewicht . . . . .	55
2. Atomgewicht . . . . .	58
Aufgaben . . . . .	61
„ 8. Der Gehalt von Lösungen . . . . .	64
Aufgaben . . . . .	67
„ 9. Maßanalyse (Volumetrie) . . . . .	69
Neutralisationsmethoden . . . . .	70
Oxydations- und Reduktionsmethoden . . . . .	71
Aufgaben . . . . .	78
„ 10. Osmotischer Druck; Dampfdruckerniedrigung; Siedepunktserhöhung; Gefrierpunktserniedrigung. Elektrolytische Dissoziation	85
Dampfdruckerniedrigung . . . . .	86
Siedepunktserhöhung . . . . .	86
Gefrierpunktserniedrigung . . . . .	87
Elektrolytische Dissoziation . . . . .	88
Aufgaben . . . . .	90

	Seite
Kap. 11. Elementaranalyse . . . . .	94
Aufgaben . . . . .	100
„ 12. Indirekte Analyse . . . . .	103
Aufgaben . . . . .	104
„ 13. Gasanalyse . . . . .	106
Aufgaben . . . . .	110
„ 14. Massenwirkungsgesetz; Dissoziationskonstante; Löslichkeits- produkt . . . . .	113
Elektrolytische Dissoziation . . . . .	114
Aufgaben . . . . .	116
„ 15. Elektrolyse . . . . .	121
Aufgaben . . . . .	122
„ 16. Thermochemie . . . . .	124
Aufgaben . . . . .	129
Antworten und Anweisungen . . . . .	131
Register für die Nummern gewählter Aufgaben . . . . .	158
Stichwortverzeichnis . . . . .	159
Vierstellige Logarithmentafel (in der Lasche am Schluß des Buches)	

---

## Abkürzungen und Zeichenerklärung

g	=	Gramm
mg	=	Milligramm
kg	=	Kilogramm
ccm	=	Kubikzentimeter
l	=	Liter
Mol	=	Grammolekül
g-atom	=	Grammatom
g-val	=	Grammäquivalent
0,1 m	=	ein zehntelmolar (auch $m/10$ und $\frac{m}{10}$ )
0,1 n	=	ein zehntelnormal (auch $n/10$ und $\frac{n}{10}$ )
u. Nb.	=	unter Normalbedingungen (0° C und 760 mm Hg-Druck)
↔	=	entspricht chemisch oder ist äquivalent mit
~	=	abgerundet gleich
⊖	=	ein Elektron
	=	folglich; also gilt

---

# Einleitung

## Drei Grundgesetze der Stöchiometrie<sup>1)</sup>

**Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie oder Konstanz der Masse (des Gewichts):** Die Menge der Materie ist unveränderlich; Materie kann weder erschaffen noch zerstört werden.

Auf chemische Reaktionen übertragen bedeutet dies, daß *das Gesamtgewicht der miteinander reagierenden Stoffe stets gleich dem Gesamtgewicht der durch die Reaktion entstandenen Stoffe ist.*

**Das Gesetz von der Unveränderlichkeit (Unzerstörbarkeit der Grundstoffe)<sup>2)</sup>:** Ein Grundstoff (chemisches Element) kann nicht in einen anderen Grundstoff verwandelt oder überführt werden.

Nach der Atomtheorie sind alle Elemente aus Atomen aufgebaut. Die Unveränderlichkeit der Elemente beruht also auf der Unveränderlichkeit der Atome. Hieraus ist der wichtige Schluß zu ziehen, daß bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen die Anzahl der Atome unverändert bleibt. *Die Anzahl der Atome eines jeden Elementes ist also vor und nach der Reaktion die gleiche.*

**Das Gesetz der konstanten Proportionen:** Eine *chemische Verbindung* (chemisches Individuum) hat eine konstante Zusammensetzung, d. h. sie enthält immer dieselben Elemente in bestimmten, für die betreffende Verbindung charakteristischen Gewichtsverhältnissen.

---

<sup>1)</sup> Unter Stöchiometrie versteht man das Gebiet der Chemie, das die Mengenverhältnisse bei chemischen Reaktionen behandelt.

<sup>2)</sup> Gilt nicht allgemein. So unterliegen die Atomkerne der radioaktiven Elemente einem spontanen Zerfall, und die Atomkerne einer Anzahl von anderen Elementen können durch Einwirkung von außen (harte  $\gamma$ -Strahlen, Beschießung mit  $\alpha$ -Partikeln, Protonen, Neutronen) umgewandelt werden. Bei unseren gewöhnlichen chemischen Reaktionen bleibt jedoch der Atomkern unverändert, hier ist also das Gesetz von der Unveränderlichkeit der Grundstoffe weiterhin gültig. — Nach Beobachtungen aus neuester Zeit müssen auch beim Gesetz von der Konstanz der Masse gewisse Einschränkungen hinsichtlich der Allgemeingültigkeit vorgenommen werden.

Äußere Bedingungen, wie Temperatur und Druck, sowie Ursprung und Vorgeschichte einer Verbindung haben keinen Einfluß auf ihre Zusammensetzung. Die äußeren Bedingungen sind dagegen für die Existenzmöglichkeit einer Verbindung von Bedeutung.

Das Gesetz der konstanten Proportionen findet seine einfache theoretische Begründung in der Atomtheorie (DALTON, 1808). Nach dieser Theorie besteht eine chemische Verbindung aus identischen Molekülen, die dieselbe Anzahl Atome enthalten. So hat z. B. Wasser eine konstante Zusammensetzung, weil jedes Molekül dieser Verbindung ohne Ausnahme von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aufgebaut ist. Schwefelsäure besteht aus Molekülen, von denen jedes 2 Atome Wasserstoff, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff enthält.

### Einige Definitionen

Das **Atomgewicht** ist die Zahl, die angibt, um wieviel mal schwerer als  $\frac{1}{16}$  Atom Sauerstoff das Atom eines Elementes ist.

Das **Molekulargewicht** ist die Zahl, die angibt, um wieviel mal schwerer als  $\frac{1}{16}$  Atom Sauerstoff das Molekül eines Stoffes ist.

Das Molekulargewicht ist gleich der Summe der Atomgewichte der im Molekül enthaltenen Atome (vgl. das Gesetz von der Konstanz des Gewichts).

So ist z. B. das Molekulargewicht des Wassers ( $H_2O$ ) =  $2,016 + 16 = 18,016$  und das des Aluminiumchlorids ( $AlCl_3$ ) =  $27 + 3 \cdot 35,5 = 133,5$ .

Bei der Berechnung des Molekulargewichts von Verbindungen mit einer größeren Anzahl von Atomen kann man sich mit Vorteil einer der folgenden Schreibarten bedienen:

$$\begin{array}{l} Cu \quad S \quad O_4, \quad 5H_2O \\ 63,6 + 32,1 + 4 \cdot 16 + 5 \cdot 18 = 249,7 \end{array}$$

Chinin,  $C_{20}H_{24}O_4N_2$ :

$C_{20}$	$20 \cdot 12$	240
$H_{24}$	$24 \cdot 1$	24
$O_4$	$2 \cdot 16$	32
$N_2$	$2 \cdot 14$	28
		324.

Atomgewicht und Molekulargewicht stellen, wie aus obigen Definitionen hervorgeht, keine absoluten Gewichte, sondern unbenannte Zahlen dar. Bei stöchiometrischen Berechnungen und bei wirklich ausgeführten chemischen Reaktionen wünscht man jedoch bestimmte,

geeignete Gewichtsmengen, deren Zahlenwert außerdem in einem einfachen Verhältnis zum Atom- bzw. Molekulargewicht des betreffenden Stoffes steht. Die Anwendung des Gewichts eines einzelnen Atoms oder Moleküls oder eines einfachen Vielfachen davon kann dabei auf Grund der unerhörten Kleinheit der Atome nicht in Frage kommen (ein Atom Wasserstoff wiegt  $1,66 \cdot 10^{-24}$  g und ein Atom Uran — das schwerste aller Atome —  $3,95 \cdot 10^{-22}$  g). Als vorteilhafte Gewichtseinheiten haben sich das Grammatom und das Grammolekül erwiesen.

Unter einem **Grammatom** (abgekürzt g-atom) eines Elementes versteht man soviel Gramm des Elementes, wie sein Atomgewicht angibt.

Unter einem **Grammolekül** (abgekürzt Mol) einer chemischen Verbindung versteht man soviel Gramm des Stoffes, wie sein Molekulargewicht angibt.

*Beispiele:* 1 g-atom Sauerstoff = 16 g; 0,2 g-atom Natrium =  $0,2 \cdot 23 = 4,6$  g; 1 Mol Wasser = 18 g; 0,1 Mol Schwefelsäure = 9,81 g; 4 Mol krist. Kupfersulfat =  $4 \cdot 249,7 = 998,8$  g.

Ist dagegen das Gewicht des Stoffes angegeben, so erhält man auf Grund der Definition die Anzahl g-atome bzw. Mole durch Division durch das Atom- bzw. Molekulargewicht. Beispiele: 10 g Sauerstoff =  $10/16$  g-atome; 50 g Wasser =  $50/18$  Mol; 0,346 g Schwefelsäure =  $\frac{0,346}{98,1}$  Mol.

NB! Aus den Definitionen des g-atoms und Mols geht hervor, daß 1 g-atom bzw. 1 Mol verschiedener Stoffe gleich viele Atome bzw. Moleküle enthält. Die Anzahl ist experimentell zu  $6 \cdot 10^{23}$  bestimmt worden (Avogadros Zahl).

Für die Stöchiometrie ist es sehr vorteilhaft, die chemischen Zeichen nicht nur Atome oder Moleküle vorstellen zu lassen, sondern auch Gewichtsmengen, nämlich die oben definierten Grammatome und Grammoleküle.

Das *Symbol* eines Elementes und die *Formel* einer Verbindung haben also eine *doppelte Bedeutung*:

1. 1 Atom bzw. 1 Molekül des Stoffes,
2. 1 g-atom bzw. 1 Mol des Stoffes.

So bedeutet z. B. *Cl*:

1. 1 Atom Chlor,
2. 1 g-atom = 35,5 g Chlor

und *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* bedeutet:

1. 1 Molekül Schwefelsäure,
2. 1 Mol = 98,1 g Schwefelsäure.

## KAPITEL 1

### Aufstellung chemischer Reaktionsformeln

Die chemische Reaktionsformel ist der kurze, exakte und anschauliche Ausdruck für die Veränderung der Stoffe, die bei einer chemischen Umsetzung erfolgt. Trotz der Gleichheit der Schreibweise ist die chemische Formel keine algebraische Gleichung, sondern sie ist auf experimentell gewonnene Resultate gegründet. Man kann also nicht ausschließlich durch Formelschreiben den Verlauf einer Reaktion kennen lernen.

Zum Aufstellen einer Reaktionsformel müssen wir folgendes kennen:

1. die Ausgangsmaterialien (die reagierenden Stoffe),
2. die neugebildeten Stoffe (Reaktionsprodukte),
3. die Formeln oder Symbole aller an der Reaktion teilnehmenden Stoffe.

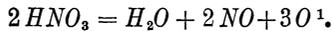
Die Aufgabe beim Schreiben der Reaktionsformel beschränkt sich dann darauf, die Zahlen zu finden, mit denen die Formeln oder Symbole der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe zu multiplizieren sind, d. h. *die Koeffizienten* der Reaktionsformel.

Eine für den Anfänger anscheinend vorteilhafte Methode ist die sog. *algebraische Methode*, bei welcher man durch Aufstellung eines diophantischen Gleichungssystems die Koeffizienten auf rein algebraischem Wege berechnen kann. Dieses rein mechanische Verfahren sagt jedoch dem chemischen Denken wenig zu, da es leicht zu Unkenntnis der wirklichen Bedeutung der chemischen Formeln führt. Wir haben deshalb diese Methode hier nicht mit aufgenommen.

Für **Oxydations- und Reduktionsverläufe** kann die Ableitung der Reaktionsformel manchmal relativ schwierig sein. Hier ist es von Vorteil, sich den Prozeß in mehrere Phasen, „*Partialreaktionen*“, aufgeteilt zu denken. Die folgenden Beispiele können dies am besten erläutern:

**Beispiel 1.** Stelle die Formel für die Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure auf, wenn bei dieser Reaktion Kupfernitrat, Stickoxyd und Wasser gebildet werden.

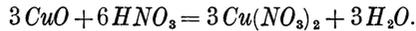
Man stellt zunächst die Formel für die oxydierende Wirkung des Oxydationsmittels auf (Oxydationsformel):



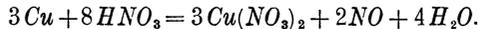
Es sei angenommen, daß die 3 Sauerstoffatome zunächst eine äquivalente Menge Kupfer oxydieren



und das gebildete Kupfer sich danach in der notwendigen Menge Salpetersäure löst



Werden diese 3 Partialgleichungen wie gewöhnliche Gleichungen addiert, so verschwinden die hypothetischen Zwischenprodukte  $3O$  und  $3CuO$  und man erhält die schließliche Reaktionsformel (Bruttoformel):

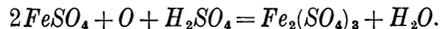


NB.! Die Salpetersäure wirkt hier teils als *Oxydationsmittel*, teils als *Säure*.

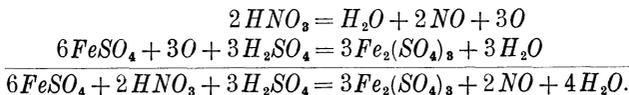
Ob die Reaktion wirklich über diese angenommenen Zwischenstufen verläuft oder nicht, ist völlig gleichgültig. Es ist nur darauf zu achten, daß *jeder an der Reaktion teilnehmende Stoff seinem chemischen Charakter entsprechend reagiert*, und daß die *Zwischenprodukte solche Koeffizienten erhalten, daß sie sich bei der Summierung der Partialreaktionen wegheben*.

**Beispiel 2.** Bei der Oxydation von Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure zu Ferrisulfat werden Stickoxyd und Wasser gebildet. Gib die Reaktionsformel an.

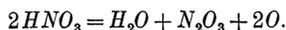
Die Oxydationsformel ist bei diesem Beispiel die gleiche wie bei Beispiel 1. Ferrosulfat wird bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert:



Diese Formel ist mit 3 zu multiplizieren, da in der Oxydationsformel der Salpetersäure  $3O$  verfügbar sind, danach werden die beiden Formeln addiert:



<sup>1)</sup> Dies ist die gewöhnlichste Oxydationsformel der Salpetersäure. Wird die Säure z. B. zu  $N_2O_3$  reduziert, so ist die Oxydationsformel



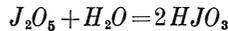
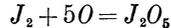
Vgl. weiter Beispiel 6.

**Beispiel 3.** Beim Zusatz eines Überschusses an Chlorwasser zu Jodlösung wird das Jod zu Jodsäure oxydiert. Stelle die Reaktionsformel auf.

Die *Oxydationsformel* für Chlorwasser ist



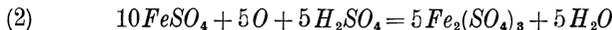
Man kann annehmen, daß das Jod zunächst zu Jodpentoxyd oxydiert wird, das sich dann in Wasser zu Jodsäure löst:



so erhält man nach Addition  $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3$ .

**Beispiel 4.** Bei der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung werden Kaliumsulfat, Mangansulfat, Ferrisulfat und Wasser gebildet. Suche die Reaktionsformel.

Wenn Kaliumpermanganat in saurer Lösung als Oxydationsmittel wirkt, wird es selbst zu zweiwertigem Manganosalz reduziert, dessen entsprechendes Oxyd  $MnO$  ist. Die *Oxydationsformel* ist also die untenstehende Formel (1); die beiden hypothetischen Zwischenprodukte  $K_2O$  und  $MnO$  werden als Metalloxyde in Gegenwart von Schwefelsäure zu Sulfaten übergeführt, Formel (3) und (4). Der nach (1) entbundene Sauerstoff wird nach der Formel von Beispiel 2 durch das Ferrosulfat aufgenommen; multipliziert man diese mit 5, so erhält man Formel (2). Durch Addition der Teilreaktionen (1)—(4) erhält man die Endformel.



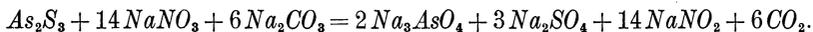
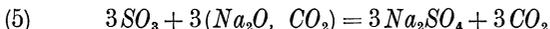
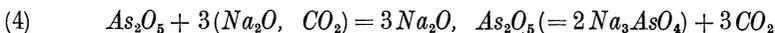
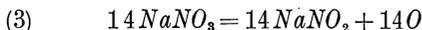
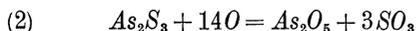
**Beispiel 5.** Stelle die Formel für die beim Erhitzen von Arsentrisulfid mit Natriumnitrat und Soda stattfindende Reaktion auf, wenn dabei Natriumsulfat, Natriumarsenat, Kohlendioxyd und Natriumnitrit gebildet werden.

Das Alkalinitrat gibt beim Erhitzen ein Sauerstoffatom ab und geht in Nitrit über; die Oxydationsformel ist also



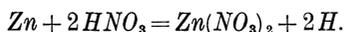
Der Sauerstoff oxydiert das Sulfid nach untenstehender Formel (2) zu Oxyden. Damit der Sauerstoff sich aus den Gleichungen weghebt, muß (1) mit 14 multipliziert werden, wobei Formel (3) erhalten wird. Die beiden

sauren Oxyde  $As_2O_5$  und  $SO_3$  treiben dann nach Gleichung (4) und (5)  $CO_2$  aus der Soda aus.

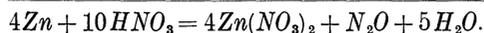
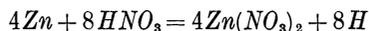
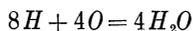
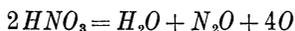


**Beispiel 6.** Bei der Behandlung von Zink mit verdünnter Salpetersäure werden Zinknitrat, Stickoxydul und Wasser gebildet. Stelle die Reaktionsformel auf.

Zink ist ein *wasserstoffersetzendes* Metall, und als erstes Stadium der Reaktion können wir deshalb die Verdrängung des Wasserstoffs aus der Säure betrachten (beachte den Unterschied zum nicht wasserstoffersetzenden Metall Kupfer, Beispiel 1):



Dieser Wasserstoff *entweicht jedoch nicht in Gasform, sondern wird durch die Salpetersäure zu Wasser oxydiert*, wobei die Salpetersäure zu Stickoxydul reduziert wird<sup>1)</sup>:

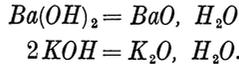


Eine Methode, die nicht nur für die meisten Oxydations- und Reduktionsverläufe, sondern überhaupt für alle Reaktionen vorteilhaft ist, an denen *Sauerstoffsäuren* oder deren Salze teilnehmen, ist das Schreiben der Formeln in „*dualistischer*“ oder „*binärer*“ Form<sup>2)</sup>. Solche Formeln drücken aus, daß eine aus drei oder mehr Grundstoffen aufgebaute Verbindung als aus einfacheren Verbindungen aufgebaut betrachtet werden kann, deren jede aus zwei Grundstoffen besteht.

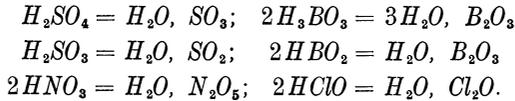
<sup>1)</sup> Oft entstehen auch andere Reaktionsprodukte wie  $NO$ ,  $NH_4NO_3$ , je nach den Reaktionsbedingungen wie Konzentration der Säure, Temperatur usw.

<sup>2)</sup> Die von BERZELIUS eingeführten dualistischen Formeln werden heute nur noch für gewisse Silikatminerale angewandt, vgl. z. B. S. 20 und 21.

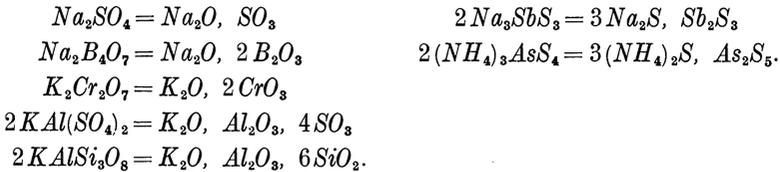
*Basen* werden als *Metalloxyd* und *Wasser* geschrieben:



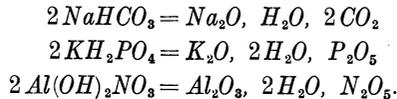
*Sauerstoffsäuren* als *Wasser* und *Säureanhydrid*:



*Salze* als *Metalloxyd* (Sulfid) und *Säureanhydrid* (Sulfanhydrid):



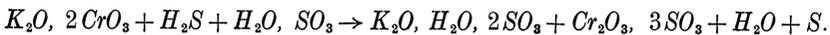
*Säure und basische Salze* als *Metalloxyd*, *Wasser* und *Säureanhydrid*:



**Beispiel 7.** Bestimme die Koeffizienten in folgender schematisch angegebenen Reaktionsformel:



Durch Anwendung von binären Formeln *ohne Angabe* der Koeffizienten erhält man:



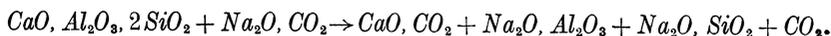
Die Koeffizienten lassen sich auf Grund folgender Überlegung leicht finden.  $2\text{CrO}_3$  gehen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  über, wobei  $3\text{O}$  verfügbar werden und  $3\text{H}_2\text{S}$  zu  $3\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{S}$  oxydieren.  $\text{K}_2\text{O}$  bildet mit  $1\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{SO}_3$  saures Sulfat  $\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{SO}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bildet mit  $3\text{SO}_3$  Chromsulfat  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . Folglich sind  $5(\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3)$  erforderlich und  $3 + 5 - 1 = 7\text{H}_2\text{O}$  werden frei.

Die vollständige Reaktionsformel ist also



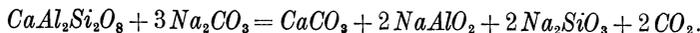
**Beispiel 8.** Unlösliche Silikate werden durch Schmelzen mit Soda in lösliches Alkalisilikat übergeführt. Stelle die Reaktionsformel für den Aufschluß des Anorthits,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , mit Soda auf. Außer Natriumsilikat werden Calciumkarbonat, Natriumaluminat,  $\text{NaAlO}_2$ , und Kohlendioxyd gebildet.

Mit Anwendung von binären Formeln ohne Angabe von Koeffizienten erhält man:



$CaO$  erfordert zur Bildung von  $CaCO_3$   $1CO_2$ ;  $Al_2O_3$  erfordert  $1Na_2O$  und  $2SiO_2$  erfordern  $2Na_2O$ . Folglich sind im ganzen  $3(Na_2O, CO_2)$  erforderlich und  $2CO_2$  werden frei.

Die vollständige Reaktionsformel ist also:

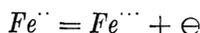


Eine vertiefte Auffassung des Verlaufes von Oxydations-Reduktions-Prozessen, besonders solchen, an denen Ionen teilnehmen, gibt die Methode, die in Form von Partialreaktionen die **Überführung von Elektronen vom Reduktions- zum Oxydationsmittel** anschaulich macht.

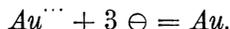
Ein Stoff, der oxydiert wird, gibt Elektronen ab, und zwar bei gewöhnlichen Reaktionen an andere Stoffe und bei der elektrolytischen („anodischen“) Oxydation an die Anode. Ein Stoff, der reduziert wird, nimmt dagegen Elektronen von anderen Stoffen oder (bei der kathodischen Reduktion) von der Kathode auf. Ein *Oxydationsmittel* ist ein Stoff, der eine *Tendenz zur Aufnahme von Elektronen* besitzt, ein *Reduktionsmittel* ein Stoff, bei dem eine *Tendenz zur Abspaltung von Elektronen* besteht.

Als Symbol für das freie Elektron wird oft das Zeichen  $\ominus$  verwendet.

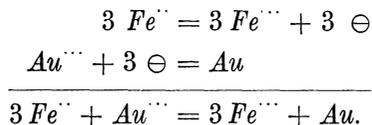
Die Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz in wäßriger Lösung kann durch die „Ionenformel“



ausgedrückt werden. Da aber keine *freien* Elektronen in größeren Mengen angehäuft werden können, kann die Oxydation nur erfolgen, wenn ein elektronenbindendes Mittel, ein Oxydationsmittel zugeführt wird. Als solches kann z. B. ein dreiwertiges Goldsalz wirken:

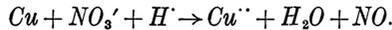


Die Bruttoformel der Reaktion von Aurisalz und Ferrosalz wird beim Addieren dieser Partialgleichungen erhalten, wobei die erste mit 3 zu multiplizieren ist, damit keine Elektronen in der Bruttoformel auftreten:



**Beispiel 9.** Die Oxydation von Kupfer durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd (vgl. Beispiel 1, S. 5).

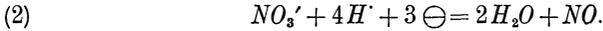
An der Reaktion nehmen folgende Stoffe teil



Die Oxydation des Kupfers zu Cupriion gibt die Partialreaktion



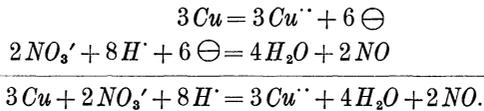
Die Reduktion der Nitrationen bei Gegenwart von Wasserstoffionen gibt die Partialreaktion



Bei Reaktion (2) sind so viele Wasserstoffionen zuzufügen, daß die vom Nitration entnommenen Sauerstoffatome in Wasser verwandelt werden können.

Beim Aufstellen von (1) und (2) ist außerdem darauf zu achten, daß durch Zulage einer geeigneten Anzahl von Elektronen erreicht wird, daß die algebraische Summe der Einheitsladungen in beiden Gliedern gleich ist.

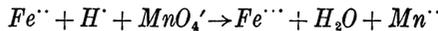
Da die in Partialreaktion (1) abgegebenen Elektronen in Reaktion (2) aufgenommen werden, muß (1) mit 3 und (2) mit 2 multipliziert werden, damit in der Bruttoformel keine Elektronen vorkommen:



Wünscht man, daß aus der Bruttoformel hervorgehen soll, daß Kupfernitrat ein der Reaktionsprodukte ist, so hat man nur auf beiden Seiten  $6NO_3'$  hinzuzufügen.

**Beispiel 10.** Die Oxydation von Ferrosalz mit Kaliumpermanganat in stark saurer Lösung (vgl. Beispiel 4, S. 6).

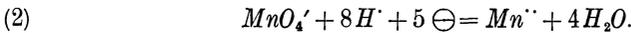
Folgende Stoffe nehmen teil



Die Oxydation von Ferro- zu Ferriion gibt die Partialreaktion

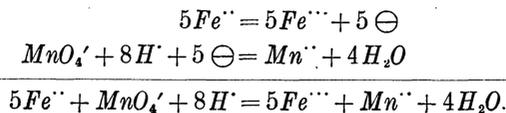


die Reduktion von Permanganat- zu Manganion die Partialreaktion



In (2) findet man unmittelbar, daß  $8H'$  teilnehmen müssen, da ja  $4O$  aus  $MnO_4'$  unter Bildung von Wasser entfernt werden sollen. Im linken Glied beträgt die Anzahl der Ionenladungen  $-1 + 8 = +7$ , im rechten Glied  $+2$ . Folglich müssen zum linken Glied 5 Elektronen hinzugefügt werden, damit „Ladungsausgleich“ eintritt.

Beim Aufstellen der Bruttoformel ist (1) mit 5 zu multiplizieren:



In dieser Bruttoformel sind die Kalium- und Sulfationen, die bei der Reaktion unverändert bleiben, nicht mit aufgenommen (vgl. die Bruttoformel zu Beispiel 4, S. 6).

### Aufgaben

1. Bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Salpetersäure werden Schwefelsäure, Stickoxyd und Wasser gebildet. Bestimme die Reaktionsformel.

2. Nach welcher Formel entsteht Stickstofftrioxyd aus Arsentrioxyd und wäßriger Salpetersäure, wenn gleichzeitig Arsensäure gebildet wird?

3. Bei der Oxydation von Jod mit Salpetersäure werden Jodsäure, Stickoxyd und Wasser gebildet. Bestimme die Reaktionsformel.

4. Gib die Reaktionsformel für die Darstellung von Orthophosphorsäure durch Kochen von gelbem Phosphor mit wäßriger Salpetersäure an, wenn als Nebenprodukt Stickoxyd gebildet wird.

5. Eine wäßrige Jodlösung oxydiert Arsentrioxyd zu Arsensäure, wobei das Jod gleichzeitig in Jodwasserstoff übergeht. Suche die Reaktionsformel.

6. Beim Schütteln von Salpetersäure mit Quecksilber und Schwefelsäure werden Stickoxyd, Mercurosulfat und Wasser gebildet. Gib die Reaktionsformel an.

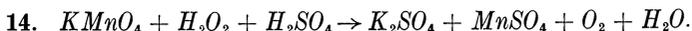
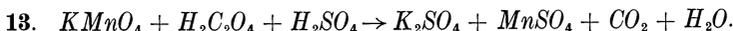
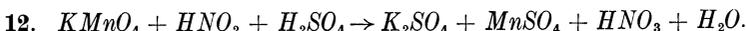
7. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßrige Lösung von Chlorsäure werden Schwefelsäure und Chlorwasserstoff gebildet. Gib die Reaktionsformel an.

8. Eine Kaliumchloratlösung gibt mit einer Ferrosulfatlösung beim Erwärmen eine Fällung von basischem Ferrisulfat ( $Fe(OH)SO_4$ ), wobei das Chlorat zu Chlorid reduziert wird. Stelle die Reaktionsformel auf.

9. Arsen löst sich in Natriumhypochlorit unter Bildung von Arsensäure und Natriumchlorid. Stelle die Reaktionsformel auf.

10. Eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd reduziert Kaliumpermanganat zu Manganosulfat. Stelle die Reaktionsformel auf, wenn gleichzeitig Kaliumsulfat und Schwefelsäure gebildet werden.

Bestimme die Koeffizienten in folgenden schematisch angedeuteten Reaktionen:



15. Nach welcher Formel wird Chromhydroxyd durch Natriumhypochlorit in Gegenwart von Soda zu Natriumchromat oxydiert, wenn gleichzeitig Natriumchlorid, Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden?

16. Kaliumbichromat wird in schwefelsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd zu Chromalaun und Wasser reduziert. Stelle die Reaktionsformel auf.

17. Bei der Behandlung von Zink mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration werden Zinknitrat, Wasser und die beiden Gase Stickoxydul und Stickoxyd im Volumverhältnis 5:2 gebildet. Stelle die Bruttoformel der Reaktion auf.

18. Bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure wird Metazinn-säure ( $H_2SnO_3$ ) und Wasser gebildet. Daneben entstehen die Gase Stickoxyd und Stickstoffdioxid im Volumverhältnis 3:8. Stelle die Reaktionsformel auf.

Verwende binäre Formeln zur Lösung der folgenden Aufgaben.

19. Für „Magnesia alba“ kann die Zusammensetzung  $3MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$  angenommen werden. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstehen Magnesiumsulfat, Kohlendioxyd und Wasser. Stelle die Reaktionsformel auf.

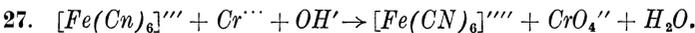
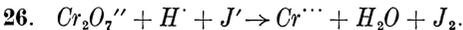
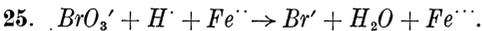
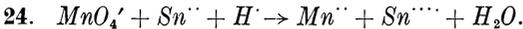
20. Nach welcher Reaktionsformel entsteht Borax  $Na_2B_4O_7$  aus Borsäure und Soda, wenn gleichzeitig Kohlensäure entweicht?

21. Natriumorthosulfantimoniat wird durch Salzsäure zu Antimonpentasulfid, Kochsalz und Schwefelwasserstoff zersetzt. Gib die Reaktionsformel an.

22. Stelle die Formel für die beim Zusammenschmelzen von Braunstein, Soda und Natriumnitrat eintretende Reaktion auf, wenn dabei Natriummanganat, Natriumnitrit und Kohlendioxyd entstehen.

23. Stelle die Reaktionsformel für den Aufschluß des Feldspats ( $KAlSi_3O_8$ ) mit Pottasche auf, bei dem Kaliumsilikat ( $K_2SiO_3$ ), Kaliumaluminat ( $KAlO_2$ ) und Kohlendioxyd entstehen.

Bestimme die Koeffizienten in folgenden „Ionenformeln“:



28. Phosphor wird durch Erhitzen von Tricalciumphosphat mit Sand (Siliciumdioxid) und Kohle dargestellt. Stelle die Reaktionsformel auf, wenn Calciumsilikat und Kohlendioxyd als Nebenprodukte erhalten werden.

29. Löse Aufgabe 17 mit binären Formeln.

## KAPITEL 2

### Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel

Eine chemische Formel ist ein Ausdruck für die *qualitative* und die *quantitative* Zusammensetzung einer Verbindung.

Die Formel des Wassers,  $H_2O$ , besagt zunächst, daß das Wasser aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist, und weiterhin, daß ein Molekül Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht. Wie aber auf S. 3 hervorgehoben wurde, geben die chemischen Formeln auch über die *Gewichtsmengen* Auskunft, nämlich in diesem Fall darüber, daß ein Mol Wasser (18 g) 2 g-atome Wasserstoff = 2 g und 1 g-atom Sauerstoff = 16 g enthält. Wasser

enthält also  $\frac{2}{18}$  Wasserstoff und  $\frac{16}{18}$  Sauerstoff oder, mit chemischen Zeichen ausgedrückt,  $\frac{2H}{H_2O}$  Teile Wasserstoff und  $\frac{O}{H_2O}$  Teile Sauerstoff.

**Beispiel 1.** Beantworte auf Grund der Formel  $KNO_3$  des Salpeters die folgenden Fragen:

1. Wieviel Teile der verschiedenen Elemente sind in Salpeter enthalten?

2. Berechne die prozentische Zusammensetzung des Salpeters a) für die Grundstoffe, b) für die Oxyde der Grundstoffe.

3. Wieviel g Stickstoff sind in 20 g einer 10%igen Lösung von Salpeter enthalten?

4. Berechne die Sauerstoffmenge in einer Tonne natürlichen Salpeters, der im Durchschnitt 92% Kaliumnitrat enthält.

5. In welcher Menge Salpeter sind 2 g Kalium enthalten?

1. Aus der Formel erhält man direkt  $\frac{K}{KNO_3}$  Teile Kalium,  $\frac{N}{KNO_3}$  Teile Stickstoff und  $\frac{3O}{KNO_3}$  Teile Sauerstoff.

2. a) Zur Berechnung der prozentischen Zusammensetzung hinsichtlich der Elemente hat man nur die gefundenen Gewichtsverhältnisse mit 100 zu multiplizieren:

$$\% \text{ Kalium} = \frac{K \cdot 100}{KNO_3} = \frac{39,1 \cdot 100}{101,1} = 38,7\%$$

$$\% \text{ Stickstoff} = \frac{N \cdot 100}{KNO_3} = \frac{14 \cdot 100}{101,1} = 13,9\%$$

$$\% \text{ Sauerstoff} = \frac{3O \cdot 100}{KNO_3} = \frac{48 \cdot 100}{101,1} = 47,5\% .$$

2. b) Wir multiplizieren die Formel mit 2 und schreiben sie danach binär:  $2KNO_3 = K_2O, N_2O_5$ . Salpeter enthält also  $\frac{K_2O}{2KNO_3}$  Teile Kaliumoxyd und  $\frac{N_2O_5}{2KNO_3}$  Teile Stickstoffpentoxyd.

$$\% \text{ Kaliumoxyd} = \frac{K_2O \cdot 100}{2KNO_3} = 46,6\%$$

$$\% \text{ Stickstoffpentoxyd} = \frac{N_2O_5 \cdot 100}{2KNO_3} = 53,4\% .$$

3. Eine 10%ige Lösung enthält  $0,1 \cdot 20 = 2$  g Salpeter in 20 g Lösung. Darin finden sich  $\frac{N \cdot 2}{KNO_3} = 0,277$  g Stickstoff.

4. Eine Tonne des natürlichen Salpeters enthält 920 kg reinen Salpeter. Darin sind  $\frac{3O \cdot 920}{KNO_3} = 437$  kg Sauerstoff enthalten.

5. Wir setzen die gesuchte Menge Salpeter =  $x$  g. Darin sind  $\frac{K \cdot x}{KNO_3}$  g Kalium enthalten.

Gleichung:  $\frac{K \cdot x}{KNO_3} = 2; \quad x = 5,17.$

**Beispiel 2.** Mohrsches Salz hat die Formel  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O$ .

1. Berechne die Menge Schwefeltrioxyd in 5 g des Salzes.

2. Berechne den Prozentgehalt an  $NH_4$ ,  $SO_4$  und Kristallwasser.

1. Mohrsches Salz enthält  $\frac{2SO_3}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O}$  Teile Schwefeltrioxyd. In 5 g sind also

$$\frac{2SO_3 \cdot 5}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O} = \frac{160,2 \cdot 5}{392,1} = 2,04 \text{ g Schwefeltrioxyd enthalten.}$$

$$\begin{aligned}
 2. \quad \% NH_4 &= \frac{2 NH_4 \cdot 100}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O} = \frac{36 \cdot 100}{392,1} = 9,18 \\
 \% SO_4 &= \frac{2 SO_4 \cdot 100}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O} = \frac{192,2 \cdot 100}{392,1} = 49,02 \\
 \% H_2O &= \frac{6 H_2O \cdot 100}{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O} = \frac{108 \cdot 100}{392,1} = 27,55.
 \end{aligned}$$

**Beispiel 3.** Die Formel des Malachits ist  $Cu(OH)_2, CuCO_3$ . Bestimme die prozentische Zusammensetzung:

- für die enthaltenen Elemente,
- für die enthaltenen Elementoxyde:

$$\begin{aligned}
 a) \quad \% Cu &= \frac{2 Cu \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{127,3 \cdot 100}{221,2} = 57,55 \\
 \% O &= \frac{5 O \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{80 \cdot 100}{221,2} = 36,17 \\
 \% H &= \frac{2 H \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{2 \cdot 100}{221,2} = 0,91 \\
 \% C &= \frac{C \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{12 \cdot 100}{221,2} = 5,42.
 \end{aligned}$$

- Die Formel des Malachits, binär geschrieben, ist:  $2 CuO, H_2O, CO_2$ .

$$\begin{aligned}
 \% CuO &= \frac{2 CuO \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{159,2 \cdot 100}{221,2} = 71,97 \\
 \% H_2O &= \frac{H_2O \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{18 \cdot 100}{221,2} = 8,14 \\
 \% CO_2 &= \frac{CO_2 \cdot 100}{Cu(OH)_2, CuCO_3} = \frac{44 \cdot 100}{221,2} = 19,89.
 \end{aligned}$$

### Aufgaben

- Berechne die prozentische Zusammensetzung von
  - Kohlenoxyd,
  - Mennige,  $Pb_3O_4$ ,
  - Kaliumbichromat,  $K_2Cr_2O_7$ ,
  - kristallisiertem Borax,  $Na_2B_4O_7, 10 H_2O$ ,
  - der ersten 3 Glieder der Fettsäurereihe  $C_n H_{2n+1} \cdot COOH$  ( $n = 0, 1, 2$ ).
- Wieviel Prozent Kristallwasser enthalten
  - Kristallsoda,  $Na_2CO_3, 10 H_2O$ ,
  - sekundäres Natriumphosphat,  $Na_2HPO_4, 12 H_2O$ ,
  - Oxalsäure,  $C_2H_2O_4, 2 H_2O$ ,
  - Cadmiumsulfat,  $3 CdSO_4, 8 H_2O$ .

**32.** Berechne die Prozentgehalte der in den folgenden Mineralien enthaltenen Elementoxyde

- a) Bauxit,  $Al_2O(OH)_4$ ,
- b) Cyanit,  $(AlO)_2SiO_3$ ,
- c) Grossular,  $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$ ,
- d) Epistilbit,  $Al_4Ca_2H_6(SiO_3)_{11}$ ,  $7H_2O$ .

**33.** Wieviel Wasserstoff ist in einer Tonne reiner konzentrierter Schwefelsäure enthalten?

**34.** Wieviel Kupferoxyd kann man aus 12 g Kupfernitratt,  $Cu(NO_3)_2$ , erhalten?

**35.** Wieviel Prozent  $AlF_3$  und  $NaF$  finden sich im Kryolith,  $Na_3AlF_6$ ?

**36.** Wenn der Preis für die Gewichtseinheit Kaliumchlorat,  $KClO_3$ , und Kaliumbromat,  $KBrO_3$ , der gleiche ist, welche dieser Substanzen ist dann der billigste Sauerstoffbildner (wenn der gesamte Sauerstoff entbunden wird)?

**37.** Wieviel Prozent Schwefel sind in 40%iger Schwefelsäure enthalten?

**38.** Welches Gewicht hat das Hydroxylradikal in je 1 g der folgenden Basen:  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ?

**39.** Ein bestimmtes Mineral enthält 90% Kupfersulfid,  $CuS$ . Welche Menge des Minerals enthält 100 g Kupfer?

**40.** Ein Erz besteht zu 90% aus Schwefelkies,  $FeS_2$ , und zu 10% aus Arsenkies,  $FeAsS$ . Wieviel Schwefel ist in 1 kg des Erzes enthalten?

**41.** Wieviel Prozent Chlor enthält eine aus gleichen Gewichtsteilen Natriumchlorid und Kaliumchlorid bestehende Mischung?

**42.** Wieviel kg  $PbO$  enthalten 5 kg eines Gemisches von 10%  $PbO$  mit 90% Mennige,  $2PbO$ ,  $PbO_2$ ?

**43.** Welche Gewichtsmenge Phosphor enthält das menschliche Skelett, wenn sein durchschnittliches Gewicht 11 kg beträgt und sein Gehalt an Calciumphosphat,  $Ca_3(PO_4)_2$ , 58% ist?

**44.** Scheelesches Grün hat die Formel  $CuHAsO_3$ . Berechne das Gewichtsverhältnis der darin enthaltenen Elementoxyde.

**45.** Welches Produkt stellt sich billiger im Einkauf: Kristallsoda,  $Na_2CO_3$ ,  $10H_2O$ , zu 18 Pfennig pro kg oder wasserfreie Soda zu 40 Pfennig pro kg?

**46.** Wie groß ist die Gewichtsabnahme bei 1 kg Kristallborax,  $Na_2B_4O_7$ ,  $10H_2O$ , wenn es bis zum völligen Entweichen des Kristallwassers erhitzt wird?

**47.** Wieviel  $Na_2O$  und  $N_2O_5$  enthält 1 kg Chilesalpeter von 94%  $NaNO_3$ -Gehalt?

**48.** Die Formel des Chininsulfates ist  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $nH_2O$ . Bei einer Analyse ist ein Kristallwassergehalt von 16% gefunden worden. Berechne  $n$ .

**49.** In einem technischen Salmiak wurden bei der Analyse 29,27%  $NH_3$  gefunden. Wie groß ist sein Prozentgehalt an  $NH_4Cl$ ?

**50.** 0,567 g eines Silikatminerals ergaben bei der Analyse 0,484 g Siliciumdioxid. Wieviel % Silicium enthält das Mineral?

**51.** Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes werden 0,2170 g eines Minerals mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Bariumchlorid gefällt und liefert 0,3571 g Bariumsulfat. Wieviel % Schwefel enthält das Mineral?

**52.** Messing ist eine Legierung von Kupfer und Zink. Zur Bestimmung seiner Zusammensetzung wird es in Salpetersäure aufgelöst. Aus der Lösung wird das Kupfer in Form von Cuprosulfid abgeschieden und gewogen, Zink wird als Pyrophosphat abgeschieden und gewogen. 0,9 g Messing ergaben bei dieser Analyse 0,8 g Cuprosulfid und 0,4 g Zinkpyrophosphat. Berechne den Gehalt an Kupfer und Zink.

---

## KAPITEL 3

### Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung

Wenn die (gewöhnlich in Prozenten ausgedrückte) Zusammensetzung einer Verbindung bekannt ist, so kann die Formel der Verbindung in der an den folgenden Beispielen entwickelten Weise berechnet werden.

**Beispiel 1.** Eine chemische Verbindung bestand nach der Analyse zu 32,79 % aus Natrium, zu 13,02 % aus Aluminium und zu 54,19 % aus Fluor. Welches ist die einfachste Formel, die ihrer Zusammensetzung entspricht?

Die Formel sei  $Na_xAl_yF_z$ .

In 100 g Verbindung sind	32,79 g Natrium	enthalten =	$\frac{32,79}{Na}$	g-atome.
„ 100 g	„ 13,02 g Aluminium	„	$= \frac{13,02}{Al}$	„
„ 100 g	„ 54,19 g Fluor	„	$= \frac{59,19}{F}$	„

Auf Grund des Gesetzes der konstanten Proportionen gilt die Beziehung

$$x : y : z = \frac{32,79}{Na} : \frac{13,02}{Al} : \frac{54,19}{F},$$

die bei der Berechnung jedes Bruches auf zwei Dezimalen ergibt

$$x : y : z = 1,43 : 0,48 : 2,85.$$

Wird die rechte Seite dieser Gleichung durch die *kleinste* Zahl dividiert und wird das Ergebnis in einfachen ganzen Zahlen ausgedrückt, so erhält man

$$x : y : z = 3 : 1 : 6.$$

Die gesuchte Formel ist  $Na_3AlF_6$ .

**Beispiel 2.** Beim Erhitzen von 0,5 g Calciumcarbonat werden 0,28 g  $CaO$  und 0,22 g  $CO_2$  gebildet. Berechne die einfachste Formel für Calciumcarbonat.

Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung 19

Die gesuchte Formel sei  $x \text{CaO}$ ,  $y \text{CO}_2$ .

In 0,5 g Calciumcarbonat sind enthalten 0,28 g  $\text{CaO} = \frac{0,28}{\text{CaO}}$  Mole.

„ 0,5 g „ „ „ 0,22 g  $\text{CO}_2 = \frac{0,22}{\text{CO}_2}$  Mole.

Es verhält sich dann

$$x : y = \frac{0,28}{\text{CaO}} : \frac{0,22}{\text{CO}_2} = 0,005 : 0,005 = 1 : 1.$$

Die gesuchte Formel ist  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CaCO}_3$ .

**Beispiel 3.** Ein Mineral (Stilbit) ergab bei der Analyse:

$\text{SiO}_2$	. . . . .	57,41 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	16,43 %
$\text{CaO}$	. . . . .	8,93 %
$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	17,23 %.

Welche Formel kommt dem Mineral zu?

Die Formel sei  $x \text{SiO}_2$ ,  $y \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $z \text{CaO}$ ,  $u \text{H}_2\text{O}$ .

Dann verhält sich

$$\begin{aligned} x : y : z : u &= \frac{57,41}{\text{SiO}_2} : \frac{16,43}{\text{Al}_2\text{O}_3} : \frac{8,93}{\text{CaO}} : \frac{17,23}{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 0,96 : 0,16 : 0,16 : 0,96 \\ &= 6 : 1 : 1 : 6. \end{aligned}$$

Die gesuchte Formel ist  $6 \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2\text{Ca}(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

**Beispiel 4.** Ferroammoniumsulfat besteht aus 14,23 %  $\text{Fe}$ , 9,20 %  $\text{NH}_4$ , 49,00 %  $\text{SO}_4$  und 27,57 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Berechne seine einfachste Formel.

Die Formel sei  $\text{Fe}_x(\text{NH}_4)_y(\text{SO}_4)_z \cdot u \text{H}_2\text{O}$ .

$$\begin{aligned} \text{Dann gilt } x : y : z : u &= \frac{14,23}{\text{Fe}} : \frac{9,20}{\text{NH}_4} : \frac{49}{\text{SO}_4} : \frac{27,57}{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 0,255 : 0,510 : 0,510 : 1,53 \\ &= 1 : 2 : 2 : 6. \end{aligned}$$

Die gesuchte Formel ist also  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Die in dieser Weise berechnete Formel einer Verbindung wird oft als die *empirische Formel* der Verbindung bezeichnet. Die wirkliche Formel, die *Molekülformel*, ist entweder gleich der empirischen Formel, oder sie ist ein ganzes Vielfaches von ihr. Beispielsweise können wir aus der prozentischen Zusammensetzung des Wasserstoffsperoxyds die empirische Formel  $\text{HO}$  berechnen. Die Molekülformel ist  $(\text{HO})_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Zur Aufstellung einer Molekülformel für eine Verbindung muß man außer der analytischen Zusammensetzung auch das Molekulargewicht kennen, vgl. Kap. 11.

**Formeln für Mineralien.** Bei Mineralanalysen ist es üblich, die Analysenresultate in % an enthaltenen Oxyden anzugeben. Die Formel wird dann in der oben besprochenen Weise berechnet.

In vielen Mineralien können verwandte Elemente einander in jedem Verhältnis ersetzen, ohne daß die Kristallform und der allgemeine Charakter des Minerals dadurch beeinflußt wird. Dies wird in der Formel dadurch zum Ausdruck gebracht, daß diese sog. *isomorphen Elemente* in Klammern eingeschlossen werden. Die Formel des Minerals Bronzit  $(Mg, Fe)O, SiO_2$ , besagt also, daß das Mineral dem Typ  $MgO, SiO_2$  zugehört, und daß  $Mg$  mehr oder weniger weitgehend durch das isomorphe Element  $Fe^{II}$  ersetzt ist.

Im folgenden sind die in Mineralien häufigst vorkommenden Elemente in isomorphen Reihen geordnet:

Einwertige Elemente:  $K, Na$ .

Zweiwertige Elemente:  $Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Ca$ .  
 $Ca, Sr, Ba, Pb$ .

Dreiwertige Elemente:  $B, Al, Cr, Mn, Fe$ .

Die Berechnung der Formel eines isomorphe Elemente enthaltenden Minerals erfolgt in der durch untenstehende Beispiele erläuterten Weise.

**Beispiel 5.** BERZELIUS untersuchte den im Meteoreisen vorkommenden Olivin und fand, daß dieses Mineral folgende Analysenzahlen liefert:

$SiO_2$ . . . . .	40,86 %
$MgO$ . . . . .	47,35 %
$FeO$ . . . . .	11,72 %

Berechne die Formel des Minerals.

$Mg$  und  $Fe$  sind isomorph. Wir nehmen an, die Formel sei  $xSiO_2, y(Mg, Fe)O$ :

$$\begin{aligned}
 x : y &= \frac{40,86}{SiO_2} : \left( \frac{47,35}{MgO} + \frac{11,72}{FeO} \right) \\
 &= 0,68 : \underbrace{(1,18 + 0,16)}_{1,34} \\
 &= 1 : 2.
 \end{aligned}$$

Die Formel des Olivins ist  $SiO_2, 2(Mg, Fe)O$  oder  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ .

**Beispiel 6.** Eine Analyse von Spinell ergab folgende Resultate:

$Al_2O_3$ . . . . .	64,27 %
$Fe_2O_3$ . . . . .	4,07 %

<i>MgO</i> . . . . .	19,94 %
<i>FeO</i> . . . . .	11,30 %

Berechne die Formel.

*Al* und *Fe<sup>III</sup>* sowie *Mg* und *Fe<sup>II</sup>* sind isomorph.  
 Die gesuchte Formel sei  $x(Al, Fe)_2O_3$ ,  $y(Mg, Fe)O$ .

$$\begin{aligned}
 x : y &= \left( \frac{64,27}{Al_2O_3} + \frac{4,07}{Fe_2O_3} \right) : \left( \frac{19,94}{MgO} + \frac{11,30}{FeO} \right) \\
 &= (0,63 + 0,03) : (0,50 + 0,16) \\
 &\qquad\qquad\qquad 0,66 \qquad\qquad\qquad 0,66 \\
 &= \qquad\qquad\qquad 1 : 1.
 \end{aligned}$$

Die gesuchte Formel ist  $(Al, Fe)_2O_3$ ,  $(Mg, Fe)O$ .

### Aufgaben

Berechne die empirische Formel der Stoffe, deren Zusammensetzung aus folgenden Prozentzahlen hervorgeht:

- 53. 28,25 % *K*, 25,64 % *Cl*, 46,11 % *O*.
- 54. 17,56 % *Na*, 39,69 % *Cr*, 42,75 % *O*.
- 55. 28,57 % *Fe*, 30,61 % *C*, 40,82 % *O*.
- 56. 35,56 % *K*, 17,0 % *Fe*, 47,44 % *CN*.
- 57. 18,54 % *Na*, 25,81 % *S*, 19,36 % *O*, 36,29 % *H<sub>2</sub>O*.
- 58. 16,78 % *Na*, 13,16 % *H<sub>4</sub>N*, 0,74 % *H*, 69,32 % *PO<sub>4</sub>*.
- 59. 29,59 % *CaO*, 22,19 % *MgO*, 48,22 % *CO<sub>2</sub>*.
- 60. 39,4 % *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, 46,6 % *SiO<sub>2</sub>*, 14,0 % *H<sub>2</sub>O*.

61. 1,63 g Chromoxyd ergeben bei der Analyse 1,12 g Chrom. Berechne die empirische Formel des Chromoxyds.

62. Beim Erhitzen von 1 g einer Verbindung entweichen 0,45 g Sauerstoff; der Rückstand war Chlornatrium. Berechne die empirische Formel der Verbindung.

63. Welche Formel hat ein Doppelsalz, von dem 8 g beim Erhitzen 3,46 g Kristallwasser abgeben, wenn 1,40 g des Rückstandes aus Kaliumsulfat und der Rest aus Chromsulfat bestehen?

64. 10 g einer organischen Säure zersetzen sich beim Erhitzen zu 2,22 g Kohlenoxyd, 3,49 g Kohlendioxyd und Wasser. Stelle die Formel der Säure auf.

65. Welche Formel hat Pyroschwefelsäure, wenn sie 45 % *SO<sub>3</sub>* und 55 % *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* enthält?

66. Orthoklas (Adular) vom St. Gotthard gab bei der Analyse:

<i>SiO<sub>2</sub></i> . . . . .	65,75 %
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	18,28 %
<i>K<sub>2</sub>O</i> . . . . .	14,17 %
<i>Na<sub>2</sub>O</i> . . . . .	1,44 %

Summe 99,64 %

22 Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung

Berechne die Formel.

67. Berechne die Formel von Automolit aus Falun, wenn die Zusammensetzung die folgende ist:

<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	57,34 %
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	2,08 %
<i>FeO</i> . . . . .	3,60 %
<i>ZnO</i> . . . . .	31,22 %
<i>MgO</i> . . . . .	5,46 %
	Summe 99,70 %

68. Berechne die Formel für Braunspat aus Lettowitz in Mähren:

<i>CaCO<sub>3</sub></i> . . . . .	54,24 %
<i>MgCO<sub>3</sub></i> . . . . .	39,55 %
<i>FeCO<sub>3</sub></i> . . . . .	6,13 %
	Summe 99,92 %

69. Welche Formel hat ein Mineral mit folgender Zusammensetzung:

<i>SiO<sub>2</sub></i> . . . . .	38,03 %
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	20,83 %
<i>FeO</i> . . . . .	36,15 %
<i>MnO</i> . . . . .	2,14 %
<i>MgO</i> . . . . .	0,97 %
<i>CaO</i> . . . . .	2,73 %
	Summe 100,85 %

70. Berechne die Formel eines Minerals an Hand der beiden folgenden Analysen:

	I	II
<i>SiO<sub>2</sub></i> . . . . .	40,90 %	39,85 %
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	22,81 %	22,07 %
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	—	1,13 %
<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> . . . . .	1,48 %	—
<i>FeO</i> . . . . .	13,34 %	—
<i>MnO</i> . . . . .	0,38 %	—
<i>MgO</i> . . . . .	16,43 %	0,68 %
<i>CaO</i> . . . . .	4,70 %	36,31 %

## KAPITEL 4

### Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen

Eine chemische Reaktionsformel hat nicht nur eine *qualitative*, sondern auch eine *quantitative* Bedeutung. Sie gibt an,

1. welche Stoffe an der Reaktion teilnehmen, und
2. in welchen *Gewichtsverhältnissen* diese Stoffe reagieren.

Die Reaktionsformel



bedeutet z. B. nicht nur, daß Aluminium und Sauerstoff sich miteinander zu Aluminiumoxyd umsetzen, sondern auch, daß zwei Atome Aluminium mit drei Atomen Sauerstoff reagieren und ein Molekül Aluminiumoxyd bilden. Quantitativ besagt die Reaktionsformel, daß *2 g-atome Aluminium = 54 g* und *3 g-atome Sauerstoff = 48 g ein Mol Aluminiumoxyd = 102 g* bilden.

Wir nehmen an, daß wir die zur Oxydation von 9 g Aluminium nötige Menge Sauerstoff und das Gewicht des gebildeten Oxyds berechnen sollen.

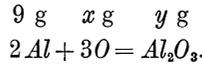
Mit den obenstehenden, direkt aus der Reaktionsformel erhaltenen Gewichtsmengen als Ausgangspunkt kann die Aufgabe durch eine einfache *Dreisatzrechnung* gelöst werden.

54 g	Aluminium	erfordern	48 g	Sauerstoff	und bilden	102 g	Oxyd
1 g	„	„	$\frac{48}{54}$ g	„	„	$\frac{102}{54}$ g	„
9 g	„	„	$\frac{9 \cdot 48}{54}$ g	„	„	$\frac{9 \cdot 102}{54}$ g	„
			= 8 g			= 17 g.	

*Algebraisch* wird die Aufgabe folgendermaßen gelöst:

Der Sauerstoffverbrauch betrage  $x$  g und die entstandene Oxydmenge  $y$  g.

Über die Symbole bzw. Formeln in der Reaktionsformel schreibt man die gegebenen und gesuchten Mengen der betreffenden Stoffe



Danach werden die Auflösungen

$$\frac{9}{2 \text{ Al}} = \frac{x}{3 \text{ O}}; \quad x = 8.$$

$$\frac{9}{2 \text{ Al}} = \frac{y}{\text{Al}_2\text{O}_3}; \quad y = 17.$$

gebildet.

Eine dritte alternative Methode, die am besten als die *molare* bezeichnet wird, ist die folgende: Aus der Reaktionsformel geht hervor, daß 1 g-atom Aluminium  $\frac{3}{2}$  g-atome Sauerstoff erfordert. 9 g, d. h.  $\frac{9}{27}$  g-atome, Aluminium erfordern also  $\frac{9}{27} \cdot \frac{3}{2}$  g-atome Sauerstoff, entsprechend  $\frac{9}{27} \cdot \frac{3}{2} \cdot 16 = 8$  g Sauerstoff.

Aus der Formel des Aluminiumoxyds — wie aus der Reaktionsformel — geht hervor, daß aus 1 g-atom Aluminium  $\frac{1}{2}$  Mol Aluminiumoxyd entsteht.

$\frac{9}{27}$  g-atome Aluminium geben also  $\frac{9}{27} \cdot \frac{1}{2}$  Mole, d. h.  $\frac{9 \cdot 102}{27 \cdot 2} = 17$  g Oxyd.

Es sei hervorgehoben, daß die obenstehenden Auflösungen bei der algebraischen Methode, wenn sie deuthlichkeitshalber in der folgenden Form

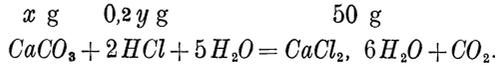
$$\begin{array}{l} \frac{1}{2} \cdot \frac{9}{\text{Al}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{x}{\text{O}} \\ \left\{ \begin{array}{ll} \text{g-atom} & \text{g-atom} \\ \text{Aluminium} & \text{Sauerstoff} \end{array} \right. \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{9}{\text{Al}} = \frac{y}{\text{Al}_2\text{O}_3}. \\ \left\{ \begin{array}{ll} \text{g-atom} & \text{Mole} \\ \text{Aluminium} & \text{Oxyd} \end{array} \right. \end{array}$$

geschrieben werden, gleichfalls die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden g-atome und Mole zum Ausdruck bringen.

Für die Lösung der Aufgaben nach der molaren Methode gilt also die Regel: die *Anzahl g-atome bzw. Mole der betreffenden Stoffe wird durch die Koeffizienten dividiert, mit denen die Stoffe an der Reaktion teilnehmen*. Die so erhaltenen Ausdrücke sind gleich groß und bilden die beiden Glieder einer Gleichung.

**Beispiel 1.** Wieviel Calciumcarbonat und 20%ige Salzsäure sind zur Darstellung von 50 g krist. Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , erforderlich?

Es seien  $x$  g Calciumcarbonat und  $y$  g 20%ige Salzsäure angenommen.  
 $y$  g 20%ige Salzsäure enthalten  $0,2y$  g  $HCl$ .

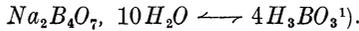


$$\frac{x}{CaCO_3} = \frac{50}{CaCl_2, 6H_2O}; \quad x = 22,8$$

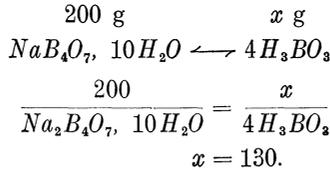
$$\frac{0,2y}{2HCl} = \frac{50}{CaCl_2, 6H_2O}; \quad y = 83,3.$$

**Beispiel 2.** Wieviel Borsäure kann man aus 200 g kristallisiertem Borax,  $Na_2B_4O_7$ ,  $10H_2O$ , erhalten?

Bei diesem Beispiel braucht die vollständige Reaktionsformel nicht aufgeschrieben zu werden. Denn da die Formel des krist. Borax 4 Atome Bor enthält, so müssen aus 1 Mol Borax 4 Mole Borsäure,  $B(OH)_3$ , entstehen. 1 Mol Borax ist in dieser Reaktion 4 Molen Borsäure *chemisch gleichwertig* oder *äquivalent*. Das *Äquivalentverhältnis* wird mit Vorteil in folgender Weise geschrieben.



Wir nehmen an, daß  $x$  g Borsäure erhalten werden können.



Nach der molaren Methode wird diese Aufgabe folgendermaßen gelöst: die Formel für Borax zeigt, daß aus 1 Mol Borax 4 Mole Borsäure entstehen. Aus 200 g Borax, d. h.

$$\frac{200}{Na_2B_4O_7, 10H_2O} \text{ Mole werden also}$$

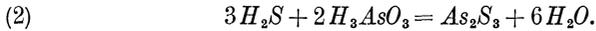
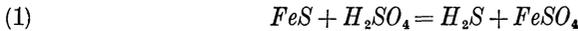
$$\frac{200 \cdot 4}{Na_2B_4O_7, 10H_2O} \text{ Mole Borsäure erhalten, was}$$

$$\frac{200 \cdot 4 \cdot B(OH)_3}{Na_2B_4O_7, 10H_2O} = 130 \text{ g Borsäure entspricht.}$$

**Beispiel 3.** Aus 1000 kg Schwefelsäure, die 0,01% Arsen als Verunreinigung enthält, soll das Arsen mittels Schwefelwasserstoff gefällt werden. Wieviel 80%iges Schwefeleisen ist zur Darstellung der nötigen Schwefelwasserstoffmenge erforderlich?

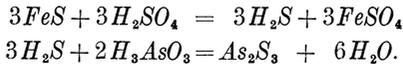
1) In Worten: 1 Mol krist. Borax ist 4 Mole Borsäure äquivalent.

Wenn wir annehmen, daß das Arsen in der Schwefelsäure in Form von arseniger Säure,  $H_3AsO_3$ , vorliegt, so können die chemischen Vorgänge durch folgende Reaktionsformeln ausgedrückt werden:

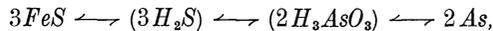


Wir könnten also so vorgehen, daß wir zunächst die Menge an arseniger Säure berechneten, die der gegebenen Arsenmenge entspricht, dann aus (2) die der arsenigen Säure entsprechende Menge Schwefelwasserstoff und schließlich aus (1) die der Schwefelwasserstoffmenge äquivalente Menge Schwefeleisen.

*Dieses Verfahren wäre jedoch unpraktisch.* Folgendes Verfahren ist besser: (1) wird mit 3 multipliziert, so daß das Zwischenprodukt  $H_2S$  in (1) und (2) den gleichen Koeffizienten hat. Wir erhalten dann



Hieraus ergibt sich das Äquivalentverhältnis



das der Geübtere direkt aufschreiben kann.

Wir nehmen an, daß  $x$  g 80%iges Schwefeleisen = 0,8  $x$  g  $FeS$  erforderlich sind.

In der Schwefelsäure sind  $1000 \cdot 0,0001$  kg = 100 g Arsen enthalten.

$$\begin{array}{r} 0,8 x \quad 100 \text{ g} \\ 3FeS \longleftrightarrow 2As \\ \hline 0,8 x \quad 100 \\ 3FeS = 2As \\ \hline x = 220. \end{array}$$

**Beispiel 4.** Ein gewisses Metalloxyd kann als aus zwei anderen Oxyden A und B des gleichen Metalls aufgebaut angesehen werden. In A ist das Metall zweiwertig, in B ist es vierwertig. Wird eine gewisse Menge des Oxyds völlig zu Metall reduziert, so beträgt die Gewichtsabnahme 0,94 g. Wird die gleiche Oxydmenge mit Salpetersäure erhitzt und zur Trockne eingedampft, so ist eine Gewichtszunahme von 3,13 g festzustellen. A ist in Nitrat verwandelt worden, während B unverändert blieb. In welchem molekularen Verhältnis sind A und B im Oxyd enthalten?

Das gesuchte molekulare Verhältnis sei  $x:y$ , und das Symbol des Metalls sei  $Me$ . Wir können dann schreiben  $A = MeO$ ,  $B = MeO_2$  sowie  $x MeO$ ,  $y MeO_2$  als Formel des Oxyds.

Bei der Reduktion verliert das Oxyd pro Mol  $(x + 2y)$  g-atom Sauerstoff, wie es das Äquivalentverhältnis (1) ausdrückt.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure werden pro Mol Oxyd  $x$  Mol Nitrat gebildet, woraus eine Gewichtszunahme von  $x$  Mol  $N_2O_5$  resultiert, wie es (2) ausdrückt:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & x \text{ MeO}, y \text{ MeO}_2 \longleftrightarrow (x + 2y) O \\
 (2) \quad & x \text{ MeO}, y \text{ MeO}_2 \longleftrightarrow x N_2O_5 \\
 & \qquad \qquad \qquad 0,94 \text{ g} \qquad \qquad 3,13 \text{ g} \\
 & \qquad \qquad \qquad (x + 2y) O \longleftrightarrow x N_2O_5 \\
 & \qquad \qquad \qquad \frac{0,94}{(x + 2y) O} = \frac{3,13}{x N_2O_5}
 \end{aligned}$$

Hieraus erhält man  $y : x = 1 : 2$ .

Bei den meisten chemisch-technischen Prozessen sowie bei vielen Laboratoriumsarbeiten erhält man aus verschiedenen Gründen („Nebenreaktionen“, unvermeidlichen Verlusten usw.) nicht die Gewichtsmengen an Reaktionsprodukten, die man in der obigen Weise berechnet; die Ausbeute wird die theoretische (quantitative) Menge mehr oder weniger unterschreiten.

**Beispiel 5.** Wieviele kg Brom können durch Einleiten von Chlor in 15000 kg einer Lösung mit 0,3%  $MgBr_2$  erhalten werden, wenn die Verluste 3,5% betragen?

Es sei  $x$  die Anzahl kg Brom, die bei quantitativer Ausbeute gebildet würde.

Die Lösung enthält  $15000 \cdot 0,003 = 45$  kg  $MgBr_2$ .

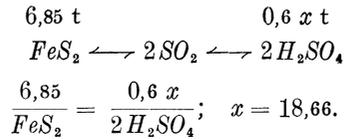
$$\begin{aligned}
 & 45 \text{ kg} \qquad \qquad x \text{ kg} \\
 & MgBr_2 \longleftrightarrow Br_2 \\
 & \frac{45}{MgBr_2} = \frac{x}{Br_2}; \qquad x = 39,1.
 \end{aligned}$$

Die wirkliche Ausbeute beträgt  $100 - 3,5 = 96,5\%$ . Man erhält also  $0,965 \cdot 39,1 = 37,7$  kg  $Br_2$ .

**Beispiel 6.** Wieviel 60%ige Schwefelsäure kann man mittels des Bleikammerverfahrens aus 7,5 Tonnen eines Pyrits,  $FeS_2$ , mit 8,7% Gangart darstellen, wenn mit einem Verlust von 3,8% Schwefeldioxyd zu rechnen ist?

Wir nehmen an, daß theoretisch  $x$  Tonnen 60%iger Schwefelsäure dargestellt werden können = 0,6  $x$  Tonnen reine Schwefelsäure.

7,5 Tonnen Pyrit enthalten 91,3%  $FeS_2$ , d. h.  $7,5 \cdot 0,913 = 6,85$  Tonnen



Als wirkliche Ausbeute ( $= 100 - 3,8 = 96,2\%$ ) werden also  $0,962 \cdot 18,66 = 18,0$  Tonnen 60%iger Schwefelsäure erhalten.

### Aufgaben

**71.** Wieviel Wasser wird bei der Verbrennung von 2,505 g Wasserstoff gebildet?

**72.** Welche Sauerstoffmenge ist zur Verbrennung von 21,2 g Magnesium erforderlich?

**73.** Wieviel Quecksilber und wieviel Sauerstoff werden beim Erhitzen von 12 g Quecksilberoxyd erhalten?

**74.** Wieviel metallisches Antimon kann im günstigsten Fall aus 1 kg Grauspießglanz mit 90% Antimontrisulfid gewonnen werden?

**75.** Wieviel Phosphor kann aus 2 Tonnen tertiären Calciumphosphats dargestellt werden, wenn die Verluste 30% betragen?

**76.** Wieviel kristallisiertes Bariumhydroxyd (8 Mol Kristallwasser) ist theoretisch aus 10 kg Schwerspat ( $BaSO_4$ ) darstellbar?

**77.** Berechne das Gewichtsverhältnis der bei der Verbrennung gleicher Mengen der Elemente Zinn, Aluminium und Phosphor erhaltenen Oxyde.

**78.** Berechne die Gewichtszunahme bei der Umwandlung von 5 g Eisenpulver a) in Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ), b) in Eisenoxyduloxyd ( $Fe_3O_4$ ).

**79.** Wieviel Sauerstoff erhält man beim Erhitzen von 40 g Kaliumchlorat, wenn die Zersetzung so weit getrieben wird, daß nur Kaliumchlorid zurückbleibt, und wenn die Ausbeute 90% beträgt?

**80.** Wieviel Kaliumbichromat kann theoretisch aus einer Tonne Chromeisenstein ( $Fe(CrO_2)_2$ ) erhalten werden?

**81.** Wieviel Chlor ist zur Überführung von 20,5 g Phosphortrichlorid in Pentachlorid erforderlich?

**82.** Berechne die zur Darstellung von 10 kg 36%iger Salzsäure nötige Menge Kochsalz, wenn der Verlust 1% beträgt.

**83.** Wieviel Ammoniumsulfat gebraucht man zur Herstellung von 3 kg kaustischem Ammoniak mit einem Gehalt von 30%  $NH_3$ ?

**84.** Wieviel Chilesalpeter ( $NaNO_3$ ) und wieviel 96%ige Schwefelsäure sind zur Darstellung von 1 kg 65%iger Salpetersäure nötig, wenn die Ausgangsmaterialien in äquimolekularen Mengen zur Umsetzung gebracht werden?

**85.** Es sollen 500 g 40%iger Fluorwasserstoffsäure dargestellt werden. Wieviel Flußspat ( $CaF_2$ ) und Schwefelsäure sind anzuwenden?

**86.** Wieviel krist. Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) und 20%ige Salzsäure sind zur Darstellung von 31 g Borsäure nötig?

87. Wieviel kristallisiertes Kupfersulfat ( $CuSO_4, 5H_2O$ ) erhält man bei der Einwirkung von 20 g 98%iger Schwefelsäure auf Kupfer, wenn die Ausbeute 85% beträgt?

88. Wieviel Schwefeleisen und 25%ige Salzsäure sind zur Entwicklung der Schwefelwasserstoffmenge nötig, die ausreicht, um aus 2 g kristallisiertem Kupfersulfat alles Kupfer als  $CuS$  auszufällen?

89. Wieviel 10%ige Schwefelsäure sind zur Darstellung von 30 g Zinksulfat (7 Moleküle Kristallwasser) aus metallischem Zink erforderlich?

90. 2,25 g Natrium werden in 50 g Wasser gelöst. Berechne die Gewichtsprocente an gebildetem Natriumhydroxyd.

91. a) Berechne die Gewichtsänderung beim Glühen von 0,5362 g Natriumphosphat ( $Na_2HPO_4, 12H_2O$ ).

b) Wieviel Rückstand wird beim Glühen von 1,5 g Phosphorsalz ( $NaNH_4HPO_4, 4H_2O$ ) erhalten?

92. Wieviel gelben Phosphor und 60%ige Salpetersäure muß man anwenden, um 75 g Orthophosphorsäure zu erhalten?

93. Königswasser wird durch Mischung von Salzsäure und Salpetersäure erhalten. Berechne das Gewichtsverhältnis, in welchem 20%ige Salzsäure und 60%ige Salpetersäure zu mischen sind, damit die Zusammensetzung des Königswassers  $3HCl$  auf  $1HNO_3$  entspricht.

94. Wieviel g Kaliumbichromat sind zur Darstellung von 50 g kristallisiertem Chromalaun,  $KCr(SO_4)_2, 12H_2O$ , erforderlich?

95. 0,5342 g kristallisierten Alauns,  $KAl(SO_4)_2, 12H_2O$ , werden in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt. Die gebildete Fällung wird ausgewaschen und geglüht. Berechne das Gewicht des Glührückstandes.

96. Wieviel Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) kann aus 8,456 g kristallisiertem Ferrosulfat ( $FeSO_4, 7H_2O$ ) erhalten werden?

97. Wieviel Bromkalium, 95%iges Mangandioxyd und 30%ige Schwefelsäure sind zur Darstellung von 15 g freiem Brom erforderlich?

98. Wieviel Wasser und Kohlensäure werden bei der Verbrennung von 0,342 g Rohrzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , erhalten?

99. Wieviel kristallisiertes Kupfersulfat (5 Mol Kristallwasser) kann a) aus 40 g metallischem Kupfer, b) aus 25 g Malachit ( $CuCO_3, Cu(OH)_2$ ) erhalten werden?

100. Beim Erhitzen von Mangandioxyd erhält man Manganoxydloxyd  $Mn_2O_4$ . Wieviel g Rückstand erhält man beim Erhitzen von 10 g Mangandioxyd?

101. Ein Gemisch von Calciumoxyd und Calciumcarbonat verliert beim Glühen 15% seines Gewichts. Berechne die prozentische Zusammensetzung des Gemisches.

102. Aus 100 kg Kochsalz erhält man beim Sodaverfahren nach LEBLANC etwa 72 kg wasserfreie Soda. Berechne die Ausbeute in %.

**103.** Beim Erhitzen von Ammoniumbichromat entstehen Chromoxyd ( $Cr_2O_3$ ), Wasser und Stickstoff. Wieviel festen Rückstand erhält man beim Erhitzen von 14 g Ammoniumbichromat?

**104.** Wieviel freies Brom wird bei der Behandlung von 100 g kristallisiertem Magnesiumbromid ( $MgBr_2, 8H_2O$ ) mit einem geringen Überschuß an Chlorwasser erhalten?

**105.** Berechne die aus 200 g Ferrocyanalkalium erhaltliche Cyanalkaliummenge, wenn die Ausbeute 70% beträgt.

**106.** Wieviel Königswasser mit der in Aufgabe 93 angegebenen Zusammensetzung ist zur Lösung von 20 g Quecksilber erforderlich?

**107.** Wieviel Schwefelwasserstoff ist zur Fällung des gesamten Antimons aus 0,2 g Antimontrichlorid als Antimontrisulfid erforderlich?

**108.** Wieviel g Kaliumpermanganat werden bei der Oxydation von 0,3 g Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung verbraucht (Formel der Reaktion vgl. Kap. I, Aufgabe 13)?

**109.** Zur völligen Neutralisation von 0,4 g wasserfreier Soda sind 48,4 ccm einer bestimmten Schwefelsäurelösung erforderlich. 0,5 g Kristallsoda verbrauchen zur Neutralisation 22,4 ccm der gleichen Säure. Berechne hieraus die Anzahl Moleküle Kristallwasser in der Kristallsoda.

**110.** Es sollen 25 g kristallisiertes Magnesiumsulfat ( $MgSO_4, 7H_2O$ ) dargestellt werden. Von wieviel Magnesia alba ( $3MgCO_3, Mg(OH)_2, 3H_2O$ ) ist auszugehen, wenn die Ausbeute an kristallisiertem Produkt 80% beträgt?

**111.** 30 g Bleipyrophosphat werden in Wasser aufgeschlämmt, und es wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Welches Gewicht hat die freigemachte Pyrophosphorsäure, und wie hoch ist der Gehalt der Säure in Gewichtsprozent, wenn das Volumen des Filtrats 350 ccm beträgt? (Die Volumänderung des Wassers beim Auflösen der Säure kann vernachlässigt werden).

**112.** Wieviel 96%ige Schwefelsäure und 64%ige Salpetersäure sind zur völligen Umwandlung von 30 g Ferrosulfat ( $FeSO_4, 7H_2O$ ) in Ferrisulfat erforderlich?

**113.** Mohrsches Salz, Ferroammoniumsulfat ( $FeSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6H_2O$ ) entfärbt bei Gegenwart von Schwefelsäure Kaliumpermanganat unter Bildung von Ferrisulfat und Mangansulfat. Wieviel g Mohrsches Salz sind zur Entfärbung von a) 0,001 Mol, b) 1 g  $KMnO_4$  erforderlich?

**114.** Eine bestimmte Menge einer Aluminium-Kupferlegierung wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und dabei werden 18 g Aluminiumsulfat ( $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ ) gebildet. Der Rückstand, d. h. das Kupfer, wird in Salpetersäure gelöst, wobei 27 g Kupfernitrat ( $Cu(NO_3)_2, 6H_2O$ ) entstehen. Berechne die prozentische Zusammensetzung der Legierung.

**115.** Wieviel Kristallsoda ( $Na_2CO_3, 10H_2O$ ), Sand ( $SiO_2$ ) und Kreide ( $CaCO_3$ ) sind zur Darstellung eines kg einer Glassorte nötig, deren Zusammensetzung der Formel  $Na_2O, CaO, 6SiO_2$  entspricht?

**116.** Zur völligen Umwandlung von gelbem Phosphor in Orthophosphorsäure durch Salpetersäure muß ein Überschuß von 50% gegen-

über der theoretisch berechneten Menge angewandt werden. Wieviel 30%ige Salpetersäure wird demnach zur völligen Oxydation von 1 g gelbem Phosphor gebraucht? (Formel der Reaktion vgl. Kap. 1, Aufgabe 4).

**117.** Bei der Behandlung einer wäßrigen Lösung von Goldchlorid,  $AuCl_3$ , mit Ferrosulfat entstehen folgende Reaktionsprodukte: Chlorid und Sulfat des dreiwertigen Eisens, Wasser und metallisches Gold. Wieviel kristallisiertes Ferrosulfat,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ist zur Abscheidung von 10 g Gold erforderlich, wenn das Ferrosulfat zu 98% umgesetzt wird?

**118.** Eine Substanz mit der Zusammensetzung  $Fe(SCN)_3$  wurde mit Chlor und Wasser in einem geschlossenen Gefäß erhitzt, wobei als Reaktionsprodukte Chlorid und Sulfat des dreiwertigen Eisens, Kohlendioxyd, Stickstoffgas, Salzsäure und Schwefelsäure erhalten wurden. Berechne die zur völligen Oxydation von 1 g Substanz erforderliche Menge Chlor.

**119.** Ein Mineral enthält 10% Schwefel. Bei der Schwefelbestimmung wurden aber statt dessen nur 9,9% Schwefel gefunden. Der Fehler beruhte darauf, daß beim Glühen des abfiltrierten Bariumsulfates ein Teil des Sulfats durch das Filtrierpapier zu Sulfid reduziert wurde. Berechne den zu Sulfid reduzierten Anteil des Bariumsulfates.

**120.** Ein Gemisch von Oxyden eines zweiwertigen und eines vierwertigen Metalls wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert. Dabei wurde das Oxyd des vierwertigen Metalls in Metall verwandelt, während das andere Oxyd unverändert blieb. Die Gewichtsabnahme betrug dabei 0,15 g. Eine gleich große Menge Oxydgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei nur das Oxyd des zweiwertigen Metalls angegriffen und in unlösliches Sulfat verwandelt wurde. Dabei betrug die Gewichtszunahme 0,75 g. In welchem molekularen Verhältnis waren die beiden Oxyde im Gemisch enthalten?

**121.** Wievielprozentig muß die zur Darstellung von 68%iger Salpetersäure aus wasserfreiem Chilesalpeter anzuwendende Schwefelsäure sein, wenn sie bei der Destillation das zur Verdünnung der Salpetersäure nötige Wasser liefern soll? Das bei der Umsetzung gebildete saure Natriumsulfat bindet pro Mol 1 Mol Wasser als Kristallwasser.

**122.** Wieviel Salzsäure und Braunstein sind zur Darstellung von 2500 kg Pinksalz,  $(NH_4)_2SnCl_6$ , aus Zinnchlorür anzuwenden? Das gebildete Chlor wandelt zunächst das Zinnchlorür in Zinntetrachlorid um, und dieses setzt sich mit der notwendigen Menge Salmiak zu Pinksalz um. Die Salzsäure ist 37%ig, und der Braunstein enthält außer 82%  $MnO_2$  noch 8,2%  $MnCO_3$  und 4,4%  $CaCO_3$ .

## KAPITEL 5

### Die Gasgesetze

**Boyle-Mariottesches Gesetz.** Das Produkt aus Druck ( $p$ ) und Volumen ( $v$ ) einer gegebenen Gasmasse bei einer gegebenen Temperatur ist konstant:

$$(1) \quad p \cdot v = \text{konst.}$$

**Gay-Lussacsches Gesetz.** Bei konstantem Druck nimmt infolge einer Temperaturerhöhung von  $1^\circ \text{C}$  das Volumen einer gegebenen Gasmasse um  $\frac{1}{273}$  ihres Volumens bei  $0^\circ \text{C}$  zu. Wird das Volumen bei  $t^\circ \text{C}$  mit  $v$  und das Volumen bei  $0^\circ$  mit  $v_0$  bezeichnet, so gilt die Beziehung:

$$(2) \quad v = v_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right).$$

**Absolute Temperatur.** Die Temperatur von  $-273^\circ \text{C}$  (genau:  $-273,18^\circ$ ) wird *absoluter Nullpunkt* genannt. Die vom absoluten Nullpunkt aus in gewöhnlichen Celsiusgraden gerechnete Temperatur wird **absolute Temperatur** genannt. Bezeichnen wir die  $t^\circ \text{C}$  entsprechende absolute Temperatur mit  $T$ , so ist

$$T = 273 + t.$$

**Allgemeine Zustandsgleichung der Gase.** Führen wir in Gleichung (2) anstatt  $t$  die absolute Temperatur  $T$  ein, so erhalten wir

$$v = \frac{v_0 \cdot T}{273}; \text{ da } \frac{v_0}{273} = \text{konstant ist, können wir setzen}$$
$$v = \text{konst. } T$$

oder mit Worten ausgedrückt: *das Volumen einer Gasmasse ist bei konstantem Druck der absoluten Temperatur direkt proportional.*

Nach (1) ist  $v = \frac{\text{konst.}}{p}$ , d. h. *das Volumen einer Gasmasse ist bei konstanter Temperatur dem Druck umgekehrt proportional.*

Wenn Druck und Temperatur bei einer Gasmasse gleichzeitig verändert werden, so gilt folglich, daß das Volumen der absoluten Temperatur direkt und dem Druck umgekehrt proportional ist.

Dieses Gesetz wird das **allgemeine Zustandsgesetz der Gase** genannt und kann mathematisch durch die „Zustandsgleichung“ ausgedrückt werden

$$v = k \frac{T}{p} \quad (k \text{ ist eine Konstante})$$

$$(3) \quad \text{oder } pv = kT$$

$$(4) \quad \text{oder } \frac{pv}{T} = k.$$

Wenn Druck, Volumen und absolute Temperatur einer gegebenen Gasmasse einmal  $p$ ,  $v$  und  $T$  und ein anderes Mal  $p'$ ,  $v'$  und  $T'$  sind, so gilt nach (4) die Beziehung

$$(5) \quad \frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}.$$

Diese Form der Zustandsgleichung eignet sich zur Reduktion des Volumens  $v$  einer gegebenen Gasmasse beim Druck  $p$  und der absoluten Temperatur  $T$  auf Normalbedingungen, d. h. auf den Druck 760 mm Hg (= 1 Atmosphäre) und die Temperatur  $0^\circ \text{C}$ . In Formel (5) setzen wir  $p' = 760 \text{ mm}$ ,  $T' = 273 + 0$  und  $v' = v_0$ .

Wir erhalten dann

$$(6) \quad \frac{pv}{T} = \frac{760 \cdot v_0}{273},$$

woraus sich  $v_0$  berechnen läßt.

Im folgenden werden wir also mit  $v_0$  stets das Volumen einer Gasmasse *unter Normalbedingungen* (abgekürzt: *u. Nb.*) bezeichnen.

Die obigen Formeln gelten für den Fall, daß die *Masse* des betreffenden Gases *unverändert bleibt*. Wenn auch die Masse eines und desselben Gases sich ändert, so wird die Zustandsgleichung (5) in folgende erweiterte Form übergeführt

$$(6a) \quad \frac{pv}{aT} = \frac{p'v'}{a'T'},$$

wo  $a$  und  $a'$  die Massen des Gases in den zwei Fällen bedeuten.

Wird das Gewicht der Volumeneinheit eines Gases (die Dichte, das spezifische Gewicht) mit  $d$  bezeichnet, so ist offenbar  $d = \frac{a}{v}$ . Durch

Einsetzen von  $d$  bzw.  $d'$  anstatt  $\frac{a}{v}$  bzw.  $\frac{a'}{v'}$  in (6a) erhält man eine Gleichung, die die Veränderung der Dichte eines und desselben Gases mit dem Druck und der Temperatur zum Ausdruck bringt.

**Das Avogadrosche Gesetz.** Gleiche Gasvolumina enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle und folglich die gleiche Anzahl Grammoleküle.

*Ein Mol eines beliebigen Stoffes nimmt also im Gaszustand bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur ein bestimmtes für alle Gase gleiches Volumen ein, das Molvolumen ( $v_m$ ).*

**Das Molvolumen unter Normalbedingungen beträgt 22,4 Liter<sup>1)</sup>.**

Wird das allgemeine Zustandsgesetz auf *ein Mol* eines beliebigen Gases angewandt, so wird die Konstante mit  $R$  bezeichnet und die Zustandsgleichung erhält die Gestalt

$$(7) \quad p v_m = RT \text{ oder } \frac{p v_m}{T} = R.$$

In dieser Gleichung bedeutet also  $v_m$  das Molvolumen für ein beliebiges Gas beim Druck  $p$  und der absoluten Temperatur  $T$ .

Da  $v_m$  nach dem Gesetz von AVOGADRO bei gleichem  $p$  und  $T$  für alle Gase den gleichen Wert hat, so fällt auch der Wert von  $R$  für alle Gase gleich aus.

$R$  wird als die **universelle Gaskonstante** bezeichnet.

Der *numerische Wert von  $R$*  hängt natürlich von den Einheiten ab, in denen  $p$ ,  $v_m$  und  $T$  ausgedrückt werden. Drücken wir  $p$  in *Atmosphären* und  $v_m$  in *Litern* aus, so erhalten wir nach (7), da  $v_m = 22,4$  l,  $p = 1$  Atmosphäre und  $T = 273^0$  ist

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ Literatmosphären.}$$

In anderen Energieeinheiten ausgedrückt ist

$$R = 831 \cdot 10^5 \text{ Erg} = 1,986 \text{ Grammkalorien.}$$

<sup>1)</sup> Die Berechnung dieses Zahlenwertes erfolgt z. B. für Sauerstoff folgendermaßen: 1 Mol Sauerstoff wiegt 32 g und 1 l Sauerstoff wiegt u. Nb. 1,429 g. Daraus folgt  $v_m$  u. Nb. =  $32 : 1,429 = 22,39$  l.

Ist  $v$  das Volumen von  $n$  Mol einer Gasmasse beim Druck  $p$  und der absoluten Temperatur  $T$ , so ist offenbar  $v_m = \frac{v}{n}$ . Beim Einsetzen in Gleichung (7) erhält man

$$(8) \quad p v = n R T.$$

Ist das Gewicht der Gasmasse  $a$  g und das Molekulargewicht des Gases  $M$ , so ist  $n = \frac{a}{M}$  und die Zustandsgleichung erhält die folgende Form

$$(9) \quad p v = \frac{a}{M} R T.$$

*Bemerkung.* Die Gasgesetze gelten in Realität nur *annäherungsweise*, die Abweichungen werden um so kleiner, je niedriger der Druck und je höher die Temperatur ist (vorausgesetzt, daß sich das Gas dabei nicht chemisch verändert). Ein gedachtes Gas, für welches die Gasgesetze streng gelten sollten, wird ein *ideales* Gas genannt. Das Molekularvolumen der wirklichen oder *realen* Gase ist auf Grund dieser Abweichungen nicht für alle Gase exakt gleich, sondern schwankt etwas. Der Wert 22,4 l für das Molvolumen u.Nb. ist also nur ein abgerundeter Mittelwert.

## Gasgemische

**Daltons Gesetz vom Partialdruck.** *Der totale Druck eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrucke der Komponenten.* Unter dem Partialdruck einer Komponente versteht man den Druck, den die betreffende Komponente ausüben würde, wenn sie allein den Raum einnähme, den das ganze Gasgemisch einnimmt.

Ein Gasgemisch bestehe aus  $n_1$  Molen des Stoffes  $A_1$  mit dem Partialdruck  $p_1$ ,  $n_2$  Molen des Stoffes  $A_2$  mit dem Partialdruck  $p_2$ ,  $n_3$  Molen des Stoffes  $A_3$  mit dem Partialdruck  $p_3$  usw. Der Gesamtdruck sei  $P$ , das Gesamtvolumen sei  $V$ .

$$(10) \quad P = p_1 + p_2 + p_3 \dots$$

Die Zustandsgleichung der Gase gilt natürlich für jede Komponente, wenn sie allein das Gesamtvolumen  $V$  des Gasgemisches einnimmt.

$$(10a) \quad \begin{aligned} p_1 V &= n_1 R T \\ p_2 V &= n_2 R T \\ p_3 V &= n_3 R T. \end{aligned}$$

Durch Summierung erhalten wir

$$V(p_1 + p_2 + p_3 \dots) = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT,$$

und hieraus nach (10):

$$(11) \quad PV = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT.$$

Aus dem Gleichungssystem (10a) erhält man:

$$\frac{p_1}{n_1} = \frac{p_2}{n_2} = \frac{p_3}{n_3} \dots = \frac{p_1 + p_2 + p_3 \dots}{n_1 + n_2 + n_3 \dots} = \frac{P}{n_1 + n_2 + n_3 \dots}.$$

$$(12) \quad \text{Hieraus folgt} \quad \frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 \dots}.$$

$$\frac{p_2}{P} = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 \dots} \text{ usw.}$$

Die Zusammensetzung eines Gasgemisches wird fast stets in *Volumprozenten* angegeben. Daß der Stoff  $A_1$  zu  $a_1$  Volumprozent im Gemisch enthalten ist, bedeutet, daß 100 Volumteile des Gemischs  $a_1$  Volumteile des Stoffes  $A_1$  enthalten (falls der Druck gleich dem Totaldruck  $P$  des Gasgemisches ist). Unter der gleichen Voraussetzung ist das im Gesamtvolumen  $V$  des Gemisches enthaltene Volumen  $v_1$  des Stoffes  $A_1$

$$v_1 = \frac{a_1}{100} V. \text{ Nun ist nach Boyles Gesetz}$$

$$p_1 V = P v_1. \text{ Daraus folgt}$$

$$(13) \quad \frac{p_1}{P} = \frac{a_1}{100}. \text{ In analoger Weise folgt}$$

$$\frac{p_2}{P} = \frac{a_2}{100} \text{ usw.}$$

### Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der Gasgesetze

Nach AVOGADROS Gesetz nimmt ein Mol eines beliebigen Gases oder Dampfes u.Nb. ein Volumen von 22,4 l ein. Das *Molekulargewicht* eines Stoffes ist also der *numerische Wert* der *in Gramm angegebenen Gewichtsmenge des Stoffes, die in Gasform u. Nb. ein Volumen von 22,4 l einnimmt.*

Nehmen  $G$  Gramm eines Stoffes in Gasform ein auf Nb. reduziertes Volumen von  $v_0$  l ein, so gilt für die Berechnung des Molekulargewichts  $M$  des Stoffes offenbar die folgende Gleichung

$$M : G = 22,4 : v_0.$$

Die Berechnung kann auch mit Hilfe der Zustandsgleichung (9) ausgeführt werden:

$$pv = \frac{a}{M} 0,082 T,$$

die  $M$  ergibt, wenn  $p$  (Atmosphären),  $v$  (Liter),  $a$  (Gramm) und  $T$  bekannt sind.

Bei den experimentellen Methoden zur Bestimmung von  $M$  sind stets drei (eventuell zwei) dieser Größen durch die Versuchsbedingungen im voraus bestimmt, während eine (eventuell zwei) durch den Versuch selbst erhalten wird.

Die folgende Tabelle gibt eine schematische Übersicht über die meist-verwendeten Methoden<sup>1)</sup>.

Methode	Durch die Versuchsbedingungen gegeben	Durch den Versuch erhalten
DUMAS . . . . .	$p, v, T$	$a$
V. MEYER . . . . .	$p, a, T$	$v$
MENZIES . . . . .	$v, a, T$	$p$
(GAY-LUSSAC) HOFMANN . .	$a, T$	$p$ und $v$

*Bemerkung.* Da Dämpfe (die sich im allgemeinen ja in der Nähe des Kondensationspunktes befinden) Abweichungen von den Gasgesetzen aufweisen, sind die mittels dieser Methoden bestimmten Molekulargewichte im allgemeinen nur annäherungsweise richtig.

**Gasdichte.** Die Gasdichte eines Stoffes im Vergleich zu einem bestimmten Vergleichs- oder Normalgas ist die Zahl, die das *Gewichtsverhältnis* eines beliebigen Volumens des betreffenden Stoffes und eines gleich großen Volumens des Normalgases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wiedergibt.

Wir betrachten zwei gleiche Volumina der beiden Stoffe  $A$  und  $B$  in Gasform bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Es seien  $M$  und  $M'$  die Molekulargewichte für  $A$  und  $B$ . Wenn die Anzahl Mole im gegebenen Volumen von  $A$   $n$  beträgt, so ist nach AVOGADRO die Anzahl Mole im entsprechenden Volumen von  $B$  ebenfalls  $n$ .

Bezeichnen wir die Gasdichte von  $A$  relativ zu  $B$  mit  $D$ , so erhalten wir also:

$$D = \frac{\text{Gewicht des gegebenen Volumens von } A}{\text{Gewicht des gegebenen Volumens von } B} \\ = \frac{n \cdot M}{n \cdot M'}$$

<sup>1)</sup> Genauere Beschreibungen findet man in den Lehr- und Experimentierbüchern der physikalischen Chemie.

$$(14) \quad = \frac{M}{M'}.$$

Wird Wasserstoff als Normalgas gewählt, so ist  $M' = 2$  (eigentlich 2,016) und die Gasdichte relativ zum Wasserstoff wird

$$D_H = \frac{M}{2}.$$

Ist das Normalgas Luft, so wird die Gasdichte

$$D_l = \frac{M}{29},$$

da das sog. mittlere Molekulargewicht  $M'$  der Luft, d. h. das Gewicht von 22,4 · l Luft u. Nb. in g, rund 29 beträgt.

Beachte die Verschiedenheit der *Dichte* (spez. Gew.) eines Gases von der *Gasdichte*.

Die *Dichte*, das in g pro ccm angegebene Gewicht (Masse)<sup>1)</sup>, *schwankt* mit *Druck* und *Temperatur*, während die *Gasdichte* von *Druck* und *Temperatur unabhängig* ist (vorausgesetzt, daß sowohl das untersuchte Gas als auch das Normalgas den Gasgesetzen folgen).

Die Gasdichte kann experimentell durch die in der Tabelle auf S. 37 angegebenen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung ermittelt werden, die deshalb in der Literatur oft Gasdichtebestimmungsmethoden genannt werden.

Nach (14) ist  $M = D \cdot M'$ . Wird dieser Wert für  $M$  in die Zustandsgleichung (9) eingesetzt, so erhält man für die Berechnung von  $D$  den Ausdruck

$$D = \frac{a \cdot R \cdot T}{M' \cdot p \cdot v}.$$

Es ist also ein unnötiger Umweg, aus den experimentellen Daten zuerst die Gasdichte und erst aus dieser das Molekulargewicht zu berechnen.

**Thermische Dissoziation.** In einigen Fällen stimmt das aus der Gasdichte berechnete Molekulargewicht mit der aus rein chemischen Daten abgeleiteten Formel nicht überein. Die Gasdichte liefert zu kleine Werte (*anomale* Gasdichte), welche außerdem mit Druck und Temperatur stark variieren.

Beispielsweise werden für Stickstofftetroxyd, dessen Molekulargewicht nach der Formel  $N_2O_4$  92 betragen sollte, die folgenden Werte (bei Atmosphärendruck) gefunden:

---

<sup>1)</sup> Aus den oben gegebenen Definitionen folgt  $D = \frac{d}{d'}$ , wobei  $d$  und  $d'$  die Dichte der Gase  $A$  und  $B$  bei gleichem Druck und gleicher Temperatur bezeichnen.

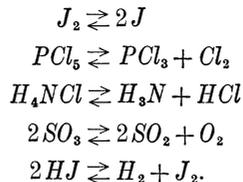
Temp.	Dichte $D_H$	Molekulargewicht
22,5°	45,8	91,6
27°	38,3	76,6
60°	30,2	60,4
100°	24,5	49,0
140°	23,0	46,0

Diese anomalen Gasdichten erklären sich dadurch, daß die  $N_2O_4$ -Moleküle beim Erhitzen in  $NO_2$ -Moleküle zerfallen. Dicht über dem Siedepunkt des Tetroxyds (22°) besteht das Gas praktisch ausschließlich aus  $N_2O_4$ -Molekülen, von denen mit steigender Temperatur ein immer höherer Anteil in  $NO_2$ -Moleküle zerfällt, bis der Zerfall bei 140° praktisch vollständig wird.

Dieser Zerfall ist *umkehrbar* oder *reversibel*, d. h. bei der Abkühlung vereinigen sich die  $NO_2$ -Moleküle wieder zu  $N_2O_4$ -Molekülen, die bei erneutem Erhitzen wieder zerfallen.

*Ein derartiger reversibler Zerfall, bei welchem aus einem Stoff ein oder mehrere andere Stoffe entstehen, wird als thermische Dissoziation bezeichnet.*

Andere Beispiele thermischer Dissoziation sind:



In allen hier erwähnten Fällen mit Ausnahme des letzten führt die Dissoziation zu einer Zunahme der Molekülanzahl. In Fällen, in denen die Molekülanzahl durch die Dissoziation nicht verändert wird, bleibt auch die Gasdichte trotz der Dissoziation unverändert.

Der Dissoziationszustand eines Stoffes wird mathematisch durch den *Dissoziationsgrad*  $\alpha$  ausgedrückt, der den Bruchteil der ursprünglich (= vor der Dissoziation) vorhandenen Moleküle bezeichnet, die dissoziiert sind.

Wir betrachten die Dissoziation des Stickstofftetroxyds



bei einem bestimmten Dissoziationszustand.

Bezeichnen wir die ursprüngliche Anzahl Mole  $N_2O_4$  in einer gegebenen Gasmasse mit  $n_0$ , so sind  $\alpha n_0$  Mole dissoziiert und es sind  $n_0 - \alpha n_0 = n_0(1 - \alpha)$  Mole  $N_2O_4$  übrig. Die Anzahl der entstandenen Mole  $NO_2$  ist  $2\alpha n_0$ , da ja für jedes dissoziierte Mol  $N_2O_4$  zwei Moleküle  $NO_2$  auftreten. Die Gesamtanzahl Moleküle nach der Dissoziation ist also

$$(17) \quad n = n_0(1 - \alpha) + 2\alpha n_0 = n_0(1 + \alpha).$$

Bezeichnen wir das Gewicht der Gasmasse in Gramm mit  $a$ , die normale Gasdichte (d. h. die Gasdichte des undissoziierten Gases) relativ zu einem Normalgas mit dem Molekulargewicht  $M_N$  mit  $D_0$  und die anomale Gasdichte mit  $D$ , so erhalten wir

$$D_0 = \frac{a}{n_0 M_N} \quad \text{und} \quad D = \frac{a}{n M_N} = \frac{a}{n_0(1 + \alpha) M_N},$$

woraus folgt

$$(18) \quad \frac{D_0}{D} = 1 + \alpha.$$

Bezeichnen wir den Totaldruck des Gasgemischs mit  $p$ , das Volumen mit  $v$  und die absolute Temperatur mit  $T$ , so gilt auch in diesem Fall die Zustandsgleichung

$$(19) \quad pv = n R T = n_0(1 + \alpha) R T = \frac{a}{N_2O_4} (1 + \alpha) R T.$$

Bei der experimentellen Bestimmung von  $\alpha$  kann dieses also aus Gleichung (18) oder (19) berechnet werden, je nachdem, welche für die Berechnung erforderlichen Größen relativ bequem gemessen werden können.

Betrachten wir anstatt  $N_2O_4$  einen Stoff, der so dissoziiert, daß aus jedem dissoziierten Molekül  $\nu$  andere Moleküle entstehen, so enthält die Gasmasse, wenn die übrigen Bezeichnungen ihre obige Bedeutung beibehalten,

$$\begin{aligned} & n_0(1 - \alpha) \text{ Mole des ursprünglichen Stoffes und} \\ & n_0\nu\alpha \text{ Mole der Dissoziationsprodukte.} \end{aligned}$$

Die Gesamtanzahl Moleküle ist also

$$n = n_0(1 - \alpha) + n_0\nu\alpha = n_0 [1 + (\nu - 1)\alpha].$$

Die Formeln (17), (18) und (19) gelten in diesem Fall mit der Modifikation, daß das Dissoziationsbinom<sup>1)</sup>  $(1 + \alpha)$  gegen  $[1 + (\nu - 1)\alpha]$  ausgetauscht wird.

**Beispiel 1.** Ein Gasgemisch besteht aus  $a_1, a_2, a_3 \dots$  Volumprozent der Gase  $A_1, A_2, A_3 \dots$  mit den Molekulargewichten  $M_1, M_2, M_3 \dots$ . Berechne die Zusammensetzung des Gemischs in Gewichtsprozent.

Die gesuchten Gewichtsprocente seien  $x_1, x_2, x_3 \dots$ .

Es ist zweckmäßig, hier das Molvolumen als Einheitsvolumen anzuwenden.

100 Molvolumina des Gemischs enthalten:

$a_1$	Molvolumina	$A_1$ ,	die also	$a_1 M_1$	Gramm	wiegen,	
$a_2$	,,	$A_2$ ,	,,	,,	$a_2 M_2$	,,	,,
$a_3$	,,	$A_3$ ,	,,	,,	$a_3 M_3$	,,	,,
. . . . .							

100 Molvolumina des Gemisches wiegen

$(a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_3 M_3 + \dots)$  Gramm.

Wir erhalten also  $x_1 = \frac{a_1 M_1 \cdot 100}{a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_3 M_3 + \dots}$  usw.

**Beispiel 2.** Bei einer Bestimmung des Molekulargewichts von Chloroform nach der Methode von Dumas wurden folgende Versuchsdaten erhalten:

1.	Glasballon	+ Luft	=	36,449 g
2.	,,	+ Chloroform	=	37,209 g
3.	,,	+ Wasser	=	315,1 g

Barometerstand = 764 mm, Lufttemperatur = 18° C, Badtemperatur = 101° C.

Aus der Differenz von 3. und 1. erhält man mit genügender Genauigkeit das Volumen des Glaskolbens  $v = 0,279$  l.

Diesem Volumen Luft von 18° C und 764 mm entsprechen nach (6) 0,262 l Luft u. Nb.

Hieraus ergibt sich:

Gewicht der im Kolben enthaltenen Luft  $0,262 \cdot 1,293 = 0,339$  g.

<sup>1)</sup> Als Dissoziationsbinom wird im folgenden der Faktor bezeichnet, mit dem die ursprüngliche Molanzahl multipliziert werden muß, um die Gesamtanzahl der Moleküle nach der Dissoziation zu ergeben.

Gewicht des Glaskolbens =  $36,449 - 0,339 = 36,110$  g.

Gewicht des Chloroformdampfes =  $37,209 - 36,110 = 1,099$  g.

Nach (9) erhalten wir das gesuchte Molekulargewicht für Chloroform

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{p \cdot v},$$

wobei  $a = 1,099$  g;  $R = 0,082$ ;  $T = 273 + 101$ ;  $p = \frac{764}{760}$  Atm.;  $v = 0,279$  l ist.

$$M = 120,1.$$

Der theoretische Wert für  $CHCl_3$  ist 119,5 und die Übereinstimmung ist also gut. Bei Präzisionsmessungen müssen einige Korrekturen angebracht werden.

**Beispiel 3.** Bei  $70^{\circ}$  und 1 Atm. ist Stickstofftetroxyd zu 65,6% in Stickstoffdioxyd dissoziiert. Berechne

a) den Partialdruck beider Gase im Gasgemisch;

b) das von 2 g des Gasgemischs unter obigen Bedingungen eingenommene Volumen;

c) die Konzentration der beiden Oxyde (Mol pro l).

a) Wenn  $n_0$  die ursprüngliche Molanzahl,  $p_1$  der Partialdruck für  $NO_2$  und  $p_2$  der Partialdruck für  $N_2O_4$  ist, so erhalten wir nach (12)

$$p_1 = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot 1 = 0,792 \text{ Atm.}$$

$$p_2 = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot 1 = 0,208 \text{ Atm.}$$

b) Das Volumen  $v$  erhalten wir aus Gleichung (19)

$$v = \frac{2}{92} (1 + 0,656) \cdot 0,082 \cdot 343,$$

$$v = 1,013 \text{ l.}$$

c) Konzentration an  $N_2O_4 = \frac{n_0(1-\alpha)}{v} = \frac{2(1-0,656)}{92 \cdot 1,014} = 0,00738.$

$$\text{Konzentration an } NO_2 = \frac{2n_0\alpha}{v} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 0,656}{92 \cdot 1,014} = 0,0281.$$

## Aufgaben

**123.** 100 ccm eines Gases, das bei  $18^{\circ}$  einen Druck von 760 mm hat, werden auf  $30^{\circ}C$  erwärmt. Berechne a) das neue Volumen, wenn der Druck konstant gehalten wird, b) den Druck, wenn das Volumen unverändert bleibt.

- 124.** a) Welches Volumen hat u. Nb. eine Stickstoffmenge, deren Volumen bei  $-5^{\circ}\text{C}$  und 738 mm 509 ccm ist?  
b) Berechne das Gewicht der betreffenden Stickstoffmenge.
- 125.** 1 Liter Wasserstoffgas u. Nb. wird bei einer Temperatur von  $400^{\circ}$  einem Druck von 20 Atmosphären ausgesetzt. Berechne das neue Volumen.
- 126.** Berechne die Temperatur, auf welche erwärmt werden muß, damit das Volumen einer Gasmenge, die bei  $0^{\circ}$  und 750 mm 200 ccm einnimmt, bei 740 mm 250 ccm beträgt.
- 127.** 521 ccm Chlorwasserstoffgas wiegen bei  $14^{\circ}$  und 764 mm 0,8112 g. Was ist das Gewicht von 1 l Chlorwasserstoff u. Nb.?
- 128.** Berechne das Gewicht von 1 l Stickstoff  
a) u. Nb. b) bei  $21^{\circ}$  und 750 mm.
- 129.** Wieviel wiegen 5 l Luft bei  $20^{\circ}$  und 770 mm, wenn das spezifische Gewicht der Luft unter Normalbedingungen 0,001293 ist?
- 130.** Was ist das Volumen von 8 g Sauerstoff  
a) u. Nb. b) bei  $15^{\circ}$  und 765 mm?
- 131.** 1 Liter Kohlendioxyd wiegt u. Nb. 1,9766 g. Bei welchem Druck wiegt 1 Liter 1 g, wenn die Temperatur konstant gehalten wird?
- 132.** Welche Temperatur muß Luft haben, damit 500 ccm davon unter 750 mm Druck 0,2 g wiegen? (Spez. Gew. der Luft vgl. Aufgabe 129.)
- 133.** Berechne, wieviel trockene Luft u. Nb. in 150 ccm über Wasser gesammelter Luft bei  $15^{\circ}$  und 765 mm enthalten ist. Der Dampfdruck des Wassers bei  $15^{\circ}$  ist 12,7 mm.
- 134.** Berechne das Gewicht des trockenen Wasserstoffs in 500 ccm feuchtem, über Wasser von  $22^{\circ}$  bei 743 mm gesammeltem Wasserstoff. Der Dampfdruck des Wassers bei  $22^{\circ}$  ist 19,6 mm.
- 135.** 18,6 ccm Stickstoff sind in einem Barometerrohr über Wasser von  $15^{\circ}$  und bei einem äußeren Luftdruck von 765 mm aufgesammelt worden. Die Wasseroberfläche im inneren Rohr steht 12,5 cm höher als die mit der Außenluft in Berührung befindliche Wasseroberfläche. Berechne das Gewicht des Stickstoffgases. Der Dampfdruck des Wassers bei  $15^{\circ}$  ist 12,7 mm, das spezifische Gewicht des Quecksilbers ist 13,6.
- 136.** Berechne die Dichte von Kohlendioxyd u. Nb. aus folgenden Daten: ein Glaskolben wiegt gefüllt mit Luft von  $20^{\circ}$  und 750 mm 74,6864 g, gefüllt mit Kohlendioxyd vom gleichen Druck und der gleichen Temperatur 74,8900 g, gefüllt mit Wasser der gleichen Temperatur 399,7 g. Die Dichte der Luft u. Nb. ist 0,001293, die Dichte des Wassers bei  $20^{\circ}$  ist 0,9982.
- 137.** Welches Gas ist schwerer: a) Stickstoff oder Sauerstoff, b) Chlor oder Chlorwasserstoff, c) Knallgas oder Chlorknallgas?
- 138.** Berechne die Dichte der Luft u. Nb. auf Grund ihrer Zusammensetzung: 21 Volumprozent Sauerstoff, 78,03 Volumprozent Stickstoff, 0,94 Volumprozent Argon und 0,03 Volumprozent Kohlendioxyd (Molekulargewicht des Argons = Atomgewicht = 39,9).
- 139.** Luft enthält durchschnittlich 0,03 Volumprozent Kohlendioxyd. Berechne das Gewicht des Kohlendioxyds in 1 cbm Luft von  $15^{\circ}$  und 760 mm.

**140.** Die Luft wirkt auf den Menschen erstickend, wenn ihr Kohlen-säuregehalt 5% beträgt. Ein Mensch gibt normalerweise im Laufe von 10 Minuten 5 g Kohlendioxyd ab und nimmt gleichzeitig das gleiche Volumen Sauerstoff auf (die letzte Angabe ist eine vereinfachte Annahme, die in der Wirklichkeit selten zutrifft). Wie lange kann sich ein Mensch im günstigsten Fall bei 15° und 760 mm in einem hermetisch abgeschlossenen Raum von 20 cbm Inhalt aufhalten, wenn angenommen wird, daß die Luft anfangs kohlen-säurefrei ist?

**141.** Berechne die Partialdrucke von Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre bei einem Luftdruck von 760 mm und einem Gehalt von 20,8 Volumprozent Sauerstoff und 79,2% Stickstoff.

**142.** Ist die Dichte eines Gases  $d_1$  und die eines anderen Gases von gleichem Druck und gleicher Temperatur  $d_2$ , welches ist dann die Dichte des ersten Gases relativ zum zweiten?

**143.** Die Gasdichte eines Gases  $A$  relativ zu einem Gas  $B$  ist  $D_1$ . Die Gasdichte von  $B$  relativ zu einem Gas  $C$  ist  $D_2$ . Welches ist die Gasdichte von  $A$  relativ zu  $C$ ?

**144.** Wieviele Atome enthält das Molekül des Schwefeldampfes:

a) bei 500°, wenn die Gasdichte im Verhältnis zu Luft 6,55 ist?

b) zwischen 1000 und 1160°, wenn die Gasdichte dort 2,2 beträgt?

Das Atomgewicht des Schwefels wird als bekannt vorausgesetzt.

**145.** Ein Kolben mit 2 l Inhalt wurde bei 15° und 753 mm mit Kohlenoxyd gefüllt. Das Gewicht des Kohlenoxyds war 2,349 g. Der gleiche Kolben wurde bei 13° und 757 mm mit Wasserstoffgas gefüllt. Das Gewicht des Wasserstoffs war 0,1717 g. Berechne die Gasdichte des Kohlenoxyds im Verhältnis zu Wasserstoffgas.

**146.** 1 Liter eines Gases wiegt bei 20° und 730 mm 1,764 g. Berechne das Molekulargewicht.

**147.** Berechne das Molekulargewicht eines Stoffes, für den bei der Bestimmung nach Dumas folgende Daten erhalten wurden:

Glasballon	+ Luft	= 42,829 g.
„	+ Dampf der Substanz	= 42,793 g
„	+ Wasser	= 366,8 g

Barometerstand = 786 mm; Lufttemperatur = 16°; Badtemperatur = 100°.

**148.** Bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode von V. MEYER gaben  $G$  g Substanz  $V$  ccm Luft, über Wasser bei  $t^\circ$  C und  $B$  mm Barometerstand gemessen. Der Druck gesättigten Wasserdampfes bei  $t^\circ$  ist  $b$  mm.

Was ist das Molekulargewicht  $M$  der Substanz, wenn a) angenommen wird, daß das Vergasungsgefäß mit trockener Luft gefüllt ist, b) angenommen wird, daß das Vergasungsgefäß mit „gewöhnlicher“ Luft gefüllt ist (kann als zur Hälfte mit Wasserdampf gesättigt betrachtet werden)?

**149.** Die Gasdichte von Jod relativ zu Luft ist bei  $878^{\circ}$ : 8,11, bei  $1250^{\circ}$ : 5,65 und bei  $1500^{\circ}$ : 4,5. Berechne den bei den verschiedenen Temperaturen dissoziierten Prozentsatz der Jodmoleküle ( $J_2$ ).

**150.** Berechne den Dissoziationsgrad für Joddampf, wenn 0,497 g in einem 250-ccm-Gefäß bei  $1200^{\circ}$  den Druck 101,9 cm  $Hg$  haben.

**151.** Wie groß ist der Partialdruck der Jodatome in Joddampf bei  $800^{\circ}C$  und 1 Atm. Gesamtdruck, wenn der Dissoziationsgrad 0,053 ist?

**152.** Phosphorpentachlorid zerfällt beim Erhitzen in Phosphor-trichlorid und Chlorgas. Berechne den Dissoziationsgrad und den Partialdruck der drei Stoffe, wenn die Gasdichte relativ zu Wasserstoff bei  $200^{\circ}$  und 1 Atm. Druck 70 ist.

**153.** Ammoniumcarbamat zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung  $H_4N \cdot CO_2 \cdot NH_2 = 2H_3N + CO_2$ . Berechne den Dissoziationsgrad, wenn 5 g völlig vergaste Substanz bei 740 mm und  $200^{\circ}$  ein Volumen von 7,66 l einnehmen.

**154.** Welcher Anteil der Brommoleküle ( $Br_2$ ) ist bei  $1570^{\circ}$  in freie Atome zerfallen, wenn die Gasdichte relativ zu Luft 3,68 beträgt?

**155.** Welcher Druck tritt beim Erhitzen von 20 g Phosphoniumjodid  $H_4PJ$  in einem geschlossenen 500-ccm-Behälter auf  $100^{\circ}$  auf, wenn angenommen wird, daß die Verbindung bei dieser Temperatur völlig in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff dissoziiert ist?

**156.** Bei  $1108^{\circ}C$  und 765 mm enthält dissoziierter Jodwasserstoff Wasserstoffgas mit einem Partialdruck von 2,9 mm. Berechne den Dissoziationsgrad.

## KAPITEL 6

### Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen

Auf Grund der Reaktionsformeln bzw. Äquivalentverhältnisse können wir nicht nur das *Gewicht* der an Reaktionen teilnehmenden Stoffe berechnen, sondern bei Gasen und Dämpfen auch das *Volumen*.

Die Berechnung des Volumens von Gasen und Dämpfen gründet man am besten auf die Tatsache, daß das *Molvolumen u. Nb.* 22,4 l beträgt (vgl. S. 34).

**Jedem Mol eines gasförmigen Stoffes in der Reaktionsformel entsprechen also u. Nb. 22,4 Liter.**

Weiter ist zu beachten, daß

1. alle gasförmigen Stoffe in der Reaktionsformel in *molekularer* Form zu schreiben sind (*nicht H, O, N* usw., sondern  $H_2, O_2, N_2$  usw.),
2. das Volumen der gasförmigen Stoffe, die von der Berechnung umfaßt werden, auf Normalbedingungen zu reduzieren ist (dabei nehmen wir an, daß die Stoffe u. Nb. im Gaszustand existenzfähig sind).

**Beispiel 1.** Wieviel Liter Wasserstoffgas von 10° und 740 mm erhält man beim Auflösen von 100 g Aluminium in verdünnter Salzsäure?

Aus der Reaktionsformel  $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$ <sup>1)</sup> geht hervor, daß aus 2 g-atomen Aluminium = 54 g 3 Mole Wasserstoff erhalten werden, die u. Nb. ein Volumen von  $3 \cdot 22,4 = 67,2$  l einnehmen.

$$\begin{array}{rcll} 54 \text{ g Aluminium geben} & 67,2 \text{ l} & \text{Wasserstoff u. Nb.} & \\ 100 \text{ g} & \text{,,} & \text{,,} & \text{,,} \\ & & \frac{100 \cdot 67,2}{54} & \text{,,} \end{array}$$

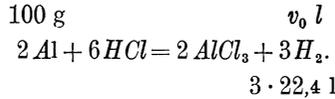
die bei 10° und 740 mm ein Volumen von 132,4 l einnehmen (aus Gleichung (6) zu berechnen, S. 33).

*Algebraisch* ist die Aufgabe folgendermaßen zu lösen:

---

1) *Nicht*  $Al + 3HCl = AlCl_3 + 3H$ .

$x$  sei die Anzahl der gebildeten Liter Wasserstoff, denen u. Nb.  $v_0$  Liter entsprechen.



Nach (6) erhält man die Gleichung

$$\frac{x \cdot 740}{283} = \frac{v_0 \cdot 760}{273}.$$

Die Reaktionsformel gibt die Analogie

$$\frac{100}{2 \text{ Al}} = \frac{v_0}{3 \cdot 22,4}.$$

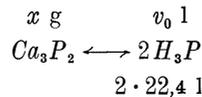
Aus diesen beiden Gleichungen erhält man

$$x = 132,4.$$

Zur Beachtung. Bei diesen Aufgaben sind *die Gewichte in g* und *die Volumina in l* zu berechnen.

**Beispiel 2.** Ein Gasometer von 25 l Inhalt soll mit gasförmigem Phosphorwasserstoff ( $\text{PH}_3$ ) bei  $15^\circ$  und 765 mm gefüllt werden. Wieviel Calciumphosphid ( $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ) ist anzuwenden, wenn die Ausbeute 60% beträgt?

Wir nehmen an, daß  $x$  g Phosphid anzuwenden sind. Wäre die Ausbeute quantitativ, so sollte man  $\frac{25 \cdot 100}{60}$  l  $\text{PH}_3$  bei  $15^\circ$  und 765 mm erhalten, die u. Nb.  $v_0$  l entsprechen:



$$\frac{765 \cdot 25}{288 \cdot 0,6} = \frac{760 \cdot v_0}{273} \quad (\text{nach der Zustandsgleichung})$$

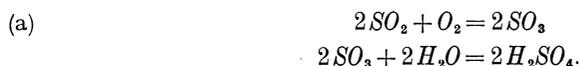
$$\frac{x}{\text{Ca}_3\text{P}_2} = \frac{v_0}{2 \cdot 22,4} \quad (\text{nach dem Äquivalentverhältnis})$$

$$x = 161,8.$$

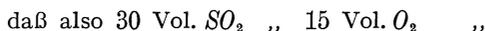
**Beispiel 3.** Wieviel g 98%iger Schwefelsäure erhält man bei der Behandlung eines Gemisches von 30 l Schwefeldioxyd und 20 l Sauerstoff (beide von  $50^\circ$  und 780 mm) nach dem Kontaktverfahren, wenn die Verluste 15% betragen?

Wir nehmen an, daß bei quantitativer Ausbeute  $x$  g 98%ige Schwefelsäure gebildet werden und daß 30 l  $SO_2$  von 50° und 780 mm u. Nb. das Volumen  $v_0$  l haben.

Die Reaktionsformeln sind

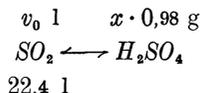


(a) zeigt, daß 2 Mol  $SO_2$  mit 1 Mol  $O_2$  reagieren, daß folglich



5 l Sauerstoff verbleiben also unverbraucht (im Überschuß). Wir haben nur mit demjenigen Ausgangsmaterial' zu rechnen, das vollständig verbraucht wird, d. h. hier mit  $SO_2$ .

Aus der Zustandsgleichung erhalten wir Gleichung (1) und aus dem Äquivalentverhältnis



erhalten wir Gleichung (2).

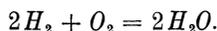
$$(1) \quad \left. \begin{aligned} \frac{30 \cdot 780}{323} &= \frac{v_0 \cdot 760}{273} \\ \frac{x \cdot 0,98}{H_2SO_4} &= \frac{v_0}{22,4} \end{aligned} \right\} x = 116.$$

Bei 85% Ausbeute erhalten wir also  $0,85 \cdot 116 = 99$  g 98%iger Schwefelsäure.

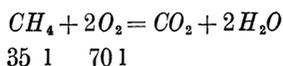
**Beispiel 4.** Wieviel Luft ist zur völligen Verbrennung von 1 cbm Leuchtgas erforderlich, wenn dieses die folgende Zusammensetzung hat (in Volumprozent): 50% Wasserstoff, 35% Methan ( $CH_4$ ), 3% Äthylen ( $C_2H_4$ ), 8% Kohlenoxyd, 3% Stickstoff und 1% Kohlendioxyd? Es sei angenommen, daß Luft und Leuchtgas gleichen Druck und gleiche Temperatur haben und daß die Luft  $\frac{1}{5}$  Vol Sauerstoff enthält.

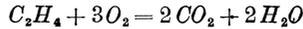
Die angegebenen Prozentzahlen bedeuten, daß in 100 l Leuchtgas 50 l  $H_2$ , 35 l  $CH_4$ , 3 l  $C_2H_4$  usw. enthalten sind.

Die Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt nach der Formel:

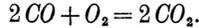


Nach dem AVOGADROSCHEN Gesetz sind also für 50 l Wasserstoff 25 l Sauerstoff erforderlich.





$$3 \quad 1 \quad 9 \quad 1$$

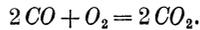


$$8 \quad 1 \quad 4 \quad 1$$

100 l Leuchtgas verbrauchen also  $25 + 70 + 9 + 4 = 108$  l Sauerstoff, 1 cbm verbraucht 1080 l Sauerstoff, was  $5 \cdot 1080 = 5400$  l Luft entspricht.

**Beispiel 5.** Ein in einem starkwandigen Behälter eingeschlossenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff wurde durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht, wobei das Kohlenoxyd vollständig oxydiert wurde. Nachdem der Behälter wieder Raumtemperatur angenommen hatte, zeigte sich, daß der Druck darin von 763 auf 654 mm gesunken war. Wieviel Volumprozent Kohlenoxyd und Sauerstoff enthält die Mischung vor der Explosion?

Wir nehmen an, daß die Gesamtanzahl der Moleküle vor der Explosion  $N$  und die Anzahl der Kohlenoxydmoleküle  $n$  war.



$$n \quad n/2 \quad n$$

Durch die Reaktion verschwinden  $n$  Mole  $CO$  und  $n/2$  Mole  $O_2$ , gleichzeitig werden  $n$  Mole  $CO_2$  gebildet. Die Gesamtanzahl Moleküle nach der Reaktion beträgt also

$$N - n - n/2 + n = N - n/2.$$

Bei unverändertem Volumen und Temperatur ist (Formel 11, S. 36) der Druck der Anzahl Mole proportional.

$$\frac{N - n/2}{N} = \frac{654}{763}.$$

Folglich enthält das Gemisch  $\frac{n}{N} 100 = 28,6$  Volumprozent  $CO$  und 71,4 Volumprozent  $O_2$  (vgl. S. 36).

#### *Alternative Lösung.*

Wir nehmen an, daß das Gemisch  $x$  % Kohlenoxyd und  $(100 - x)$  % Sauerstoff enthält und daß das Volumen des Gefäßes  $v$  l beträgt.

Bei der Explosion verschwinden  $\frac{x}{100} \cdot v$  Liter  $CO$  und  $\frac{x}{200} \cdot v$  Liter  $O_2$  und es entstehen  $\frac{x}{200} \cdot v$  Liter  $CO_2$ . Die gesamte Volumabnahme beträgt  $\frac{x}{200} \cdot v$  Liter. Das verbleibende Gasvolumen ist also  $\left(v - \frac{x}{200} \cdot v\right)$  Liter bei 763 mm Druck.

Auf Grund des BOYLE-MARIOTTESchen Gesetzes erhalten wir

$$v \left( 1 - \frac{x}{200} \right) \cdot 763 = v \cdot 654,$$

und hieraus

$$x = 28,6.$$

### Aufgaben

**157.** Wieviel Wasserstoff u. Nb. wird bei der Zersetzung von 10 ccm Wasser gebildet?

**158.** Welches Volumen Knallgas kann man bei der Elektrolyse von 100 g Wasser erhalten?

**159.** 10 g 5%ige Sodalösung werden mit Salzsäure gekocht. Berechne das Volumen des entwickelten Gases für 20° und 760 mm.

**160.** Welches Kohlensäurevolumen kann bei der Einwirkung von Salzsäure auf 100 g der folgenden Carbonate erhalten werden: Natriumcarbonat, neutrales Calciumcarbonat, saures Calciumcarbonat?

**161.** Oxalsäure wird bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerlegt. Wieviel kristallisierte Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ ,  $2H_2O$ , ist zur Darstellung von 10 l Kohlenoxyd bei 20° und 755 mm erforderlich?

**162.** Es sollen 50 l Wasserstoff aus Zink und 20%iger Salzsäure entwickelt werden. Wieviel Ausgangsmaterial wird verbraucht, wenn die Verluste 10% betragen?

**163.** Welches Volumen Sauerstoff u. Nb. ist zur vollständigen Verbrennung von a) 5 l Methan, b) 5 l Acetylen  $C_2H_2$  erforderlich?

**164.** Wieviel Luft wird bei der Verbrennung von 1 kg Kohle a) zu Kohlenoxyd, b) zu Kohlendioxyd verbraucht?

**165.** Wenn ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff zur Explosion gebracht wird, werden (unter gewissen Bedingungen) Wasser und freier Stickstoff gebildet. Wieviel l Sauerstoff sind zur Verbrennung von 1 l Ammoniak erforderlich? Was ist das Endvolumen nach der Explosion, wenn 1 l  $NH_3$  mit 1 l  $O_2$  bei 15° vermischt wird und die Temperatur infolge der Reaktion auf 400° steigt?

**166.** 2,5 l Wasserstoffgas von 15° und 758 mm passieren durch ein mit erhitztem Kupferoxyd beschicktes Rohr. Wie groß ist die Gewichtsabnahme des Rohres, wenn der Wasserstoff vollständig oxydiert wird?

**167.** Wieviel Luft ist zur Verbrennung von 1 cbm Generatorgas erforderlich (Generatorgas = 28 Volumprozent  $CO$ , 62% Stickstoff, 6% Wasserstoff und 4% Kohlendioxyd)? Der Sauerstoffgehalt der Luft ist  $\frac{1}{5}$  ihres Volumens.

**168a.** Wieviel Luft ist zur Verbrennung von 1 kg Steinkohle erforderlich, die 88% Kohlenstoff, 6% Wasserstoff, 4% Sauerstoff, 1% Stickstoff, 0,3% Schwefel und Asche enthält? Luft enthält 20 Volumprozent Sauerstoff.

**168b.** Welches Volumen Luft ist zur völligen Verbrennung von 1 g Benzin erforderlich, wenn angenommen wird, daß dieses zu gleichen Gewichtsteilen aus Hexan  $C_6H_{14}$  und Heptan  $C_7H_{16}$  besteht? Der Sauerstoffgehalt der Luft betrage 20 Volumprozent.

**169.** Es sollen 10 l Chlorgas aus Braunstein und Salzsäure dargestellt werden. Wieviel 90%iger Braunstein und 35%ige Salzsäure sind anzuwenden, wenn die Ausbeute 90% beträgt?

**170.** Reines Chlorgas läßt sich durch Erhitzen von Kaliumbichromat mit konzentrierter Salzsäure darstellen. Wieviel Bichromat ist zur Darstellung von 10 l Chlorgas von 14° und 772 mm notwendig (zur Reaktionsformel vgl. Aufgabe 27, Kap. 1).

**171.** Wieviel l Chlorgas von 10° und 758 mm sind zur Überführung von 10 g Ferrochlorid in Ferrichlorid nötig?

**172.** Wieviel l Chlorgas u. Nb. sind zur Darstellung von 25 g Kaliumchlorat aus Kalilauge erforderlich, wenn die Ausbeute 90% beträgt?

**173.** Ein Gasometer soll mit 25 l Sauerstoffgas von 18° und 750 mm gefüllt werden. Wieviel Bariumsuperoxyd muß dazu zur Weißglut erhitzt werden, und wieviel Luft vom gleichen Druck und der gleichen Temperatur ist zur Regenerierung des Superoxyds nötig?

**174.** 10 g einer Stickstoffverbindung werden durch Erhitzen völlig zersetzt, wobei 4,500 g Wasser und 2,934 l eines Gases erhalten werden. Berechne das Molekulargewicht des Gases, wenn der Atmosphärendruck 765 mm und die Temperatur des Gases 15° beträgt.

**175.** Beim Erhitzen zerfällt Ammoniumcarbonat in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser. Welches Volumen bei 200° und 770 mm hat das beim Erhitzen von 10 g Ammoniumcarbonat erhaltene Gasgemisch, und wieviel wiegt die beim Einleiten der Gase in eine Lösung von Bariumhydroxyd erhaltene Fällung?

**176.** Welches Volumen Schwefelwasserstoff u. Nb. müssen 100 g 15%iger Ammoniaklösung absorbieren, um eine Lösung von Ammoniumsulfhydrat zu liefern?

**177.** Welches Gewicht und Volumen hat u. Nb. das Gasgemisch, das theoretisch beim Erhitzen von 200 g 95%iger Schwefelsäure mit Kohle erhalten werden kann? (Die Kohle wird zu Kohlendioxyd oxydiert.)

**178.** Welches Volumen Schwefeldioxyd von 20° und 770 mm wird beim Erhitzen von 15,2 g Quecksilber mit einem Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure gebildet?

**179.** Wieviel l Schwefeldioxyd von 50° und 765 mm werden beim Rösten von 1 kg Schwefelkies mit 95%  $FeS_2$  erhalten, wenn mit einem Verlust von 2% Schwefeldioxyd zu rechnen ist? Wieviel l Luft u. Nb. sind zum Rösten dieser Kiesmenge erforderlich? (Es wird angenommen, daß die Luft  $\frac{1}{5}$  Volumen Sauerstoff enthält.)

**180.** Zwei gleiche Gewichtsmengen Natriumbicarbonat werden gewogen, die eine Portion wird geglüht. Danach wird jede Portion für

sich mit Salzsäure behandelt, und die gebildete Kohlensäure wird aufgefangen. Gib das Verhältnis der Gasvolumina an.

**181.** Wieviel Phosphorwasserstoff von  $20^{\circ}$  und 750 mm kann im günstigsten Falle beim Kochen von 5 g gelbem Phosphor mit Natronlauge erhalten werden, wenn bekannt ist, daß nur  $\frac{1}{4}$  der Phosphormenge in Phosphorwasserstoff übergeht?

**182.** Wieviel Wasserstoff von  $18^{\circ}$  und 772 mm werden bei dem Zerfall von 7 l Arsenwasserstoff von  $15^{\circ}$  und 740 mm gebildet?

**183.** Wieviel Ammoniak u. Nb. wird bei der Behandlung von 10 g Calciumnitrid  $Ca_3N_2$  mit Wasser gebildet?

**184.** Berechne den Prozentgehalt an reinem Calciumcarbid in einer technischen Ware, die pro kg 300 l Acetylen u. Nb. liefert.

**185.** Bei der Aufnahme von Ammoniak durch wasserfreies Calciumchlorid wird eine Verbindung  $CaCl_2, 8NH_3$  gebildet. Welches Volumen Ammoniak kann u. Nb. von 100 g Chlorid gebunden werden?

**186.** 25 ccm einer Wasserstoffperoxydlösung lieferten bei der Zersetzung mit kolloidalem Platin 125 ccm Sauerstoff von  $15^{\circ}$  und 770 mm. Wieviel g Wasserstoffperoxyd enthielt 1 l der Lösung?

**187.** Methan kann durch Zersetzung von Aluminiumcarbid  $Al_4C_3$  mit Wasser erhalten werden. Wieviel Carbid wird zur Darstellung von 600 ccm Methan u. Nb. gebraucht, wenn die Ausbeute 92% beträgt?

**188.** 2 l Siliciumfluorid u. Nb. werden in Wasser geleitet. Die ausgefallte Kieselsäure wird abfiltriert, ausgewaschen und gegläht. Das Filtrat wird mit Bariumchlorid behandelt, die entstandene Fällung wird abfiltriert und getrocknet. Berechne das Gewicht der beiden Fällungen.

**189a.** Beim Schütteln von Salpetersäure oder in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem Nitrat mit Quecksilber wird die Salpetersäure quantitativ zu Stickoxyd reduziert. Aus 0,2 g etwas wasserhaltigem Salpeter wurden bei einem Versuch 40 ccm  $NO$  bei  $20^{\circ}$  und 765 mm erhalten. Berechne die %  $KNO_3$  im Salpeter.

**189b.** 0,315 g Zinkstaub ergaben mit überschüssiger Salzsäure 85,6 ccm Wasserstoffgas, über Wasser bei  $17^{\circ}$  und 764 mm gemessen. Berechne den %-Gehalt an metallischem Zink im Präparat. Der Dampfdruck des Wassers ist bei  $17^{\circ}$  14,4 mm.

**190.** In einer mit trockenem Chlorgas u. Nb. gefüllten Flasche von 8 l Inhalt werden 2 g Eisen verbrannt, wobei Eisenchlorid entsteht. Welchen Druck hat das überschüssige Chlorgas, wenn die Temperatur infolge der Reaktion auf  $25^{\circ}$  steigt?

**191.** 1 g Kohle wird in einem mit beweglichem Kolben versehenen, 3 l Luft und 10 l Kohlendioxyd enthaltenden Zylinder erhitzt. Wie groß ist das Gasvolumen nach dem Verbrennen der Kohle, wenn Temperatur und Druck vor und nach dem Versuch gleich sind?

**192.** 100 ccm Kohlenoxyd und 40 ccm Sauerstoff, beide u. Nb., werden gemischt und zur Explosion gebracht. Nach der Explosion werden die Gase durch einen mit Kalilauge gefüllten Absorptionsapparat geleitet.

Berechne dessen Gewichtszunahme und das Volumen des nach der Absorption verbleibenden Gases.

**193.** 1 g Hexan,  $C_6H_{14}$ , wird in einem geschlossenen, mit Sauerstoff gefüllten Behälter von 5 l Inhalt vollständig verbrannt. Berechne den Enddruck bei  $300^\circ$ , wenn vor der Verbrennung der Druck 1 Atm. und die Temperatur  $0^\circ$  war. (Das Volumen des Hexans vor der Verbrennung und die Volumenzunahme des Behälters kann vernachlässigt werden.)

**194.** 1,000 g eines Gemischs von Calcium- und Magnesiumcarbonat gab beim Erhitzen 240 ccm Kohlendioxyd u. Nb. ab. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

**195.** Bei der Verbrennung einer gasförmigen, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel bestehenden Verbindung waren die erhaltenen Volumina Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gleich dem Volumen der Ausgangssubstanz. Berechne die Formel der Substanz, wenn das verbrauchte Sauerstoffvolumen anderthalbmal so groß war wie das der verbrannten Substanz. Alle Volumina sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen.

**196.** Bei der vollständigen Verbrennung einer aus Chlor, Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff aufgebauten Substanz verhielten sich die erhaltenen Volumina an Chlor, Stickstoff, Schwefeldioxyd und Kohlensäure wie 1:2:4:4. Bestimme die Molekülformel der Substanz, wenn das Molekulargewicht 303,5 ist.

**197.** Die Zusammensetzung des Nitroglycerins ist  $C_3H_5O_9N_3$ . Wieviel l Gas werden bei der Explosion von 1 g Nitroglycerin gebildet, wenn die Explosionstemperatur  $2000^\circ$  ist und die Reaktionsprodukte Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff sind? Der Atmosphärendruck sei 760 mm.

**198.** Welcher Druck tritt bei der Explosion von 0,1 g Bleiazid,  $Pb(N_3)_2$ , in einem geschlossenen starkwandigen, evakuierten Behälter von 1 ccm Inhalt auf, wenn die Temperatur auf  $500^\circ$  steigt? Das Volumen des Bleiazids sowie des Bleis kann vernachlässigt werden.

**199.** Wie verhalten sich a) die Gewichte, b) die Volumina der bei der Behandlung gleicher Gewichtsmengen von Schwefeleisen und Eisen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Gase?

**200.** Ein bestimmtes technisches Eisensulfid enthielt 97% Ferrosulfid und 3% metallisches Eisen. Was ist u. Nb. das Volumen der bei der Behandlung von 10 g der technischen Ware mit verdünnter Salzsäure entwickelten Gase? Berechne die Zusammensetzung des Gases in Volumen- und Gewichtsprozent.

**201.** 1 g 90(gewichts-) %igen Alkohols,  $C_2H_5OH$ , wird in einem geschlossenen, mit Sauerstoff gefüllten Behälter von 3 l Inhalt vollständig verbrannt. Wie groß wird der Enddruck bei  $125^\circ$ , wenn der Druck vor der Verbrennung 760 mm und die Temperatur  $0^\circ$  war? (Das Volumen des Alkohols und die Volumenzunahme des Behälters kann vernachlässigt werden.)

**202.** Bei einer elektrischen Entladung in einem eingeschlossenen Volumen Sauerstoff sank der Druck von 760 auf 753 mm. Wieviel Gewichts- und Volumprozent Ozon enthielt das Gas nach der Entladung?

**203.** In einem geschlossenen mit Sauerstoff u. Nb. gefüllten Gefäß von 5 l Inhalt wurden 2,96 g einer organischen Substanz mit der Zusammensetzung  $C_2N_2S_3$  vollständig verbrannt, wobei als Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Stickstoff auftraten. Berechne den Druck nach der Verbrennung bei der ursprünglichen Temperatur und die Gasdichte der Reaktionsmischung relativ zu Wasserstoffgas.

**204.** Ein Gemisch von Acetylen und Luft wurde mittels elektrischer Zündung zur Explosion gebracht, wobei der Kohlenstoff vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannte, das Wasser blieb gasförmig. Wieviel Volumprozent Acetylen, Sauerstoff und Stickstoff waren im ursprünglichen Gasgemisch enthalten, wenn der Druck bei unveränderter Temperatur durch die Reaktion von 760 auf 740 mm sank?

**205.** Bei einer elektrischen Entladung in einer Ammoniakatmosphäre stieg der Druck von 760 auf 900 mm. Wieviel Volum- und Gewichtsprozent Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak waren im Gasgemisch nach der Entladung enthalten, wenn die Temperatur nach der Entladung die gleiche war wie vor der Entladung?

**206a.** Der Wasserstoff in hydroxylhaltigen organischen Verbindungen kann mittels GRIGNARDSCHEN Reagenses quantitativ in Methan übergeführt werden, wobei jeder Hydroxylgruppe 1 Mol Methan entspricht. Bei einem solchen Versuch gaben 0,113 g einer Substanz mit der Molekülformel  $C_5H_{11}O_4$  39,6 ccm Methan bei  $20^\circ$  und 765 mm. Wieviel Hydroxylgruppen sind im Molekül dieser Verbindung enthalten?

**206b.** Ungesättigte, Kohlenstoffdoppelbindungen enthaltende organische Verbindungen lassen sich durch Schütteln mit Wasserstoffgas in Gegenwart von feinverteiltem Platin als Katalysator hydrieren, wobei ein Mol Wasserstoff pro Doppelbindung aufgenommen wird. 0,0456 g des gelben Mohrrübenfarbstoffes Carotin mit dem Molekülformel  $C_{40}H_{56}$  nahm bei der katalytischen Hydrierung 22,24 ccm Wasserstoff bei  $20^\circ$  und 766 mm Hg auf. Wieviel Doppelbindungen enthält das Carotinmolekül?

**207.** 1,84 g einer Legierung zweier zweiwertiger Metalle wurden unter Wasserstoffentwicklung vollständig in Säure gelöst. Dabei wurden 480 ccm Wasserstoff von  $16^\circ$  und 760 mm erhalten. Eine gleich große Menge der Legierung wurde durch Erhitzen in Luft in ein Gemisch von Metalloxyden überführt, wobei das eine Metall ein vierwertiges Oxyd bildete. Das Gewicht der Oxydmischung war 2,32 g. Bestimme die Zusammensetzung der Legierung in g-Atomen der beiden Elemente.

**208.** Die Zusammensetzung eines bestimmten Chloroxyds wurde dadurch bestimmt, daß 48,4 ccm des Oxyds ( $16^\circ$ , 745 mm) in eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd geleitet wurden, wobei das Chlor zu Chlorwasserstoff reduziert und der Sauerstoff vom Schwefeldioxyd aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung wurde zuerst mit Silbernitrat gefällt, wobei 0,2867 g Chlorsilber erhalten wurden, und dann mit Bariumnitrat, wobei 1,1680 g Niederschlag erhalten wurden. Bestimme Zusammensetzung und Molekulargewicht des Chloroxyds.

## KAPITEL 7

### Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente

#### 1. Äquivalentgewicht

Das Äquivalentgewicht eines Elementes kann kurz als die *Zahl* definiert werden, die angibt, wieviel *g* des Elementes direkt oder indirekt 1 *g*-atom (1,008 g) Wasserstoff binden oder ersetzen können (äquivalent sind).

NB. Das Äquivalentgewicht ist ebenso wie das Atomgewicht eine unbenannte Zahl.

Ein *Grammäquivalent* (abgekürzt *g-val*) eines Elementes bedeutet soviel *g*, als das Äquivalentgewicht angibt.

Da die *Valenz* oder *Wertigkeit* eines Elementes angibt, wieviel *g*-atome Wasserstoff 1 *g*-atom des betreffenden Elementes direkt oder indirekt binden oder ersetzen können, so gilt folgende Beziehung

$$\text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}.$$

Kann ein Element also in mehreren Valenzstufen auftreten, so hat es auch mehrere Äquivalentgewichte, die in einfachem Zahlenverhältnis zueinander stehen. So hat z. B. Kupfer im Kupferoxyd das Äquivalentgewicht 31,8 und im Kupferoxydul das Äquivalentgewicht 63,6. Die Äquivalentgewichte verhalten sich wie 1:2.

Allgemein gilt: *Eine gegebene Anzahl g-val eines Grundstoffes bindet oder ersetzt ebensoviele g-val eines anderen Grundstoffes.*

Angenommen, daß *G* *g* eines Grundstoffes mit dem Äquivalentgewicht *A* sich mit *G'* *g* eines anderen Grundstoffes mit dem Äquivalentgewicht *A'* vereinigt oder *G'* Gramm dieses zweiten Grundstoffes ersetzt, so ist

$$\begin{aligned} \text{die Anzahl g-val des ersten Stoffes} &= \frac{G}{A} \\ \text{,, ,, ,, ,, zweiten ,,} &= \frac{G'}{A'}. \end{aligned}$$

Folglich gilt die Beziehung

$$\frac{G}{A} = \frac{G'}{A'}$$

**Beispiel 1.** Aus 19,8008 g Wismut erhält man 22,0758 g Wismutoxyd. Das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs ist 8. Berechne das Äquivalentgewicht des Wismuts.

Das gesuchte Äquivalentgewicht sei  $x$ .

19,8008 g Wismut binden  $22,0758 - 19,8008 = 2,2750$  g Sauerstoff.

$$\text{Anzahl g-val Wismut} = \frac{19,8008}{x}$$

$$\text{,, ,, Sauerstoff} = \frac{2,2750}{8}$$

$$\text{Somit gilt} \quad \frac{19,8008}{x} = \frac{2,2750}{8}$$

$$x = 69,63.$$

**Beispiel 2.** 0,105 g Magnesium entwickeln 100 ccm Wasserstoffgas von 12° und 760 mm. Berechne das Äquivalentgewicht des Magnesiums.

Das gesuchte Äquivalentgewicht sei  $x$ .

1 g-val Wasserstoff (=  $\frac{1}{2}$  Mol) nimmt u.Nb. ein Volumen von 11200 ccm ein.

100 ccm Wasserstoff von 12° und 760 mm entsprechen 95,8 ccm u. Nb.

$$\text{Anzahl g-val Wasserstoff} = \frac{95,8}{11200}$$

$$\text{,, ,, Magnesium} = \frac{0,105}{x}$$

$$\frac{95,8}{11200} = \frac{0,105}{x}$$

$$x = 12,3.$$

**Beispiel 3.** Bei der Elektrolyse von Antimontrichlorid werden an der Kathode 0,0464 g Antimon und an der Anode 13,73 ccm Chlor von 16° und 762 mm abgeschieden. Welches Äquivalentgewicht kann daraus für Antimon berechnet werden?

Das gesuchte Äquivalentgewicht sei  $x$ .

Das an der Anode entwickelte Chlor hat u.Nb. ein Volumen von 13,00 ccm.

1 g-val Chlor hat u. Nb. ein Volumen von 11200 ccm.

$$\text{Anzahl g-val Chlor} = \frac{13}{11200}$$

$$\text{,, ,, Antimon} = \frac{0,0464}{x}$$

Nach dem FARADYASchen Gesetz (S. 121) ist  $\frac{13}{11200} = \frac{0,0464}{x}$

$$x = 39,97.$$

**Beispiel 4.** 0,1338 g Silber werden in Salpetersäure gelöst. Zur völligen Ausfällung des Silbers aus dieser Lösung wurden 0,3940 g Kupfer verbraucht. Berechne das Äquivalentgewicht des Silbers, wenn das des Kupfers 31,79 ist.

Das Äquivalentgewicht des Silbers sei  $x$ .

$$\text{Anzahl g-val gelösten Silbers} = \frac{0,1338}{x}$$

$$\text{,, ,, gefällten Kupfers} = \frac{0,3940}{31,79}$$

$$\frac{0,1338}{x} = \frac{0,3940}{31,79}$$

$$x = 107,9.$$

**Beispiel 5.** Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes eines Grundstoffes wurden 4,177 g seines Bromids mit Silbernitrat umgesetzt. Dabei wurden 6,542 g Silberbromid erhalten. Berechne das Äquivalentgewicht des Grundstoffes. Das Äquivalentgewicht des Silbers ist 107,9, das des Broms 79,92.

Das gesuchte Äquivalentgewicht sei  $x$ .

$$6,542 \text{ g Silberbromid enthalten } \frac{Br \cdot 6,542}{AgBr} = 2,784 \text{ g Brom.}$$

Die gleiche Brommenge ist in 4,177 g des Grundstoffbromides enthalten, das folglich  $4,177 - 2,784 = 1,393$  g Grundstoff enthält.

$$\text{Anzahl g-val Brom} = \frac{2,784}{Br}$$

$$\text{,, ,, des Grundstoffes} = \frac{1,393}{x}$$

$$\frac{2,784}{Br} = \frac{1,393}{x}$$

$$x = 40,0.$$

## 2. Atomgewicht

Die folgenden zwei Verfahren dienen zur Ermittlung eines *ungefähren* Wertes des Atomgewichtes.

1. **Bestimmung aus dem Molekulargewicht<sup>1)</sup>**. Da ein Atom die kleinste Menge eines Elementes darstellt, die in einer der Verbindungen des Elementes enthalten sein kann, so bezeichnet man als das Atomgewicht des Elementes den Zahlenwert für die kleinste Gewichtsmenge des Elementes in einem Mol einer der Verbindungen, die das Element bildet.

Das Atomgewicht eines Elementes kann also berechnet werden, wenn bekannt sind:

- a) das Molekulargewicht von möglichst vielen Verbindungen des Elementes,
- b) die Prozentzahlen für das Element in diesen Verbindungen.

Es ist im allgemeinen günstig, sich flüchtiger Verbindungen zu bedienen, da deren Molekulargewicht leicht bestimmbar ist.

Als Beispiel führen wir die Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors nach dieser Methode an:

Verbindung	Molekulargewicht	% Chlor	Gewicht Chlor pro Mol
Chlorwasserstoff . . . . .	36,5	97,3	35,5
Chloroform. . . . .	119,5	89,2	106,5 = 3 · 35,5
Tetrachlorkohlenstoff . . . .	154,0	92,2	142,0 = 4 · 35,5
Methylchlorid . . . . .	50,5	70,3	35,5
Bortrichlorid . . . . .	117,5	90,6	106,5 = 3 · 35,5
Phosphortrichlorid . . . . .	137,5	77,4	106,5 = 3 · 35,5

Das ungefähre Atomgewicht des Chlors ist also 35,5.

Würde jedoch eine Chlorverbindung entdeckt, die pro Mol weniger Chlor als 35,5 g enthält, so wäre der Zahlenwert dieser kleineren Menge als das Atomgewicht des Chlors anzusehen.

<sup>1)</sup> Durch Einführung geeigneter Korrekturfaktoren ist es geglückt, mittels dieser Methode die Atomgewichte einiger Elemente *exakt* zu bestimmen.

**2. Bestimmung mit Hilfe des Gesetzes von DULONG und PETIT.**  
In vielen Fällen gilt für **fest**e Elemente die Beziehung: *Atomgewicht*  $\times$  *spezifische Wärme* = 6,4 (approximativ). Das Produkt aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme wird *Atomwärme* benannt.

Für die Bestimmung des ungefähren Atomgewichts  $A_m$  eines Elementes erhalten wir also die Gleichung

$$A_m = \frac{6,4}{\text{spezif. Wärme}}.$$

Beispielsweise ist die spezifische Wärme des Silbers 0,056, sein ungefähres Atomgewicht also  $\frac{6,4}{0,056} = 114$ .

Die **exakte Bestimmung des Atomgewichts** gründet sich oft auf eine mit größtmöglicher Präzision ausgeführte Bestimmung des **Äquivalentgewichtes**. Das Atomgewicht wird dann auf Grund der Beziehung

$$\text{Atomgewicht} = \text{Valenz} \times \text{Äquivalentgewicht}$$

berechnet.

**Beispiel 6.** Ein Metalljodid enthält 55,86% Jod. Die spezifische Wärme des Metalls ist 0,033. Berechne das Atomgewicht. (Das Äquivalentgewicht des Jods ist 126,92.)

Zunächst berechnen wir auf Grund des Gesetzes von DULONG und PETIT das ungefähre Atomgewicht  $A_m$ .

$$A_m = \frac{6,4}{0,033} = 194 \text{ (Dezimalstellen sind hier nicht erforderlich).}$$

Danach berechnen wir das Äquivalentgewicht aus der Gleichung

$$\frac{44,14}{A} = \frac{55,86}{126,92},$$

woraus folgt

$$A = 100,3.$$

Wählen wir nun für die Valenz der Reihe nach die Werte 1, 2, 3, 4 usw., so ist das Atomgewicht entweder

$$\begin{aligned} &1 \times 100,3 = 100,3 \\ \text{oder } &2 \times 100,3 = 200,6 \\ \text{,, } &3 \times 100,3 = 300,9 \\ &\text{usw.} \end{aligned}$$

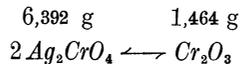
Von diesen drei Werten liegt 200,6 dem approximativen Wert 194 am nächsten, und das exakte Atomgewicht des Metalls ist also 200,6, seine Valenz im Jodid 2 und die Formel des Jodids  $MeJ_2$  ( $Me$  = Symbol des Metalls).

Bei der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen auf chemischem Wege geht man gewöhnlich in folgender Weise vor. Man wählt eine geeignete Verbindung des betreffenden Elementes aus. Die exakten Atomgewichte der übrigen in der Verbindung enthaltenen Elemente sowie die Formel der Verbindung müssen bekannt sein. Man unterwirft nun diese Verbindung irgendeiner chemischen Veränderung, die quantitativ verfolgt wird, und erhält dadurch alle erforderlichen Daten.

**Beispiel 7.** Bei der Analyse von 6,392 g Silberchromat,  $Ag_2CrO_4$ , wurden 1,464 g Chromoxyd erhalten. Berechne hieraus das Atomgewicht des Chrms.  $Ag = 107,94$ ;  $O = 16$ .

Das Atomgewicht des Chrms sei  $x$ .

Aus dem Äquivalentverhältnis



ergibt sich die Gleichung:  $\frac{2 Ag_2CrO_4}{Cr_2O_3} = \frac{2(279,88 + x)}{2x + 48} = \frac{6,392}{1,464}$ ,

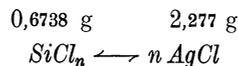
woraus folgt

$$x = 52,02 \text{ (mit fünfstelligen Logarithmen ausgerechnet).}$$

**Beispiel 8.** Das Atomgewicht des Siliciums wurde in folgender Weise bestimmt: 0,6738 g einer Verbindung von Silicium und Chlor wurden mit Wasser zersetzt, die ausgefällte Kieselsäure wurde abfiltriert, und die Salzsäure im Filtrat wurde mit Silberchlorid gefällt, wobei 2,277 g Silberchlorid erhalten wurden. Berechne die Formel des Siliciumchlorids und das Atomgewicht des Siliciums. Die Gasdichte des Siliciumchlorids relativ zu Luft ist 5,94.  $Ag = 107,9$ ;  $Cl = 35,46$ .

Die Formel des Siliciumchlorids sei  $SiCl_n$ .

Aus dem Äquivalentverhältnis



erhalten wir die Gleichung

$$(1) \quad \frac{n AgCl}{SiCl_n} = \frac{n \cdot 143,36}{SiCl_n} = \frac{2,277}{0,6738}$$

Aus der Angabe über die Gasdichte erhalten wir das ungefähre Molekulargewicht  $5,94 \cdot 29 = 172$ .

Beim Einsetzen dieses Wertes in (1) erhalten wir nach dem Ausrechnen und Abrunden, da ja die Valenz stets eine ganze Zahl ist,  $n = 4$ .

Diesen Wert für  $n$  setzen wir nun in (1) ein und erhalten dann

$$\frac{4 \cdot 143,36}{SiCl_4} = \frac{2,277}{0,6738},$$

und hieraus

$$SiCl_4 = 169,7,$$

woraus folgt

$$Si + 4 \cdot 35,46 = 169,7,$$

$$Si = 27,9.$$

**Beispiel 9.** Bei der Bestimmung des Atomgewichts des Silbers erhielt STAS die folgenden Werte.

Prozentgehalt Sauerstoff im Kaliumchlorat ( $KClO_3$ ) = 39,15; zur Ausfällung von 100 g Silber wurden 69,114 g Kaliumchlorid verbraucht. Spätere Untersuchungen zeigten, daß das angewandte Kaliumchlorat 0,022 % Kaliumchlorid enthielt. Berechne das Atomgewicht des Silbers unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle.

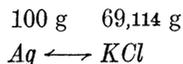
100 g Kaliumchlorat enthalten auf Grund der genannten Verunreinigung in Wirklichkeit nur 99,978 g  $KClO_3$ .

$$\text{Folglich gilt} \quad \frac{30 \cdot 99,978}{KClO_3} = \frac{48 \cdot 99,978}{KCl + 48} = 39,15,$$

woraus erhalten wird

$$KCl = 74,57.$$

Aus dem Äquivalentverhältnis



erhält man die Gleichung

$$\frac{100}{Ag} = \frac{69,114}{KCl}.$$

Wird der oben erhaltene Wert für  $KCl$  hier eingesetzt, so erhält man

$$Ag = 197,89.$$

### Aufgaben<sup>1)</sup>

**209.** Berechne aus den folgenden Daten das Atomgewicht des Stickstoffs:

<sup>1)</sup> Die für die Lösung der Aufgaben erforderlichen Atomgewichte können mit genügender Genauigkeit aus der Atomgewichtstabelle abgelesen werden.

Stoff	Gewicht von 1 l in g	% N
Stickstoff . . . . .	1,256	100
Stickoxyd . . . . .	1,34	46,7
Stickoxydul . . . . .	1,97	63,6
Ammoniak . . . . .	0,762	82,4

**210.** Ein Metall mit der spezifischen Wärme 0,122 bildet ein Oxyd mit 63,19 % Metallgehalt. Berechne a) das Äquivalentgewicht, b) die Valenz, c) das Atomgewicht des Metalls.

**211.** Das Chlorid eines Grundstoffes enthält 34,06 % Metall. Die spezifische Wärme des Elementes ist 0,114. Berechne sein Atomgewicht und seine Valenz.

**212.** 2,318 g Silberoxyd geben beim Erhitzen 2,158 g Silber. Die spezifische Wärme des Silbers ist 0,057. Wie groß ist das Atomgewicht des Silbers?

**213.** Bei der Einwirkung von Salzsäure auf 0,327 g eines Metalls erhält man 112 ccm Wasserstoff u. Nb. Berechne das Atomgewicht des Metalls, wenn bekannt ist, daß die Formel seines Chlorids  $MeCl_2$  lautet.

**214.** Bei der Auflösung von 0,222 g eines Metalls in verdünnter Schwefelsäure werden 88,5 ccm Wasserstoff von  $10^0$  und 780 mm erhalten. Die spezifische Wärme des Metalls ist 0,107. Berechne das Atomgewicht.

**215.** Berechne das Atomgewicht des Kupfers, wenn ein elektrischer Strom aus der Lösung eines zweiwertigen Kupfersalzes 0,096 g Kupfer ausscheidet und in einem in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltmeter 51 ccm Knallgas u. Nb. entwickelt.

**216.** Berechne das Atomgewicht des Silbers, wenn ein elektrischer Strom aus einer Silbernitratlösung in der gleichen Zeit 0,124 g Silber ausscheidet, in welcher er aus verdünnter Schwefelsäure 13,8 ccm bei  $16^0$  und 754 mm über Wasser aufgefangenes Wasserstoffgas freimacht. Der Maximaldruck des Wasserdampfes bei  $16^0$  ist 13,5 mm.

**217.** Bei der Überführung von 1,293 g Praseodymsulfat,  $Pr_2(SO_4)_3$ ,  $8H_2O$  in Oxyd erhält man 0,598 g Oxyd. Berechne das Atomgewicht des Praseodyms.

**218.** Berechne das Atomgewicht des Bors, wenn der Gewichtsverlust beim Erhitzen von kristallisiertem Borax,  $Na_2B_4O_7$ ,  $10H_2O$ , 47,1 % beträgt.

**219.** Aus 1,479 g Berylliumacetat,  $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ , werden 0,365 g Oxyd ( $BeO$ ) erhalten. Berechne das Atomgewicht für  $Be$ .

**220.** Ein bestimmtes Metall bildet zwei Chloride, eines mit 14,81 % und eines mit 34,24 % Chlor. Berechne das Äquivalentgewicht und das Atomgewicht des Metalls und gib die empirischen Formeln der Chloride an, wenn die spezifische Wärme des Metalls 0,033 ist.

**221.** Ein Metallfluorid enthält 18,92 % Kristallwasser und 19,9 % Fluor. Bestimme die (empirische) Formel des Fluorids und das Atomgewicht des Metalls, wenn dessen spezifische Wärme 0,028 ist.

**222.** Kaliumchlorat enthält 39,19% Sauerstoff. Zur Ausfällung von 100 g Silber werden 69,1 g Kaliumchlorid verbraucht, und dabei entstehen 132,9 g Silberchlorid. Berechne hieraus das Atomgewicht des Chlors.

**223.** Zur Bestimmung des Atomgewichts eines dreiwertigen Metalls erhitzt man 2,49 g seines Sulfids mit Salzsäure und mißt das Volumen des gebildeten Schwefelwasserstoffes (533 ccm bei 17° und 752 mm). Berechne das Atomgewicht des Metalls.

**224.** Eine bestimmte Menge eines Metalloxydes wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert, wobei 0,2702 g Wasser erhalten wurden. Der Metallrückstand wurde in Säure gelöst und mit Schwefelwasserstoff völlig gefällt. Dabei wurden 2,5610 g Metallsulfid erhalten. Berechne das Atomgewicht des Metalls, wenn seine spezifische Wärme 0,031 ist.

**225.** Die Analyse von Kaliumpermanganat ergibt einen Gehalt von 24,74% Kalium und 34,76% Mangan. Der Rest ist Sauerstoff. Berechne das Atomgewicht des Mangans, wenn Kaliumpermanganat isomorph mit Kaliumperchlorat mit der Formel  $KClO_4$  ist.

**226.** Bei DUMAS' bekanntem Versuch zur Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers durch Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd und Bestimmung des Gewichtsverlustes des Kupferoxyds und des Gewichtes des gebildeten Wassers wurden als Mittelwerte von 19 Versuchen folgende Zahlen erhalten: Gewichtsverlust des Kupferoxyds 44,22 g; Gewicht des gebildeten Wassers 49,76 g. Berechne daraus das Atomgewicht des Wasserstoffs, wenn  $O = 16$  ist und angenommen wird, daß 0,03 g Wasserstoff durch das reduzierte Kupfer festgehalten (okkludiert) werden.

## KAPITEL 8

### Der Gehalt von Lösungen

Eine *Lösung* ist eine *homogene Mischung zweier oder mehrerer Stoffe*. Die Komponente, die in der größten Menge vorhanden ist, ist meistens eine Flüssigkeit und wird „Lösungsmittel“ genannt, die übrigen Komponenten nennt man „gelöste Stoffe“.

Bei Lösungen höherer Konzentration wird der Unterschied von Lösungsmittel und gelöstem Stoff willkürlich. So kann z. B. konzentrierte Salpetersäure ebensogut als Lösung von Wasser in Salpetersäure wie als Lösung von Salpetersäure in Wasser betrachtet werden.

**Die Zusammensetzung (der Gehalt, die Stärke, die Konzentration)** einer Lösung wird gewöhnlich auf eine der folgenden Arten angegeben:

1. **Gewichtsprozent:** die in **100 Gewichtsteilen Lösung** (nicht Lösungsmittel) enthaltene Gewichtsmenge des gelösten Stoffes.

2. Man gibt die **Gewichtsmenge** des gelösten Stoffes an, die auf **bestimmte Gewichtsteile des reinen Lösungsmittels** (gewöhnlich 1 bzw. 100 oder 1000 g) kommt. Diese Bezeichnungsart wird hauptsächlich bei Löslichkeitsangaben und bei Molekulargewichtsbestimmungen (vgl. Kap. 10) angewandt.

Folgende Beispiele mögen die Verschiedenheit von Lösung und Lösungsmittel erläutern:

a) Berechne den Gehalt einer Lösung von 10 g gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel in Gewichts-%.

Gewicht der Lösung =  $(100 + 10)$  g. Der Gehalt in Gewichts-% oder die in 100 g Lösung enthaltene Menge wird also  $\frac{10 \cdot 100}{110} = 9,09\%$ .

b) 2,5 g Kochsalz werden in 30 g Wasser gelöst. Berechne den Gehalt der Lösung in Gewichts-%.

Das Gewicht der Lösung ist 32,5 g. Auf 100 g Lösung kommen also  $\frac{2,5 \cdot 100}{32,5} = 7,69$  g. Gehalt in Gewichts-% also 7,69.

c) Wieviel g reiner Substanz sind in einer  $a\%$ igen Lösung pro 100 g reinen Lösungsmittels enthalten?

In 100 g Lösung sind  $a$  g gelöste Substanz, also  $(100-a)$  g Lösungsmittel enthalten. Auf 100 g Lösungsmittel kommen also  $\frac{a \cdot 100}{100-a}$  g gelöster Substanz.

**3. Volumprozent:** das in 100 Volumina der Lösung (nicht des Lösungsmittels) enthaltene Volumen an reiner Substanz. Wird für Lösungen von Alkohol u. dgl. benutzt.

4. Man gibt die in einem **bestimmten Volumen der Lösung enthaltene Gewichtsmenge des gelösten Stoffes** an. Gewöhnlich benutzte Volumeinheiten sind 1 l, 100 ccm und 1 ccm.

**5. Molare Konzentration** (oder **Molarität**): die in 1 l *der Lösung* enthaltene Anzahl *Mole* der gelösten Substanz. Eine 1-, 2-, 0,1-molare (geschrieben 1 m, 2 m, 0,1 m) Lösung enthält 1, 2 bzw. 0,1 Mol pro l.

**6. Normalität:** die in 1 l *der Lösung* enthaltene Anzahl *g-val* der gelösten Substanz (vgl. Kap. 9).

**Beispiel 1.** Wieviel ccm 25%ige Salzsäure vom spez. Gew. 1,127 sind zur Darstellung eines 1 l 10%iger Säure vom spez. Gew. 1,051 abzumessen?

Die gesuchte Menge sei  $x$  ccm, die  $x \cdot 1,127$  g wiegen und  $x \cdot 1,127 \cdot 0,25$  g reinen *HCl* enthalten.

1 l 10%iger Säure wiegt  $1000 \cdot 1,051$  g und enthält  $1000 \cdot 1,051 \cdot 0,1$  g reinen *HCl*.

Durch die Verdünnung wird die Gesamtmenge *HCl* nicht verändert:

$$\begin{aligned} x \cdot 1,127 \cdot 0,25 &= 1000 \cdot 1,051 \cdot 0,1 \\ x &= 373,2. \end{aligned}$$

**Beispiel 2.** Mit wieviel Wasser muß man 50 g 60%iger Salpetersäure verdünnen, um 20%ige Säure zu erhalten?

Beim Zusatz von  $x$  g Wasser wird das Gewicht der 20%igen Lösung  $(50+x)$  g. Das Gewicht an reiner Säure ist in beiden Lösungen das gleiche:

$$\begin{aligned} 50 \cdot 0,6 &= (50+x) \cdot 0,2 \\ x &= 100. \end{aligned}$$

**Beispiel 3.** Wieviel 98%ige Schwefelsäure ist zur Darstellung von 90%iger Säure zu 2 kg 80%iger Säure zu setzen?

Beim Zusatz von  $x$  kg 98%iger Säure wird das Gewicht der 90%igen Säure  $(2 + x)$  kg. Beim Mischen wird das Gewicht an reiner  $H_2SO_4$  nicht verändert.

$$\begin{aligned} \therefore x \cdot 0,98 + 2 \cdot 0,8 &= (x + 2) \cdot 0,9 \\ x &= 2,5. \end{aligned}$$

**Beispiel 4.** 3,456 g Kochsalz werden in Wasser gelöst und die Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt. Berechne die molare Konzentration.

In 1 l Lösung sind  $\frac{1000 \cdot 3,456 \text{ g}}{250}$  Kochsalz enthalten.

Die Anzahl Mole pro l, d. h. die Molarität, ist also

$$\frac{1000 \cdot 3,456}{250 \cdot NaCl} = 0,2363.$$

Alternative Lösung:

Die Anzahl Mole kann auf 2 Wegen erhalten werden: a) entweder aus den Angaben über die Molarität, b) oder aus den Gewichtsangaben.

a) Wenn die Molarität  $m$  ist, so sind in 250 ccm  $\frac{m \cdot 250}{1000}$  Mole enthalten.

b) 3,456 g  $NaCl$  machen  $\frac{3,456}{58,5}$  Mole aus.

Da beide Ausdrücke sich auf die gleiche Anzahl Mole beziehen, so erhalten wir die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{m \cdot 250}{1000} &= \frac{3,456}{58,5} \\ m &= 0,2363. \end{aligned}$$

**Beispiel 5.** 25 ccm einer Bariumchloridlösung enthalten 2,51 g  $BaCl_2$ , 2  $H_2O$ , ihr spez. Gew. ist 1,07. Berechne die Zusammensetzung der Lösung in Molarität und Gewichtsprozent.

Die Lösung wiegt  $25 \cdot 1,07$  g.

$$\text{Gewichts-\%} = \frac{2,51 \cdot BaCl_2 \cdot 100}{25 \cdot 1,07 \cdot BaCl_2, 2 H_2O} = 8,00 \%$$

Die Molarität  $m$  kann wie beim vorigen Beispiel aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{m \cdot 25}{1000} &= \frac{2,51}{BaCl_2, 2 H_2O} \\ m &= 0,411. \end{aligned}$$

## Aufgaben

**227.** Wieviel g 96%iger Schwefelsäure sind zur Darstellung von 150 g 15%iger Säure abzuwägen?

**228.** Wieviel ccm 25%igen Ammoniaks mit dem spez. Gew. 0,910 sind zur Darstellung folgender Lösungen notwendig: a) 2 l 0,1 m Lösung, b) 250 g 5%iger Lösung?

**229.** 1 l 35%iger Salzsäure, spez. Gew. 1,18, soll so verdünnt werden, daß 20%ige Säure gebildet wird. Wieviel Wasser ist zuzusetzen?

**230.** Wieviel 15%ige Natronlauge erhält man durch Verdünnen von 1 l 60%iger Lauge mit dem spez. Gew. 1,644?

**231.** Bei der Herstellung einer 50%igen Kalilauge aus festem Kaliumhydroxyd mit einem Gehalt von 90% reiner Substanz wurde zu viel Wasser verwendet, so daß eine 45%ige Lauge resultierte. Wieviel festes Kali ist zu 200 g dieser Lauge zu setzen, damit die gewünschte Konzentration erreicht wird?

**232.** Wieviel 85%ige und 20%ige Salpetersäure sind zur Darstellung von 3 kg 30%iger Säure zu mischen?

**233.** Wieviel 95%iger Alkohol (Volumprozent) ist zur Darstellung von 1 l 50%igen Spiritus nötig?

**234.** Absoluter Alkohol (100%) hat das spez. Gew. 0,794; 95 volum-%iger Alkohol hat das spez. Gew. 0,817. Berechne den Gehalt des 95%igen Alkohols in Gewichts-%.

**235.** Konzentrierte Salzsäure hat das spez. Gew. 1,19 und enthält 37% *HCl*. Berechne den Gehalt in g pro ccm und die molare Konzentration.

**236.** Berechne den Gehalt in g pro ccm und die molare Konzentration von 95%iger Schwefelsäure mit dem spez. Gew. 1,84.

**237.** Es sollen 500 ccm 4 m Salzsäure dargestellt werden. Wieviel g und wieviel l Chlorwasserstoff u. Nb. sind erforderlich?

**238.** Berechne die Molarität folgender gesättigter Lösungen:

Gewichts-% spez. Gew.

a) $Ba(OH)_2$ , $8H_2O$	5,4	1,03
b) $CuSO_4$ , $5H_2O$	25,3	1,19
c) $HgCl_2$	6,5	1,06
d) $KMnO_4$	5,0	1,04.

**239.** Wieviel molar ist eine Phosphorsäurelösung, die in 25 ccm 5 g Orthophosphorsäure enthält?

**240.** 10%ige Schwefelsäure hat das spez. Gew. 1,07. Berechne die Gewichtsmenge  $H_2SO_4$ ,  $SO_3$  und *S* in 25 ccm Lösung.

**241.** Wieviel Silber ist in 30 ccm 0,1 m Silbernitratlösung enthalten?

**242.** Auf welches Volumen sind 100 ccm 15%iger Kochsalzlösung mit dem spez. Gew. 1,10 zu verdünnen, wenn daraus 0,9 m Kochsalzlösung dargestellt werden soll?

**243.** In 100 g Wasser werden 5 g Kochsalz und 2 g Kaliumchlorid gelöst, wodurch das spez. Gew. auf 1,06 steigt. Berechne den Gehalt in Gewichts-% sowie die Anzahl g-atome pro l für das Gesamtchlor.

**244.** Eine wäßrige Salzsäurelösung erreicht bei 110° und 760 mm einen konstanten Siedepunkt; das bei dieser Temperatur und diesem Druck übergehende Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasser hat eine konstante Zusammensetzung, nämlich einen Gehalt von 20,2%  $HCl$ . Berechne die Anzahl Mole  $HCl$  relativ zur Anzahl Mole Wasser in dieser Mischung.

**245.** Aus 200 g Mangansulfat,  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ , soll eine (in bezug auf wasserfreies Salz) 30%ige Lösung hergestellt werden. Wieviel Wasser ist zuzusetzen?

**246.** Zur Bestimmung des Gehaltes einer Orthophosphorsäurelösung wurden 25 ccm Lösung entnommen, und die darin enthaltene Säure wurde als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Beim Glühen wurden daraus 0,928 g Magnesiumpyrophosphat erhalten. Berechne die Molarität der Lösung sowie die in 1 ccm Lösung enthaltenen Gewichtsmengen Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd und Phosphor.

---

## KAPITEL 9

### Massanalyse (Volumetrie)

Maßanalyse nennt man den Teil der quantitativen Analyse, bei dem Lösungen bekannten Gehalts (*Standardlösungen, Titrierflüssigkeiten*) verwendet werden. Die Titrierflüssigkeit enthält einen Stoff  $A$ , der sich quantitativ mit dem Stoff  $B$  umsetzt, dessen Menge bestimmt werden soll.

Eine solche Analyse, eine *Titration*, wird so ausgeführt, daß zu Lösung von  $B$  eine äquivalente Menge  $A$  gesetzt wird. Das wird dadurch erreicht, daß man aus einem graduierten Glasrohr, einer *Bürette*, Titrierflüssigkeit ausfließen läßt, bis der „Endpunkt“ der Reaktion erreicht ist. Der Endpunkt wird gewöhnlich an einer Farbänderung eines dritten, in kleiner Menge zugesetzten Stoffes, eines *Indikators* (z. B. Lackmus, Phenolphthalein, Stärke) erkannt<sup>1)</sup>.

Das verbrauchte Volumen an Titrierflüssigkeit wird dann an der Bürette abgelesen, und daraus kann die Menge  $A$  bzw.  $B$  berechnet werden.

Der Gehalt der Titrierflüssigkeiten wird gewöhnlich in *Normalitäten* ausgedrückt, entsprechend der in einem l Lösung vorhandenen Anzahl g-val des gelösten Stoffes ( $A$ )<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Bei elektrometrischen Titrationsen wird der Endpunkt der Reaktion durch eine sprungartige Änderung des Potentials einer in die Lösung eingeführten Elektrode von geeigneter Beschaffenheit (z. B. ein Silberblech bei der Titration silberhaltiger Lösungen; bei vielen Red-ox-Prozessen ein blankes Platinblech) erkannt. Bei Säure-Basen-Titrationsen ist eine Elektrode zu wählen, deren Potential von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, z. B. die Wasserstoffelektrode oder die Chinhydronelektrode.

<sup>2)</sup> Anstatt Normalität wird manchmal das Wort *Titer* gebraucht, was aber vermieden werden sollte, da Titer außerdem in der Bedeutung „Gewichtsmenge pro Volumeinheit“ verwendet wird.

Ein *g-val* eines Stoffes ist die *Gewichtsmenge des Stoffes in g, die in ihrer chemischen Wirkung einem g-atom (1,008 g) Wasserstoff entspricht (äquivalent ist)*.

Der numerische Wert des *g-val* wird *Äquivalentgewicht* genannt und ist wie das Atomgewicht und das Molekulargewicht eine unbekannte Zahl. Im folgenden wird das Äquivalentgewicht mit *E* bezeichnet.

Schon jetzt soll betont werden, daß das Äquivalentgewicht im Gegensatz zum Molekulargewicht nicht konstant ist, sondern durch die Reaktion bestimmt wird, an welcher der Stoff teilnimmt. Bestehen verschiedene Möglichkeiten zur Reaktion, so kann auch das Äquivalentgewicht verschiedene Werte haben.

Auf Grund der Reaktionen, die den Methoden der Maßanalyse zugrunde liegen, kann man diese in folgende Hauptgruppen einteilen: Neutralisationsmethoden (Acidimetrie und Alkalimetrie), Oxydations-Reduktionsmethoden und Fällungsmethoden.

### Neutralisationsmethoden

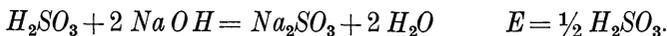
**Säuren** werden titrimetrisch mit Hilfe von Basen oder Salzen schwacher Säuren wie Kohlensäure oder Borsäure bestimmt (*Acidimetrie*), während Basen mit Hilfe von Säuren bestimmt werden (*Alkalimetrie*).

Eine *einbasische* Säure, z. B. Salzsäure, enthält pro Molekül ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom. Das Äquivalentgewicht ist also hier mit dem Molekulargewicht identisch.

Eine *mehrbasische* Säure kann mehrere Äquivalentgewichte besitzen, je nach der Anzahl der reaktionsfähigen Wasserstoffatome im Molekül. So kann z. B. schweflige Säure,  $H_2SO_3$ , mit einer Base teils als einbasische Säure titriert werden:



teils als zweibasische Säure (anderer Indikator):

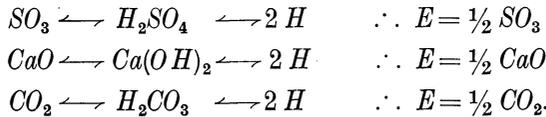


Für eine **Base**, die pro Molekül *n* Hydroxylgruppen enthält (*n*-saurige Base), ist im allgemeinen (da eine Hydroxylgruppe einem Wasserstoffatom entspricht)  $E = M/n$ .

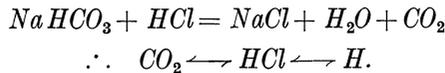
Für **Salze** ist  $E = M/n$ , wobei  $n$  die Anzahl Metalläquivalente bedeutet, die pro Mol in Reaktion treten.

$E$  bei **sauren Salzen** hängt im allgemeinen von der Anzahl der Wasserstoffatome ab, die pro Molekül in Reaktion treten.

Bei **Oxyden** wird  $E$  im allgemeinen aus dem Äquivalentverhältnis des entsprechenden Hydrats bestimmt. Beispiele:



Bei Kohlendioxyd kann ausnahmsweise auch  $E = CO_2$  sein:



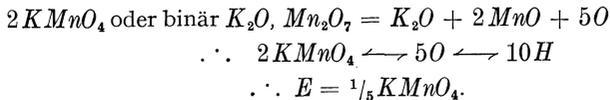
## Oxydations- und Reduktionsmethoden

### Methode I

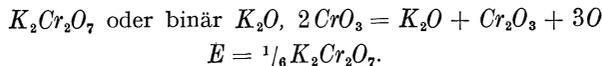
Das *Äquivalentgewicht* für Oxydations- bzw. Reduktionsmittel wird von der Anzahl der pro Molekül abgegebenen bzw. aufgenommenen Sauerstoffatome abgeleitet.

Im folgenden werden einige der in der Maßanalyse gebräuchlichen Oxydations- und Reduktionsmittel aufgeführt:

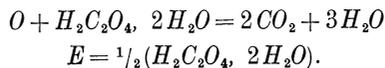
**Kaliumpermanganat** wird so gut wie ausschließlich in schwefelsaurer Lösung verwendet. Es reagiert nach der folgenden Oxydationsformel (vgl. Kap. 1):



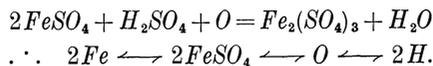
**Kaliumbichromat:**



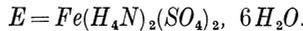
**Oxalsäure** (krist.) wird zu Kohlensäure und Wasser oxydiert:



**Ferrosulfat** wird zu Ferrisulfat oxydiert:



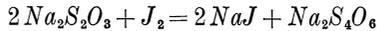
Das Äquivalentgewicht für Eisen ist also hier =  $Fe^1$ ) und für Ferrosulfat =  $FeSO_4$ . Für Mohrsches Salz wird analog erhalten:



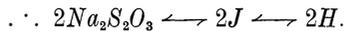
**Wasserstoffperoxyd** reagiert mit Permanganat unter Sauerstoffabspaltung aus beiden Verbindungen, der Sauerstoff entweicht in Gasform:



**Natriumthiosulfat** wird oft in der „Jodometrie“ verwendet, weil es leicht mit Jod nach folgender Formel reagiert:

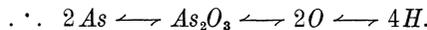
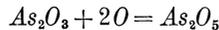


Natriumtetrathionat



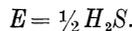
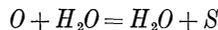
Für Natriumthiosulfat ist  $E = Na_2S_2O_3$  und für kristallisiertes Thio-sulfat =  $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ .

**Arsentrioxyd** wird zu Arsenpentoxyd oxydiert:

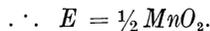
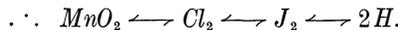
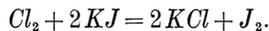


Für den Grundstoff Arsen ist also hier  $E = \frac{1}{2} As$  und für Arsentrioxyd ist es =  $\frac{1}{4} As_2O_3$ .

**Schwefelwasserstoff** wird (z. B. durch Jodlösung) zu freiem Schwefel oxydiert:



Der **Mangandioxyd**gehalt von Braunstein wird durch die Reaktionsserie bestimmt:



## Methode II

Bei Oxydations- und Reduktionsprozessen stimmt die Annahme mit der modernen Auffassung besser überein, daß die *Anzahl der auf-*

<sup>1)</sup> *Zur Beachtung:* Das Äquivalentgewicht eines *Elementes* ist bei Titrationsreaktionen nicht stets gleich dem Atomgewicht: Valenz (Kap. 7, S. 55).  $E$  ist, wie oben betont wurde, stets durch die Art der Reaktion bestimmt, an der 'das (freie oder in Verbindungen gebundene) Element teilnimmt.

Bei der Auflösung von Eisen in Schwefelsäure ist  $E = \frac{1}{2} Fe$  ( $Fe \longleftrightarrow H_2SO_4 \longleftrightarrow 2H$  oder mit Ionenformeln (vgl. unten)  $Fe = Fe^{++} + 2 \ominus$ ). Wird dagegen zuerst das Eisen in Schwefelsäure gelöst und wirkt dann das gebildete Sulfat als Reduktionsmittel, so ist wie oben  $E = Fe$ .

genommenen oder abgegebenen **Elektronen** das Äquivalentgewicht bestimmt. Bezeichnen wir das Molekulargewicht (Atomgewicht) mit  $M$  und die Zahl der aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen pro Molekül (Atom) mit  $n$ , so ist

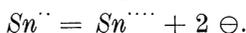
$$E = \frac{M}{n}.$$

Beispielsweise wirkt Ferrosulfat als Reduktionsmittel nach der Ionenformel



Da hier  $n = 1$  ist, ist also das Äquivalentgewicht eines Ferrosalzes — ebenso wie das eines Ferrisalzes bei der umgekehrten Reaktion — identisch mit dem Molekulargewicht.

Stannochlorid wirkt reduzierend dadurch, daß es nach folgender Ionenformel in Stannichlorid übergeht:



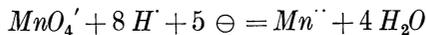
Für Stannochlorid ist also  $E = \frac{1}{2} SnCl_2$ .

Aus der Ionenformel für den Übergang des Thiosulfats in Tetrathionat



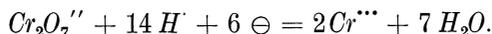
geht hervor, daß das Äquivalentgewicht von Thiosulfat mit dem Molekulargewicht identisch ist.

Bei sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln ist der Reaktionsverlauf, wie zu erwarten, auch von der *Acidität* der Lösung abhängig. Z. B. gilt für die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats in stark saurer Lösung die Ionenformel (vgl. S. 10):



$$\therefore E = \frac{1}{5} KMnO_4.$$

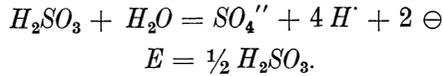
Bei der Anwendung von Kaliumbichromat als Oxydationsmittel in saurer Lösung wird das Chrom zu dreiwertigem Chromisalz reduziert:



$$E = \frac{1}{6} K_2Cr_2O_7.$$

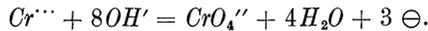
Falls ein Reduktionsmittel bei der Oxydation in wäßriger Lösung seinen Sauerstoffgehalt erhöht, wird auf der linken Seite der Ionenformel  $H_2O$  eingefügt. So kann z. B. die Ionenformel für den Über-

gang von schwefliger Säure in Schwefelsäure folgendermaßen geschrieben werden:



*Bemerkung.* Für die Zahl der an der Reaktion teilnehmenden Elektronen ist es natürlich gleichgültig, ob man die reagierenden Stoffe in dissoziiertem oder undissoziiertem Zustande schreibt. Im obenstehenden Beispiel haben wir die Formen gewählt, in denen die Stoffe in saurer Lösung zum größten Teil vorliegen.

Verläuft der Prozeß in ausgeprägt alkalischem Milieu, so kann es angezeigt sein, dies in der Ionenformel dadurch hervorzuheben, daß auf der linken Seite  $OH'$  statt  $H_2O$  geschrieben wird:



Alle maßanalytischen Aufgaben werden besonders einfach gelöst, wenn sich die Berechnung darauf gründet, daß **an der studierten chemischen Umsetzung die betr. Stoffe mit der gleichen Anzahl von Grammäquivalenten teilnehmen.**

Die Anzahl der g-val wird je nach den verschiedenen Angaben für die Menge des Stoffes in verschiedener Weise berechnet:

**I. Wird das Gewicht des Stoffes in g angegeben, so erhält man die entsprechende Anzahl von g-val durch Division durch das Äquivalentgewicht.**

So sind

$$6 \text{ g } 97\% \text{ iger Schwefelsäure} = 6 \cdot 0,97 \text{ g reine Schwefelsäure} =$$

$$= \frac{6 \cdot 0,97}{\frac{1}{2} H_2SO_4} = 0,119 \text{ g-val};$$

$$4 \text{ g Oxalsäure krist.} = \frac{4}{\frac{1}{2} (C_2H_2O_4, 2H_2O)} = 0,635 \text{ g-val};$$

$$15 \text{ ccm } 18\% \text{ ige Salzsäure (spez. Gew. } 1,09) = 15 \cdot 1,09 \cdot 0,18 \text{ g } HCl =$$

$$= \frac{15 \cdot 1,09 \cdot 0,18}{HCl} = 0,086 \text{ g-val.}$$

**II. Ist der Stoff gasförmig, so werden die g-val durch Division des Volumens u. Nb. durch das Volumen, das ein g-val des Stoffes u. Nb. einnimmt, gewonnen.**

So sind

$$32 \text{ ccm Schwefelwasserstoff u. Nb.} = \frac{32}{11200} = 0,00286 \text{ g-val, denn 1 g-}$$

val Schwefelwasserstoff ( $\frac{1}{2}H_2S$ ) nimmt u. Nb.  $\frac{1}{2}$  Molvolumen ein = 11200 ccm;

$$2 \text{ l Kohlendioxyd von } 18^\circ \text{ und } 750 \text{ mm} = 1,85 \text{ l u. Nb.} = \frac{1,85}{11,2} = 0,165 \text{ g-val;}$$

$$40 \text{ l Ammoniakgas u. Nb.} = \frac{40}{22,4} = 1,74 \text{ g-val, denn 1 g-val Ammoniak}$$

nimmt u. Nb. ein Volumen von 22,4 l ein.

**III. Wenn der Stoff gelöst und die Normalität der Lösung bekannt ist, so wird die Anzahl g-val durch Multiplikation der Normalität mit dem in l ausgedrückten Volumen der Lösung (nach der Definition der Normalität) erhalten.**

So sind

$$2 \text{ l } 0,1 \text{ n Jodlösung} = 0,1 \cdot 2 = 0,2 \text{ g-val Jod;}$$

$$25 \text{ ccm } 0,125 \text{ n-Schwefelsäure} = \frac{0,125 \cdot 25}{1000} = 0,0031 \text{ g-val } H_2SO_4.$$

**Beispiel 1.** Berechne die Normalität ( $n$ ) a) einer Lösung, die in 10 ccm 0,02 g kristallisierte Oxalsäure enthält, b) einer  $KMnO_4$ -Lösung, die im halben l 15 g  $KMnO_4$  enthält, c) 20%iger Salzsäure mit dem spez. Gew. 1,1, d) einer Ammoniaklösung, die pro l 400 l gasförmiges Ammoniak u. Nb. enthält.

a) Für die g-val an kristallisierter Oxalsäure werden 2 Ausdrücke erhalten.

$$\frac{n \cdot 10}{1000} = \frac{0,02}{\frac{1}{2}C_2O_4H_2, 2H_2O}$$

$$n = 0,317.$$

$$b) \quad n \cdot \frac{1}{2} = \frac{15}{\frac{1}{5}KMnO_4}$$

$$n = 0,95.$$

$$c) \text{ 1 l } 20\% \text{ iger Salzsäure enthält } \frac{1000 \cdot 1,1 \cdot 0,2}{HCl} \text{ g-val } HCl.$$

$$n \cdot 1 = \frac{1000 \cdot 1,1 \cdot 0,2}{36,5}$$

$$n = 6,03.$$

$$d) 400 \text{ l } NH_3 = \frac{400}{22,4} \text{ g-val } NH_3$$

$$\frac{400}{22,4} = n \cdot 1$$

$$n = 17,86.$$

**Beispiel 2.** a) Wieviel g kristallisiertes Bariumhydroxyd  $Ba(OH)_2$ ,  $8 H_2O$ , verbraucht man zur Darstellung von 50 ccm n/1 Lösung?

b) Wieviel g  $SO_3$  entsprechen 2 l 0,5 n Schwefelsäure?

c) Wieviel g  $As$  enthalten 25 ccm 0,1 n  $As_2O_3$ -Lösung?

a)  $x$  g sei die gesuchte Menge.

$$\therefore \text{ Gl. } \frac{x}{\frac{1}{2}\{Ba(OH)_2, 8H_2O\}} = \frac{50 \cdot 1}{1000}$$

$$x = 7,89.$$

b) Die gesuchte Menge sei  $x$  g.

$$\therefore \text{ Gl. } \frac{x}{\frac{1}{2}SO_3} = 2 \cdot 0,5$$

$$x = 40.$$

c) Die gesuchte Menge sei  $x$  g.

$$\therefore \text{ Gl. } \frac{x}{\frac{1}{2}As} = \frac{25 \cdot 0,1}{1000}$$

$$x = 0,094.$$

**Beispiel 3.** Mit wieviel Wasser sind 50 g 29,6%iger Salzsäure (spez. Gew. 1,15) zu verdünnen, damit die Lösung n/1 wird?

Die gesuchte Wassermenge sei  $x$  ccm.

$$50 \text{ g } 29,6\% \text{ige } HCl = \frac{50 \cdot 29,6}{100 \cdot 36,5} \text{ g-val } HCl.$$

$$50 \text{ g Säure nehmen ein Volumen von } \frac{50}{1,15} = 43,48 \text{ ccm ein.}$$

Nach Zusatz von  $x$  ccm Wasser wird das Volumen  $(43,48 + x)$  ccm. Diese Lösung ist n/1 und enthält folglich

$$\frac{43,48 + x}{1000} \cdot 1 \text{ g-val } HCl.$$

Da die Zahl der g-val  $HCl$  durch die Verdünnung nicht verändert wird, erhalten wir die Gleichung

$$\frac{50 \cdot 29,6}{100 \cdot 36,5} = \frac{43,48 + x}{1000}$$

$$x = 362.$$

**Beispiel 4.** Eine Lösung enthielt 1,15 g eines Gemisches von  $NaOH$  und  $KOH$  und erforderte zur Neutralisation 48,3 ccm n/2 Schwefelsäure. Wieviel von jedem Hydroxyd enthielt die Lösung?

Wir nehmen an, die Lösung enthielt  $x$  g  $NaOH$  und  $(1,15 - x)$  g  $KOH$ . In der Mischung sind also

$$\frac{x}{NaOH} \text{ g-val } NaOH \text{ und } \frac{1,15 - x}{KOH} \text{ g-val } KOH$$

enthalten. Die Summe der g-val Alkali ist gleich den g-val Schwefelsäure.

$$\frac{x}{NaOH} + \frac{1,15 - x}{KOH} = \frac{48,3 \cdot 0,5}{1000}$$

$$x = 0,51.$$

**Beispiel 5.** Zur Bestimmung des Stickstoffes in einer organischen Substanz wurden 0,196 g davon mit Schwefelsäure verbrannt, wobei der Stickstoff in Ammoniumsulfat überging. Durch Kochen mit Natronlauge wurde das Ammoniak freigemacht und in 25 ccm n/10 Salzsäure aufgefangen, wobei nur ein Teil der Säure neutralisiert wurde. Zur Rücktitration des Säureüberschusses wurden 12,3 ccm n/20 Barytwasser verbraucht. Wieviel % Stickstoff enthielt die organische Substanz?

Wir nehmen an, der N-Gehalt der Substanz sei  $x\%$ , und es seien  $y$  ccm der Salzsäure durch das Ammoniak neutralisiert worden.

Aus dem Äquivalentverhältnis  $N \longleftrightarrow NH_3 \longleftrightarrow HCl \longleftrightarrow H$  geht hervor, daß für Stickstoff bei dieser Reaktion  $E = N$  ist.

Man erhält folglich das Gleichungssystem

$$\underbrace{\frac{x \cdot 0,196}{100 \cdot N}}_{\substack{\text{g-val} \\ \text{Stickstoff}}} = \underbrace{\frac{y \cdot 0,1}{1000}}_{\substack{\text{g-val} \\ \text{neutralisierte Säure}}}$$

$$\underbrace{\frac{(25 - y) \cdot 0,1}{1000}}_{\substack{\text{g-val} \\ \text{überschüssige Säure}}} = \underbrace{\frac{12,3 \cdot 0,05}{1000}}_{\substack{\text{g-val} \\ \text{Bariumhydroxyd}}}$$

$$y = 18,85;$$

$$x = 13,5.$$

*Zur Beachtung!* Solche sog. Restmethoden werden in der Maßanalyse häufig angewandt.

**Beispiel 6.** 65 l schwefelwasserstoffhaltige Luft werden durch 120 ccm 0,1 n Jodlösung geleitet. Zur Rücktitration des Jodüberschusses sind 10,2 ccm n/5 Natriumthiosulfatlösung erforderlich. Wieviel Volumprozent Schwefelwasserstoff enthielt die Luft?

Wir nehmen an, daß die Luft  $x$  Volumprozent  $H_2S$  enthielt und daß  $y$  ccm Jodlösung verbraucht wurden. Die unverbrauchte Menge Jodlösung ist also  $(120 - y)$  ccm.

$$\begin{array}{rcc} \frac{x \cdot 65}{100 \cdot 11,2} & = & \frac{y \cdot 0,1}{1000} \\ \text{g-val} & & \text{g-val} \\ \text{Schwefelwasserstoff} & & \text{verbrauchtes Jod} \\ \\ \frac{(120 - y) \cdot 0,1}{1000} & = & \frac{10,2 \cdot 0,2}{1000} \\ \text{g-val} & & \text{g-val} \\ \text{Jodüberschuß} & & \text{Natriumthiosulfat} \end{array}$$

$$x = 0,172.$$

**Beispiel 7.** 0,33 g eines homogenen Gemischs von  $FeO$  und  $Fe_2O_3$  wurden abgewogen, unter Luftausschluß in Schwefelsäure gelöst und mit n/10 Kaliumpermanganatlösung titriert. Dabei wurden 20,3 ccm verbraucht. Eine andere Portion des Gemischs (0,37 g) wurde in Schwefelsäure gelöst, und das dreiwertige Eisen wurde zu zweiwertigem reduziert. Zur Titration wurden jetzt 42,6 ccm der gleichen Permanganatlösung verbraucht. Wieviel Prozent jedes Oxyds waren in der Mischung enthalten?

Angenommen, die Mischung enthielt  $x\%$   $FeO$  und  $y\%$   $Fe_2O_3$ , so erhält man aus dem Äquivalentverhältnis



als Äquivalentgewichte der Oxyde  $\frac{1}{2}Fe_2O_3$  und  $FeO$ . Folglich erhalten wir die nachstehenden Gleichungen:

$$\frac{0,33 \cdot x}{100 \cdot FeO} = \frac{20,3 \cdot 0,1}{1000}$$

$$\frac{0,37 \cdot x}{100 \cdot FeO} + \frac{0,37 \cdot y}{100 \cdot \frac{1}{2}Fe_2O_3} = \frac{42,6 \cdot 0,1}{1000},$$

woraus sich errechnet:  $x = 44,2\%$  und  $y = 42,8\%$ .

### Aufgaben

**247.** Wieviel g Bernsteinsäure,  $C_2H_4(COOH)_2$  (zweibasisch), sind zur Darstellung 1 l 0,1 n Lösung aufzulösen?

**248.** Welche Normalität hat eine Permanganatlösung, die in 25 ccm 0,01 g  $KMnO_4$  enthält?

**249.** Berechne die Normalität der folgenden Lösungen:

a) 16%iger Natronlauge mit dem spez. Gew. 1,18,

b) 17%iger Schwefelsäure mit dem spez. Gew. 1,12,

c) einer bei  $+10^{\circ}$  und 1 Atm. gesättigten  $CO_2$ -Lösung, die pro Volumteil 1,18 Volumina  $CO_2$  enthält.

**250.** Der Titer einer Schwefelsäurelösung ist 4,88 mg/ccm. Welche Normalität hat sie?

**251.** Wieviel g a)  $SO_2$ , b)  $H_2SO_3$ , c)  $Na_2SO_3$  entsprechen 1 ccm n/5 Jodlösung?

**252.** Wieviel ccm 36%iger Salzsäure (spez. Gew. 1,19) sind zur Darstellung von 2 l 0,1 n Salzsäure abzumessen?

**253.** Wieviel Wasser sind zu 100 g 65%iger Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zu setzen, damit eine n/2 Lösung entsteht?

**254.** Wieviel g 85%igen Natriumhydroxyds sind zur Darstellung von 3 l 1,5 n  $NaOH$  erforderlich?

**255.** Eine Jodlösung mit einer erwarteten Normalität von 0,1 n erwies sich als um 1% zu stark. Wieviel ccm n/100 Lösung sind zu 1 l der stärkeren Lösung zu setzen, damit die Lösung 0,1 n wird?

**256.** Wieviel ccm 10%iger Schwefelsäure (spez. Gew. 1,07) sind zur Darstellung von 2 n Schwefelsäure zu 2 l 1,95 n Schwefelsäure zu setzen?

**257.** 20 ccm einer Jodlösung werden durch 20,20 ccm 0,1 n Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Wieviel Wasser ist zu 980 ccm Jodlösung zu setzen, damit sie 0,1 n wird?

**258.** 1 ccm einer Natronlauge neutralisiert 0,045 g 10%ige Schwefelsäure. Wieviel 90%iges Natriumhydroxyd ist in 1,5 l dieser Natronlauge aufzulösen, damit man eine 0,1 n Lösung erhält?

**259.** Wieviel n/2 und 0,1 n Schwefelsäure sind zur Darstellung von 2 l n/5 Schwefelsäure zu mischen?

**260.** Zur Neutralisation von 20 ccm einer Natronlauge vom spez. Gew. 1,072 werden 34,8 ccm n/1 Salzsäure verbraucht. Wieviel %  $NaOH$  enthält die Lauge?

**261.** 112 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 werden auf 2 l verdünnt. 5 ccm der verdünnten Säure verbrauchen zur vollständigen Neutralisation 19,4 ccm n/2 Natronlauge. Wieviel %  $H_2SO_4$  enthält die unverdünnte Säure?

**262.** Wieviel ccm kaustischen Ammoniaks mit 28%  $NH_3$  (spez. Gew. 0,90) sind anzuwenden, wenn man nach geeigneter Verdünnung 2 l 0,1 n Ammoniak erhalten will?

**263.** 40,5 ccm einer Sodalösung werden mit einem Überschuß von Calciumchloridlösung versetzt. Die entstandene Fällung wird stark gegläht, der Rückstand wiegt 0,235 g. Berechne die Normalität der Sodalösung.

**264.** Zu 30 ccm verdünnter Schwefelsäure wird eine zur völligen Fällung genügende Menge Bariumchloridlösung gesetzt. Das Gewicht der Fällung ist 0,84 g. Berechne die Normalität der Säure.

**265.** 0,15 g wasserhaltiges Calciumchlorid werden in Wasser gelöst. Zur Ausfällung des Chlors im Calciumchlorid wurden 24,6 ccm 0,1 n Silbernitratlösung verbraucht. Wieviel % Wasser enthielt das Calciumchlorid?

**266.** 2 g 96 %ige Schwefelsäure wurden auf 150 ccm verdünnt. Wieviel ccm 0,1 n Natronlauge sind zur Neutralisation von 25 ccm der verdünnten Säure erforderlich?

**267.** 0,75 l gasförmigen Ammoniaks von 20° und 765 mm werden vollständig in Wasser absorbiert. Wieviel ccm n/1 Salzsäure sind zur Neutralisation der Ammoniaklösung erforderlich?

**268.** Welches Volumen Kohlendioxyd von 15° und 750 mm wird bei der Behandlung eines Überschusses an Marmor mit 60 ccm 4 n Salzsäure entwickelt? Wieviel wiegt die beim Einleiten des Gases in Barytwasser gebildete Fällung?

**269.** Wieviel ccm 4 n Schwefelsäure können theoretisch aus dem bei der Umsetzung von 30 l  $SO_2$  und 20 l  $O_2$  (beide von 50° und 780 mm) nach dem Kontaktverfahren erhaltenen Schwefeltrioxyd dargestellt werden?

**270.** 5,55 g rauchender Schwefelsäure wurden auf 250 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung erforderten zur vollständigen Neutralisation 26,0 ccm n/2 Natronlauge. Wieviel % („freies“) Schwefeltrioxyd enthielt die rauchende Schwefelsäure?

**271.** 22,5 ccm n/2 Schwefelsäure neutralisieren 20 ccm Natronlauge. Wieviel g  $Na_2O$  pro l enthält die Lauge?

**272.** 0,123 g unreiner Soda erfordern zur vollständigen Neutralisation 18,4 ccm Schwefelsäure. 10 ccm der gleichen Schwefelsäure neutralisieren 12,0 ccm 0,1 n Natronlauge. Wieviel %  $Na_2CO_3$  enthielt die Soda?

**273.** Aus 0,5 l calciumsulfathaltigem Brunnenwasser wird das gesamte Calcium mit Sodalösung gefällt. Die ausgewaschene Fällung wird dann in 30 ccm 0,1 n Salzsäure gelöst. Zur Titration der überschüssigen Salzsäure werden 9,8 ccm 0,1 n Natronlauge verbraucht. Wieviel Calciumsulfat ist in 1 l Brunnenwasser enthalten?

**274.** Zu 10 ccm einer Natronlauge setzt man 20 ccm n/1 Salzsäure. Die Lösung reagiert danach sauer. Zur Neutralisation werden 13 ccm n/2 Natronlauge verbraucht. Berechne den Titer der ersten Natronlauge in g/ccm.

**275.** Es sind zwei  $NaOH$ -Lösungen *a* und *b* gegeben; 23 ccm von *a* neutralisieren 0,1 g kristallisierter Oxalsäure; 11,5 ccm von *b* neutralisieren die gleiche Menge Säure. Wieviel Lösung *a* und Lösung *b* ist zur Herstellung von 1 l 0,1 n Natronlauge anzuwenden?

**276.** Wieviel ccm beträgt der Mehrverbrauch bei der Neutralisation von 1 g  $NaHSO_4$  mit normaler Natronlauge gegenüber dem Verbrauch bei der Neutralisation von 1 g  $KHSO_4$  mit normaler Kalilauge?

**277.** 0,5 g unreinen Salmiaks werden mit Schwefelsäure behandelt, und der gebildete Chlorwasserstoff wird in 100 ccm 0,1 n Natronlauge eingeleitet. Zur Neutralisation des Laugenüberschusses sind 7 ccm n/5 Salzsäure erforderlich. Wieviel %  $NH_4Cl$  enthält der Salmiak?

**278.** 0,1 g einer zweibasischen Säure erfordern zur Neutralisation 10,2 ccm Natronlauge. 15,3 ccm der gleichen Lauge neutralisieren 10 ccm n/5 Schwefelsäure. Berechne das Molekulargewicht der unbekanntten Säure.

**279.** 25 ccm 0,1 n Schwefelsäure erfordern zur vollständigen Neutralisation 24,8 ccm Natronlauge. 100 ccm Schwefelsäure werden abgemessen und mit 0,500 g Natriumcarbonat versetzt. Zur Neutralisation dieser Lösung sind 40,2 ccm Natronlauge erforderlich. Berechne das Äquivalentgewicht des Natriumcarbonats.

**280.** 4,5 g festes  $NaOH$  werden gelöst und die Lösung auf ein Volumen von 1 l gebracht. 20 ccm dieser Lösung verbrauchen bei der Titration auf neutrale Reaktion 20,75 ccm 0,1 n Salzsäure. Wieviel Wasser ist zur übrigen Lauge zu setzen, damit sie 0,1 n wird. ? Berechne den Gehalt an reinem  $NaOH$  in dem festen Hydroxyd.

**281.** 50 g einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure werden auf ein Volumen von 1 l aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Bariumchlorid gefällt und liefern 0,709 g Fällung. Zur vollständigen Neutralisation von 25 ccm des Säuregemisches werden 19,8 ccm 0,98 n Natronlauge verbraucht. Berechne den Prozentgehalt an  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  im ursprünglichen Gemisch.

**282.** 0,2 g unreines Natriumhydroxyd erfordern zur vollständigen Neutralisation 47,5 ccm 0,1 n Salzsäure. Zur Beseitigung des vorhandenen Natriumcarbonats werden 0,2 g Hydroxyd in Wasser gelöst und mit einer genügenden Menge Bariumchlorid versetzt. Die Lösung wird filtriert. Die Lauge im Filtrat erfordert zur Neutralisation 46 ccm 0,1 n Salzsäure. Wieviel %  $NaOH$  und  $Na_2CO_3$  enthielt das unreine Natriumhydroxyd?

**283.** Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Luft werden 20 l Luft durch 100 ccm 0,1 n Barytwasser geleitet; das Barytwasser wird dann filtriert und mit 10 ccm normaler Salzsäure sauer gemacht. Zur Rücktitration des Säureüberschusses sind 5,1 ccm 0,1 n Barytwasser erforderlich. Berechne den Kohlensäuregehalt der Luft in Volumprozent.

**284.** Zur Entfärbung von 20 ccm Kaliumpermanganatlösung wurden 20,3 ccm einer Oxalsäurelösung mit 0,65 g kristallisierter Oxalsäure im l verbraucht. Berechne die Normalität der Kaliumpermanganatlösung.

**285.** Zur Bestimmung des Eisengehaltes in Auermetall (einer Legierung von Cer und Eisen) wurden 0,178 g Legierung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Verbrauch war 6,13 ccm. 9,75 ccm der gleichen Permanganatlösung oxydieren 10 ccm einer 0,1 n Oxalsäurelösung. Berechne den Eisengehalt der Legierung in %.

**286a.** Eine bestimmte Menge kristallisierter Oxalsäure ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) erfordert 45 ccm einer Kaliumpermanganatlösung zur vollständigen Oxy-

dation. Wieviel Permanganatlösung ist zur Oxydation der gleichen Menge kristallwasserfreier Oxalsäure erforderlich?

**286b.** Der Calciumgehalt in Trinkwasser kann folgendermaßen bestimmt werden: das Metall wird als Oxalat,  $CaC_2O_4$ , gefällt. Dieses wird ausgewaschen und mit einem Überschuß von Schwefelsäure behandelt. Danach titriert man mit Permanganat. 200 ccm Leitungswasser verbrauchten bei einer solchen Analyse 12,0 ccm 0,1 n  $KMnO_4$ . Berechne den Kalkgehalt in g  $CaO$  pro l.

**287.** 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Verbrauch: 18,1 ccm. Die Permanganatlösung ist 0,1023 n und das spez. Gew. der Wasserstoffsuperoxydlösung ist 1,01. Wieviel %  $H_2O_2$  enthält sie?

**288.** 2 ccm wäßriger Lösung von schwefliger Säure entfärben 20 ccm 0,1 n Jodlösung. Welches Volumen  $SO_2$ -Gas ist in 1 l der schwefligen Säurelösung enthalten?

**289.** Ein Gemisch von  $Fe_2O_3$  und  $ZnO$  wiegt 0,092 g. Es wird in Schwefelsäure gelöst, das Ferrisalz wird zu Ferrosalz reduziert. Bei der Titration verbraucht die Lösung 18,00 ccm n/20 Permanganatlösung. Wieviel  $Fe_2O_3$  und  $ZnO$  enthielt das Gemisch?

**290.** 0,185 g Braunstein wurden mit konzentrierter Salzsäure behandelt, das freie Chlor wurde in eine Jodkaliumlösung eingeleitet. Das freigesetzte Jod wurde mit n/10 Natriumthiosulfat titriert. Verbrauch 40 ccm. Berechne den  $MnO_2$ -Gehalt des Braunsteins in %.

**291.** Eine Jodkaliumlösung wird mit 0,2 g mit Chlor verunreinigtem Brom behandelt. Zur Titration des ausgeschiedenen Jods werden 25,5 ccm n/10 Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Wieviel % Chlor enthielt das Brom?

**292a.** Bei der Analyse eines arsenhaltigen Minerals wird das Arsen in 25 g der Probe in Arsenik verwandelt. Zur Oxydation des Arseniks sind 42,5 ccm 0,1 n Jodlösung erforderlich. Berechne den Arsengehalt der Probe in %.

**292b.** In 10 g eines arsenhaltigen Materials wird das Arsen in dreiwertiger Form in Lösung gebracht und dann mit Kaliumbromat titriert. Der Kaliumbromatverbrauch ist 22,5 ccm einer Lösung mit einem Gehalt von 2,8 g  $KBrO_3$  pro l (das Bromat wird hierbei quantitativ zu Bromid reduziert). Berechne den Arsengehalt der Probe in %.

**293.** Als ein Maß des Gehaltes an ungesättigter Verbindungen in Fetten und Ölen benutzt man die sogenannte Jodzahl, womit man die von 100 g Substanz aufgenommene Jodmenge in g versteht. Bei der Bestimmung wird eine abgewogene Menge Substanz unter geeigneten Bedingungen mit überschüssiger Jodlösung versetzt; die unverbrauchte Jodmenge wird dann mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Nebenhergehend bestimmt man in einer Blindprobe mit derselben Menge Jodlösung dessen Titer. Stelle die Formel für die Berechnung der Jodzahl auf, wenn a g Substanz in der Hauptprobe v ccm n/10 Thiosulfatlösung verbrauchen. Verbrauch an Thiosulfatlösung in der Blindprobe  $v_0$  ccm.

**294.** 5 g Chlorkalk werden mit Wasser angerührt und auf 1 l verdünnt. 50 ccm dieser Lösung werden angesäuert und mit Jodkalium versetzt. Das freie Jod wird mit 0,1 n Natriumthiosulfat titriert, wobei 23 ccm verbraucht werden. Berechne den Gehalt des Chlorkalks an wirksamem („aktivem“) Chlor in %.

**295.** 0,125 g Kaliumbichromat werden mit Jodkalium und Salzsäure versetzt. Zur Titration des freien Jods werden 25 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Berechne die Normalität der Thiosulfatlösung.

**296.** 2 l ozonhaltige Luft werden durch Jodkaliumlösung geleitet. Zur Titration des freigemachten Jods werden 45 ccm 0,1 n Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Berechne den Ozongehalt der Luft in Volumprozent.

**297.** 25 ccm Kochsalzlösung werden mit 0,1 n Silbernitratlösung versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Dabei werden 21,2 ccm verbraucht. Wieviel g Chlornatrium sind in 1 l Kochsalzlösung enthalten?

**298.** 10 ccm Salzsäure werden mit Silbernitrat gefällt. Das Gewicht der Fällung beträgt 0,693 g. Zur vollständigen Neutralisation von 25 ccm einer Natriumcarbonatlösung werden 22,5 ccm der gleichen Salzsäure verbraucht. Wieviel g-atome Natrium enthält 1 l der Sodalösung?

**299.** Zur Bestimmung des Silbergehaltes in einer Silberprobe wurden 1,105 g abgewogen und in Salpetersäure gelöst. Zur vollständigen Ausfällung des Silbers waren 10,00 ccm 1 n + 0,8 ccm 0,1 n Kochsalzlösung erforderlich. Wieviel % Silber waren in der Probe enthalten?

**300a.** Zur Titration von 0,2 g eines Gemisches von *NaCl* und *KCl* wurde 28,75 ccm 0,1 n Silbernitratlösung verbraucht. Wieviel % der beiden Chloride enthielt das Gemisch?

**300b.** Eine wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff und Kochsalz wurde in folgender Weise analysiert: 1 g Lösung wurde mit Natronlauge auf neutrale Reaktion titriert. Verbrauch: 27,4 ccm 0,1 n Lauge. Die neutrale Lösung wurde dann mit 0,1 n Silbernitrat gefällt, wobei zur vollständigen Ausfällung des Chlors als Silberchlorid 36,5 ccm verbraucht wurden. Berechne die Gewichts-% Chlorwasserstoff und Kochsalz in der ursprünglichen Lösung.

**301.** 5 n Schwefelsäure hat das spez. Gew. 1,154. Wieviel konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 98 % an reiner Säure ist zu 1 l Wasser hinzuzufügen, damit 5 n Schwefelsäure entsteht?

**302.** Bei der Titration von 0,25 g Eisenerz mit Kaliumpermanganat (0,1 n Lösung) wurde versehentlich zuviel Permanganat verwendet. Es wurden deshalb 0,5 g Mohrsches Salz (vgl. S. 72) zur Lösung gegeben. Dann wurde weiter titriert. Insgesamt waren dann 33,3 ccm Permanganat verbraucht. Wieviel % Eisen enthielt das Eisenerz?

**303a.** Zu einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat gab man 10 ccm Schwefelsäure. Zur Titration des freigemachten Jods wurden 23 ccm 0,1 n Natriumthiosulfat verbraucht. Bestimme die Normalität der Schwefelsäurelösung.

**303b.** Aus 50 ccm acetonhaltigem Harn wurde das Aceton abdestilliert und durch alkalische Jodlösung in Jodoform verwandelt. Bei dieser Reaktion verbraucht ein Molekül Aceton,  $C_3H_6O$ , 6 Atome Jod. Man setzt 40 ccm 0,1 n Jodlösung zu; zur Rücktitration des Jodüberschusses in saurer Lösung mit Thiosulfat wurden 22,3 ccm 0,1 n Thiosulfat verbraucht. Wieviel g Aceton sind in 1,5 l Harn enthalten?

**304.** Der Gehalt eines Gasgemischs an Arsenwasserstoff wurde folgendermaßen bestimmt: 3 l des Gasgemischs ( $15^\circ$ , 765 mm) wurden durch ein erhitztes Glasrohr geleitet. Das abgeschiedene Arsen wurde in Arsenit umgewandelt und mit Jodlösung titriert. Verbrauch: 30 ccm 0,1 n Jodlösung. Berechne den Gehalt der Gasmischung an Arsenwasserstoff in Volumprozent.

**305.** Ein bestimmtes Chloroxyd wurde durch Erhitzung völlig in die Elemente gespalten. Das Gasgemisch wurde über konzentrierter Jodkaliumlösung in einem Meßrohr aufgefangen. Dabei wurde ein Gasrückstand von 418 ccm ( $16^\circ$ , 755 mm) erhalten. Zur Titration des aus der Lösung freigemachten Jods wurden 50 ccm  $n/5$  Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Bestimme die Formel des Chloroxyds.

---

## KAPITEL 10

### Osmotischer Druck ; Dampfdruckerniedrigung ; Gefrierpunktserniedrigung ; Siedepunktserhöhung. Elektrolytische Dissoziation

Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß der osmotische Druck einer verdünnten Lösung Gesetzen folgt, die den Gasgesetzen analog sind.

So ist der osmotische Druck  $p$

1. dem Volumen ( $v$ ) umgekehrt proportional und — da Volumen und Konzentration inverse Größen sind — der *Konzentration* (Mol/Liter) *direkt proportional*;

2. der *absoluten Temperatur*  $T$  *direkt proportional*.

Hieraus folgt, daß für eine verdünnte Lösung die Zustandsgleichung (8) und (9) S. 35 gilt,

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T = \frac{a}{M} \cdot RT,$$

wobei  $n$  die Anzahl Mole des gelösten Stoffes ( $a$  Gramm) bedeutet, die in  $v$  Liter Lösung enthalten sind. Die Übereinstimmung von Gasen und Lösungen geht so weit, daß die Konstante  $R$  in beiden Fällen den gleichen numerischen Wert hat<sup>1)</sup>. Wird der Druck in Atmosphären und das Volumen in Litern gemessen, so hat  $R$  den Wert 0,082 (vgl. Kap. 5, S. 34).

Obige Formel kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$(1) \quad p = \frac{n}{v} \cdot 0,082 \cdot T = m \cdot 0,082 \cdot T,$$

wobei  $m$  die molare Konzentration bedeutet (Mol/Liter).

<sup>1)</sup> Auf Grund dieser Übereinstimmung ist folgender Satz formuliert worden: Der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ist ebenso groß wie der Dampfdruck, den der Stoff ausüben würde, wenn er in gasförmigem Zustand das Volumen der Lösung einnähme.

*Bemerkung.* Die Gesetze des osmotischen Drucks gelten wie alle in diesem Kapitel behandelten Formeln streng nur für *verdünnte Lösungen*; konzentrierte Lösungen zeigen wie stark komprimierte Gase Abweichungen.

Eine zweite Bedingung für die Gültigkeit der Formel (1), auch in verdünnten Lösungen, ist, daß die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes sich bei Konzentration- oder Temperaturveränderungen nicht verändert (Dissoziation oder Assoziation dürfen nicht eintreten). Vgl. unten über die Elektrolyte.

Da der osmotische Druck von der molaren Konzentration abhängig ist, kann umgekehrt durch experimentelle Messung des osmotischen Druckes das Molekulargewicht eines Stoffes bestimmt werden (vgl. Aufgabe 309). Eine zuverlässige Messung des osmotischen Druckes ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verbunden, und man mißt deshalb meistens mit dem osmotischen Druck zusammenhängende Größen wie die *Dampfdruckerniedrigung*, die *Gefrierpunkterniedrigung* oder die *Siedepunktserhöhung*.

### Dampfdruckerniedrigung

Der Dampfdruck eines Lösungsmittels *sinkt* stets bei der Auflösung eines Stoffes, dessen Dampfdruck relativ zu dem des Lösungsmittels verschwindend klein ist. Dabei gilt die Formel

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{N} \quad (\text{Raoult'sches Gesetz}),$$

wobei

$p_0$  den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels,  
 $p$  „ „ „ der Lösung bei der gleichen Temperatur,  
 $n$  die Anzahl Mole des gelösten Stoffes und  
 $N$  „ „ „ „ Lösungsmittels  
 bedeuten.

### Siedepunktserhöhung

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist bekanntlich die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck der Flüssigkeit den Druck der über der Flüssigkeit befindlichen Gasphase erreicht. Da der Dampfdruck eines Lösungsmittels, wie oben ausgeführt, bei der Auflösung eines anderen Stoffes sinkt, so muß *der Siedepunkt einer Lösung höher als der des reinen Lösungsmittels liegen*. Es kann bewiesen werden, daß diese Erhöhung des Siedepunktes, die wir mit  $\Delta$  bezeichnen, dem osmotischen

Druck proportional ist. Der osmotische Druck ist aber wiederum der Anzahl Mole  $c$  des gelösten Stoffes proportional (siehe oben), und folglich gilt

$$(2) \quad \Delta = k \cdot c.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  ist eine für das betreffende Lösungsmittel charakteristische Konstante, deren Zahlenwert nur von den Einheiten abhängt, in welchen die Konzentration  $c$  ausgedrückt wird. Gewöhnlich wird nunmehr  $c$  als *die Anzahl der durch 1000 g des reinen Lösungsmittels gelösten Mole der Substanz* definiert (also nicht als die Anzahl Mole in der *Lösung*).

Setzen wir in obiger Gleichung  $c = 1$ , so wird  $\Delta = k$ .  $k$  wird die **molekulare Siedepunktserhöhung** genannt und bedeutet also die *Siedepunktserhöhung, die das betreffende Lösungsmittel aufweist, wenn in 1000 g davon 1 Mol eines anderen Stoffes aufgelöst ist.*

Werden  $a$  g eines Stoffes mit dem Molekulargewicht  $M$  in  $b$  g Lösungsmittel gelöst, so ist die Anzahl Mole auf 1000 g Lösungsmittel oder  $c$  in obiger Formel  $= \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M}$ , und für die Berechnung des Molekulargewichts erhält man die Formel

$$\Delta = k \cdot \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M}$$

oder

$$M = \frac{1000 \cdot a \cdot k^1}{b \cdot \Delta}$$

### Gefrierpunktserniedrigung

Der Abfall des Gefrierpunktes, die sog. Gefrierpunktserniedrigung, eines Lösungsmittels, in dem ein anderer Stoff aufgelöst wird, ist wie die Siedepunktserhöhung dem osmotischen Druck und also der Konzentration proportional, und es gilt dafür genau die oben für die Siedepunktserhöhung angegebene Formel.

$k$  bedeutet hier die **molekulare Gefrierpunktserniedrigung**, d. h. die Herabsetzung des Gefrierpunktes des betreffenden Lösungsmittels, wenn *1 Mol eines Stoffes in 1000 g reinen Lösungsmittels aufgelöst wird.*

<sup>1)</sup> Diese Formel soll nicht auswendig gelernt werden, sondern man geht zweckmäßigerweise von der Gleichung  $\Delta = k \cdot c$  aus und achtet darauf, daß  $c$  auf die Anzahl Mole des gelösten Stoffes in 1000 g Lösungsmittel umgerechnet wird.

$\Delta$  bedeutet die Gefrierpunktserniedrigung des gleichen Lösungsmittels, wenn in 1000 g Lösungsmittel  $c$  Mole eines Stoffes gelöst werden.

### Elektrolytische Dissoziation

Die bisher in diesem Kapitel behandelten Formeln gelten, wie bereits betont, nicht, wenn der gelöste Stoff einer Dissoziation unterliegt. Das wichtigste Beispiel hierfür sind die Elektrolyte. Diese weisen nämlich stets *höhere* Werte für den osmotischen Druck, die Siedepunkterhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung auf, als sie sich aus den obigen Formeln errechnen lassen.

Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie (ARRHENIUS 1887) wird diese *Erhöhung* dadurch erklärt, daß durch die Dissoziation in Ionen die Anzahl der frei beweglichen kleinsten Teilchen (Partikeln) zunimmt, wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß die elektrisch geladenen Ionen sich in osmotischer Hinsicht ebenso wie die neutralen Moleküle verhalten.

Die Größe der Dissoziation pflegt durch den *Dissoziationsgrad*  $\alpha$  angegeben zu werden, worunter der Bruchteil der gesamten gelösten Moleküle verstanden wird, der der Dissoziation unterliegt. Wir nehmen an, daß wir von  $n$  Molekülen eines Elektrolyten ausgehen und daß jedes Molekül bei der Dissoziation  $\nu$  (positive und negative) Ionen liefert<sup>1)</sup>. Ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , so werden  $n \cdot \alpha$  Moleküle der Dissoziation unterliegen und  $n \cdot \alpha \cdot \nu$  Ionen ergeben. Die Zahl der undissoziierten Moleküle wird  $n(1-\alpha)$ , und folglich ist die Gesamtanzahl Partikeln:

$$n\alpha\nu + n(1-\alpha) = n [1 + (\nu-1)\alpha].$$

Der Faktor  $[1 + (\nu-1)\alpha]$  ist mit dem Dissoziationsbinom bei der thermischen Dissoziation (Kap. 5) identisch.

Der osmotische Druck ist wie der Gasdruck der Anzahl der Partikeln proportional, und zur Berechnung des wirklichen osmotischen Druckes eines Elektrolyten hat man offenbar den nach Formel (1) berechneten Druck mit dem Dissoziationsbinom zu multiplizieren. Bezeichnen wir den wirklichen osmotischen Druck eines Elektrolyten beim Dissoziationsgrad  $\alpha$  mit  $p_\alpha$ , so erhalten wir die Formel

$$p_\alpha = m \cdot 0,082 \cdot T \cdot [1 + (\nu-1)\alpha].$$

<sup>1)</sup> Z. B. gibt  $\text{NaCl}$  2 Ionen ( $\nu=2$ );  $\text{BaCl}_2$  gibt 3 Ionen ( $\nu=3$ );  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  gibt 5 Ionen ( $\nu=5$ ).

Für die Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung gilt das Gleiche. Die nach Formel (2) berechnete Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung  $\Delta$  würde der Elektrolyt aufweisen, wenn keine Dissoziation stattfände. Bezeichnen wir die wirkliche Veränderung des Gefrierpunktes bzw. Siedepunktes beim Dissoziationsgrad  $\alpha$  mit  $\Delta\alpha$ , so ist

$$\Delta\alpha = \Delta[1 + (\nu - 1)\alpha].$$

Ist das Molekulargewicht des Elektrolyten bekannt, so ermöglicht diese Formel die Bestimmung des Dissoziationsgrades. Die wichtigste Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades, nämlich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, muß hier übergangen werden.

*Bemerkung.* Die hier entwickelten Gesichtspunkte bezüglich des Zusammenhanges von Dissoziation und osmotischem Druck gelten nicht für die „starken“ Elektrolyte („die Anomalie der starken Elektrolyte“). Als Ursache hierfür wird angenommen, daß in der Lösung eines starken Elektrolyten, in der die Anzahl der Ionen relativ groß ist und die Ionen sich folglich relativ nahe benachbart sind, die Kräfte, welche die elektrischen Ladungen der Ionen aufeinander ausüben, nicht vernachlässigt werden können. Die starken Elektrolyte sind nach neueren Anschauungen praktisch völlig dissoziiert.

Die nachstehend vorkommenden Aufgaben über starke Elektrolyte sind dessen ungeachtet nach den klassischen Gesetzen zu behandeln.

**Beispiel 1.** Berechne den osmotischen Druck einer Zuckerlösung, die in 50 ccm 2 g Rohrzucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$  enthält, für die Temperaturen 0 und 20°. Bei welcher Temperatur gefriert die Lösung, wenn ihr spez. Gew. 1,01 beträgt? Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist 1,86°.

Die molare Konzentration  $m$  wird nach den in Kap. 8 angegebenen Methoden berechnet:

$$m = \frac{2 \cdot 1000}{342 \cdot 50}.$$

Durch direktes Einsetzen in Formel (1) erhält man

$$p_0 = \frac{2 \cdot 1000}{342 \cdot 50} \cdot 0,082 \cdot 273 = 2,62 \text{ Atm.}$$

und

$$p_{20} = \frac{2 \cdot 1000}{342 \cdot 50} \cdot 0,082 \cdot 293 = 2,81 \text{ Atm.}$$

Zur Berechnung von  $\Delta$  muß die in 1000 g reinem Wasser gelöste Zuckermenge bekannt sein; 50 ccm =  $50 \cdot 1,01$  g = 50,5 g Lösung enthalten 2 g Zucker. 50 ccm Lösung enthalten also  $50,5 - 2 = 48,5$  g reines Wasser.

Auf 1000 g Wasser kommen also  $\frac{2 \cdot 1000}{48,5}$  g =  $\frac{2 \cdot 1000}{48,5 \cdot 342}$  Mol.

$$\Delta = 18,6 \cdot \frac{2 \cdot 100}{48,5 \cdot 342} = 0,224^\circ.$$

Die Lösung gefriert bei  $-0,22^\circ$ .

**Beispiel 2.** Welchen osmotischen Druck hat eine Lösung von 2 g Campher,  $C_{10}H_{16}O$ , in 125 g Benzol bei  $15^\circ$ , wenn das spez. Gew. der Lösung 0,885 ist?

Das Gewicht der Lösung ist  $125 + 2 = 127$  g und ihr Volumen  $\frac{127}{0,885}$  ccm.

Die molare Konzentration ist also  $m = \frac{2 \cdot 0,885 \cdot 1000}{127 \cdot C_{10}H_{16}O}$

$p = m \cdot 0,082 \cdot 288 = 2,17$  Atm.

### Aufgaben

**306.** Der osmotische Druck einer Zuckerlösung bei  $20^\circ$  beträgt 2 Atm. Wie groß ist der Druck bei  $15^\circ$ , wenn die Lösung auf ihr zehnfaches Volumen verdünnt wird?

**307.** Berechne den osmotischen Druck in folgenden Lösungen von Glucose,  $C_6H_{12}O_6$ :

a) 0,1 m Lösung bei  $22^\circ$ .

b) 1%ige Lösung bei  $10^\circ$ . Das spez. Gew. dieser Lösung sei zu 1 angenommen.

**308.** Der osmotische Druck einer Zuckerlösung mit 68,4 g Rohrzucker  $C_{12}H_{22}O_{11}$  im l ist bei  $21,8^\circ$  C 4,81 Atm. Berechne daraus den numerischen Wert der Konstante  $R$  in Literatmosphären.

**309.** Es wurde versucht, das Molekulargewicht des Hämoglobins durch Messung des osmotischen Druckes einer in einer Pergamentmembran eingeschlossenen Hämoglobinlösung zu bestimmen. Bei  $10^\circ$  war der osmotische Druck einer Lösung, die in 100 ccm 5,27 g Hämoglobin aus Pferdeblut enthielt, 58,75 mm Hg. Berechne das Molekulargewicht des Pferdehämoglobins.

**310.** Das Blutserum des Menschen gefriert bei  $-0,56^\circ$ . Berechne den osmotischen Druck des Blutes bei  $0^\circ$  und  $37^\circ$ . Es sei angenommen, daß 1 ccm Serum 1 g Wasser enthält. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers beträgt  $1,86^\circ$ .

**311.** Berechne auf Grund der Angaben der vorigen Aufgabe die Konzentration in Gewichts-% und die Molarität einer mit dem Blute isotonischen Rohrzuckerlösung (d. h. einer Lösung, die den gleichen osmotischen Druck besitzt). Es sei angenommen, daß das Volumen des Wassers bei der Auflösung des Zuckers unverändert bleibt.

**312.** Berechne die Konzentration in Gewichts-% und die Molarität einer mit Blutserum (vgl. Aufgabe 310) isotonischen Kochsalzlösung unter der Annahme,

- a) daß Kochsalz völlig dissoziiert ist,
- b) daß Kochsalz zu 92% dissoziiert ist. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist 1,86°.

**313.** Bei der Auflösung von 0,5 g Kochsalz in 100 g Wasser wurde eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,315° beobachtet und bei der Auflösung von 3 g Kochsalz in der gleichen Menge Wasser eine Erniedrigung von 1,82°. Berechne den Dissoziationsgrad in beiden Fällen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist 1,86°.

**314.** Wie groß ist der osmotische Druck in einer Lösung

- a) von 0,2 g Kaliumnitrat in 300 ccm Wasser bei 20°,
- b) von 0,3 g Natriumsulfat in 1 l Wasser bei 15°,
- c) von 1,5 g Bariumchlorid in 1,5 l Wasser bei 18°,
- d) von 1,2 g Kaliumaluminiumsulfat,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , in 2 l Wasser bei 20°,

wenn alle Salze als völlig dissoziiert betrachtet werden. Es sei angenommen, daß das Volumen bei der Auflösung der Salze unverändert bleibt.

**315.** Eine Zuckerlösung mit einem Gehalt von 0,186 Mol pro l ist mit einer 0,1 m Lösung von Kaliumchlorid isotonisch. Berechne den Dissoziationsgrad des Chlorids.

**316.** Eine 0,1 m Lösung von  $K_4Fe(CN)_6$  erwies sich als isotonisch mit einer Lösung von 6,8 g Glucose  $C_6H_{12}O_6$  in 100 ccm Wasser. Berechne hieraus den Dissoziationsgrad des Salzes.

**317.** Der Dampfdruck des Wassers bei 20° ist 17,39 mm Hg. Berechne den Dampfdruck für eine Lösung von 2,56 g Harnstoff,  $CO(NH_2)_2$ , in 100 ccm Wasser bei der gleichen Temperatur.

**318.** Der Dampfdruck von reinem Äther bei 10° ist 291,8 mm. Bei der Auflösung von 4,16 g Salicylsäure in 80,7 g Äther sinkt der Dampfdruck um 8,5 mm. Berechne das Molekulargewicht der Salicylsäure. Die Formel des Äthers ist  $C_2H_5OC_2H_5$ .

**319.** Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 0° 4,62 mm. Eine Lösung von 2,21 g Calciumchlorid in 100 g Wasser hat bei der gleichen Temperatur einen Dampfdruck von 4,58 mm. Berechne hieraus den Dissoziationsgrad des Chlorids.

**320.** Ein trockener Luftstrom wird zuerst durch eine Waschflasche geleitet, die eine Lösung von 7,74 g Anilin in 100 g Äther ( $C_4H_{10}O$ ) enthält, und dann durch eine zweite Flasche, die reinen Äther enthält. Beide Flüssigkeiten werden in gleicher Temperatur gehalten. Das Gewicht der

ersten nimmt um 1,4785 g, das Gewicht der zweiten um 0,0966 g ab. Berechne das Molekulargewicht für Anilin.

**321.** Eine Lösung von 0,562 g Schwefel in 43,5 g Schwefelkohlenstoff weist eine Siedepunktserhöhung von  $0,123^{\circ}$  auf. Wieviel Atome enthält das Molekül des Schwefels? Die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs ist  $2,4^{\circ}$ , das Atomgewicht des Schwefels wird als bekannt vorausgesetzt.

**322.** Wieviel Atome enthält das Phosphormolekül, wenn 0,835 g gelber Phosphor bei der Auflösung in 64,4 g Schwefelkohlenstoff dessen Siedepunkt um  $0,243^{\circ}$  erhöhen? Die molekulare Siedepunktserhöhung des Schwefelkohlenstoffs ist  $2,4^{\circ}$ .

**323.** In 14,74 g Eisessig werden 0,088 bzw. 0,280 bzw. 0,765 g phosphorige Säure ( $H_3PO_3$ ) gelöst, wobei eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0,266$  bzw.  $0,755$  bzw.  $1,630^{\circ}$  beobachtet wird. Berechne das Molekulargewicht bei diesen Konzentrationen und suche durch graphische Extrapolation den Grenzwert, dem das Molekulargewicht zustrebt, wenn die Konzentration sich 0 nähert. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs beträgt  $3,9^{\circ}$ .

**324.** Wieviel ccm Sauerstoffgas u. Nb. werden bei der Zersetzung von 100 g Wasserstoffperoxydlösung erhalten, wenn deren Gefrierpunkt bei  $-1^{\circ}$  liegt? Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^{\circ}$ .

**325.** Man hat gefunden, daß die Gefrierpunktsdepression des menschlichen Harns unter physiologischen Bedingungen zwischen  $0,087^{\circ}$  und  $2,71^{\circ}$  schwanken kann. Berechne die diesen Grenzwerten entsprechenden osmotischen Drucke bei  $15^{\circ}$ . Es sei in beiden Fällen angenommen, daß 1 ccm Harn 1 g Wasser enthält. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^{\circ}$ .

**326.** Niedrige Meerestiere bis hinauf zu den Knorpelfischen nehmen beim Aufenthalt in Meereswasser dessen osmotischen Druck an. Berechne den Druck in den Körperflüssigkeiten dieser Tiere bei  $0^{\circ}$ , wenn das Meerwasser bei  $-2^{\circ}$  gefriert. Es sei angenommen, daß 1 ccm Meerwasser 1 g Wasser enthält. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^{\circ}$ .

**327.** Wann kocht eine 2 n wäßrige Lösung von Schwefelsäure, wenn ihr Dissoziationsgrad 50% beträgt? Die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers beträgt  $0,52^{\circ}$ , und das spez. Gew. der Lösung ist 1,062.

**328.** Der Gefrierpunkt einer Lösung von 0,293 g Bariumchlorid  $BaCl_2$ ,  $2H_2O$  in 50 g Wasser ist  $-0,119^{\circ}$ . Berechne den Dissoziationsgrad des Salzes unter der Annahme, daß die Dissoziation in drei Ionen gleichzeitig erfolgt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^{\circ}$ .

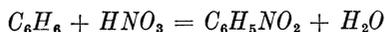
**329.** Eisessig mit einem geringen Wassergehalt gefriert bei  $+15,2^{\circ}$ . Berechne den Prozentgehalt an Wasser in diesem Eisessig, wenn der Gefrierpunkt reinen Eisessigs  $17,5^{\circ}$  ist und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $3,9^{\circ}$  beträgt.

**330.** Berechne den Gefrierpunkt des Harns unter der Annahme eines Gehaltes von 2% Harnstoff,  $CO(NH_2)_2$ , 1% Kochsalz (völlig dissoziiert) und 1% anderen Stoffen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^\circ$ .

**331.** Meerwasser enthält durchschnittlich 3,5% Salze, wovon 80% aus  $NaCl$ , 11% aus  $MgCl_2$ , 5% aus  $MgSO_4$  und 4% aus  $CaSO_4$  bestehen. Berechne den Gefrierpunkt des Meerwassers unter der Annahme völliger Dissoziation der Salze. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^\circ$ .

**332.** Eine m/l Lösung eines binären Elektrolyten in Wasser weist eine Gefrierpunktserniedrigung von  $3,15^\circ$  auf. Bestimme den Dissoziationsgrad des Elektrolyten und den osmotischen Druck bei  $16^\circ$ , wenn das spez. Gew. der Lösung 1,125 und das Molekulargewicht des Elektrolyten 65 beträgt. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist  $1,86^\circ$ .

**333.** 3,23 g 65%-ige Salpetersäure werden mit 100 g Benzol vermischt. Hierbei wird Nitrobenzol gemäß der Gleichung



gebildet. Die Reaktion kann als quantitativ betrachtet werden. Nach Verlauf der Reaktion wird die Lösung durch ein Trockenmittel entwässert. Bei welcher Temperatur gefriert die entwässerte Lösung. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ist  $5,1^\circ$ , der Gefrierpunkt des Benzols ist  $5,5^\circ$ .

## KAPITEL 11

### Elementaranalyse

Als Elementaranalyse wird gewöhnlich die *quantitative Bestimmung* der in einer *organischen Verbindung* enthaltenen *Elemente* bezeichnet. Die organischen Verbindungen enthalten außer Kohlenstoff gewöhnlich Wasserstoff und oft Sauerstoff sowie mitunter Stickstoff, Halogene, Schwefel, Phosphor und andere Elemente.

Zur Bestimmung von *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* wird eine abgewogene Menge der Substanz in einem mit einem Sauerstoff abgebenden Stoff wie Kupferoxyd beschickten, mit Sauerstoff durchströmten Glasrohr verbrannt. Kohlenstoff und Wasserstoff gehen dabei in Kohlendioxyd und Wasser über. Die Verbrennungsgase werden aus dem Verbrennungrohr zunächst in ein mit einem wasserbindenden Stoff ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) gefülltes Absorptionsgerät geleitet und danach in ein zweites, mit Kalilauge oder Natronasbest beschicktes Absorptionsgefäß, das das Kohlendioxyd aufnimmt. Aus der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate kann man den Gehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen (LIEBIG).

Die *Halogene* werden oft in einer besonderen Probe bestimmt. Die gewöhnlich angewandte Methode besteht in einer Oxydation der organischen Substanz mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen und Überführung der Halogene in die entsprechenden Silbersalze (CARIUS, KLASON).

Der *Stickstoff* wird gewöhnlich durch Bestimmung des Volumens des bei der Verbrennung einer gewogenen, mit Kupferoxyd vermischten Substanzprobe im Kohlensäurestrom gebildeten freien Stickstoffs bestimmt (DUMAS). In gewissen Substanzen kann der Stickstoff durch Verbrennung der Substanz mit rauchender Schwefelsäure in Ammoniumsulfat umgewandelt werden. Durch Übersättigung mit Alkalilauge wird das Ammoniak dann freigemacht und in eine abgemessene Menge Salzsäure übergetrieben (KJFLDAHL, vgl. Beispiel 5, S. 77).

*Schwefel* und *Phosphor* werden durch geeignete Oxydationsmittel in Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure überführt, die dann in gewohnter Weise durch Ausfällung (gravimetrisch) bestimmt werden.

Wenn eine Substanz *Sauerstoff* enthält, so wird dieser gewöhnlich nicht direkt bestimmt, sondern seine Menge ergibt sich aus der Differenz der angewandten Substanzmenge und der Summe der übrigen Bestandteile.

Die empirische Formel einer Substanz wird in der in Kapitel 3 angegebenen Weise berechnet. Zur Aufstellung der Molekularformel muß das Molekulargewicht der Substanz bekannt sein.

Das *Molekulargewicht* wird gewöhnlich auf *physikalischem* Wege nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

- a) aus den Gasgesetzen (vgl. Kap. 5),
- b) aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung (vgl. Kap. 10).

Auf *chemischem* Wege kann das Molekulargewicht für folgende Substanzklassen bestimmt werden:

- a) *Säuren*, wenn die *Basizität* bekannt ist,
  1. aus der *Zusammensetzung der Salze* (meist Alkali- oder Silbersalze),
  2. aus dem (durch Titration bestimmten) *Äquivalentgewicht*.
- b) organische *Basen* aus der *Zusammensetzung* gewisser *Salze*, wie Hydrochloriden oder Chloroplatinaten,
- c) manche anderen organischen Verbindungen durch Überführung in geeignete Derivate, meist Halogenderivate.

**Beispiel 1.** Bei der Verbrennung von 0,182 g einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Verbindung wurden 0,264 g  $CO_2$  und 0,126 g  $H_2O$  erhalten.

2,5 g Substanz ergaben, in 50 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0,496^\circ$ . Berechne die Molekularformel der Verbindung. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers beträgt  $1,85^\circ$ .

*Lösung I.* 0,182 g Substanz enthalten

$$0,264 \cdot \frac{C}{CO_2} = 0,072 \text{ g Kohlenstoff}$$

und

$$0,126 \cdot \frac{2H}{H_2O} = 0,014 \text{ g Wasserstoff.}$$

Der Sauerstoffgehalt der abgewogenen Substanzmenge ist also  $0,182 - (0,072 + 0,014) = 0,096$  g.

Wenn die empirische Formel der Substanz zu  $C_xH_yO_z$  angenommen wird, so erhalten wir (vgl. Kap. 3)

$$\begin{aligned} x : y : z &= \frac{0,072}{12} : \frac{0,014}{1} : \frac{0,096}{16} \\ &= 3 : 7 : 3. \end{aligned}$$

Die empirische Formel ist also  $C_3H_7O_3$ .

Die Molekularformel sei das  $n$ -fache der empirischen Formel

$$C_{3n}H_{7n}O_{3n} \text{ oder } n(C_3H_7O_3).$$

Das Molekulargewicht kann also  $n(36 + 7 + 48) = n \cdot 91$  sein.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung erhält man als Wert für das Molekulargewicht

$$\frac{1,85 \cdot 2,5 \cdot 1000}{50 \cdot 0,496} = 186$$

und damit die Gleichung

$$\begin{aligned} n \cdot 91 &= 186 \\ n &\sim 2. \end{aligned}$$

Die Molekularformel ist also  $C_6H_{14}O_6$ .

*Lösung II.* Hier wird zuerst aus den experimentellen Daten das Molekulargewicht berechnet.  $M = 186$  (vgl. Lösung I).

Die Molekularformel sei  $C_XH_YO_Z$ .

Aus dem Äquivalentverhältnis

$$\begin{array}{ccc} 0,182 \text{ g} & 0,264 \text{ g} & 0,126 \text{ g} \\ C_XH_YO_Z \longleftrightarrow X \cdot CO_2 \longleftrightarrow \frac{Y}{2} H_2O \\ 186 \text{ g} & & \end{array}$$

erhält man die Gleichungen

$$\frac{0,182}{186} = \frac{0,264}{X \cdot CO_2} \quad \text{und} \quad \frac{0,182}{186} = \frac{0,126 \cdot 2}{Y \cdot H_2O}$$

und hieraus durch Abrundung auf die nächsten ganzzahligen Ziffern

$$X = 6 \text{ und } Y = 14.$$

Danach wird  $Z$  aus folgender Gleichung errechnet:

$$M = X \cdot C + Y \cdot H + Z \cdot O$$

oder mit eingesetzten Zahlenwerten

$$\begin{aligned} 186 &= 6 \cdot 12 + 14 \cdot 1 + Z \cdot 16 \\ Z &= 6. \end{aligned}$$

*Bemerkung.* Da  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  bekannt sind, kann aus obenstehender Formel für  $M$  das *exakte* Molekulargewicht erhalten werden.

Wenn  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  hohe Werte besitzen und das aus den experimentellen Daten bestimmte Molekulargewicht beträchtlich vom wirklichen Wert abweicht, ist das Verfahren nach Lösung I vorzuziehen.

**Beispiel 2.** 0,14 g einer aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestehenden Substanz ergaben bei der Analyse 0,147 g  $CO_2$  und 0,388 g  $BaSO_4$ . 0,184 g Substanz gaben 52,3 ccm Stickstoff von 18° und 760 mm. Bestimme die Molekularformel der Verbindung, wenn 0,21 g in Gasform bei 16° und 755 mm ein Volumen von 59,6 ccm einnehmen.

Die Molekülformel sei  $C_X N_Y S_Z$  und das Molekulargewicht  $M$ .

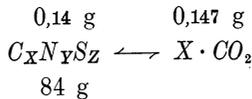
$M$  wird aus der Zustandsgleichung  $p \cdot v = \frac{a}{M} \cdot R \cdot T$  berechnet.

Nach obigen Angaben ist

$$a = 0,21 \text{ g}; p = \frac{755}{760} \text{ Atm.}; v = 0,0596 \text{ l}; T = 289.$$

$$M = \frac{0,21 \cdot 0,082 \cdot 760 \cdot 289}{273 \cdot 755 \cdot 0,0596} \sim 84.$$

Aus dem Äquivalentverhältnis



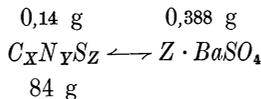
erhält man die Gleichung

$$\frac{0,14}{84} = \frac{0,147}{X \cdot CO_2}$$

und hieraus

$$X = 2.$$

Analog gibt das Äquivalentverhältnis



die Gleichung

$$\frac{0,14}{84} = \frac{0,388}{Z \cdot BaSO_4}.$$

$$Z = 1$$

Aus der Zustandsgleichung und dem Äquivalentverhältnis (Stickstoffvolumen u. Nb. =  $v_0$  l)

$$\begin{array}{rcl}
 0,184 \text{ g} & v_0 \cdot 1 & \\
 C_X N_Y S_Z \longleftrightarrow Y/2 N_2 & & \\
 84 \text{ g} & Y/2 \cdot 22,4 \text{ l} & 
 \end{array}$$

erhält man das Gleichungssystem

$$\begin{array}{l}
 \frac{v_0}{273} = \frac{0,0523}{291} \\
 \frac{0,184}{84} = \frac{v_0}{Y/2 \cdot 22,4}
 \end{array}$$

und hieraus

$$Y = 2.$$

Die Molekülformel der Verbindung ist  $C_2N_2S$ .

**Beispiel 3.** Eine einbasische Säure enthält 40% Kohlenstoff, 6,6% Wasserstoff und im übrigen Sauerstoff, das Silbersalz enthält 47,6% Silber. Stelle die Molekülformel der Säure auf.

Das Molekulargewicht sei  $M$ . Da die Säure einbasisch ist, ist das Molekulargewicht des Silbersalzes

$$M - H + Ag = M + 107.$$

$M$  läßt sich aus der folgenden Gleichung berechnen

$$\begin{array}{l}
 \frac{Ag \cdot 100}{M + 107} = 47,6 \\
 M = 120.
 \end{array}$$

Die Molekülformel sei  $C_X H_Y O_Z$ .

$$\frac{12X \cdot 100}{120} = 40; \quad X = 4.$$

$$\frac{Y \cdot 100}{120} = 6,6; \quad Y = 8.$$

$$\frac{16Z \cdot 100}{120} = 53,4; \quad Z = 4.$$

Die Molekülformel ist  $C_4H_8O_4$ .

**Beispiel 4.** Eine zweibasische Säure hat die empirische Formel  $CHO_2$ . Berechne die Molekülformel, wenn 10 ccm einer 1%igen Lösung der Säure durch 12,4 ccm 0,178 n Natronlauge neutralisiert werden.

Die Molekülformel sei  $n(CHO_2)$  und das Molekulargewicht  $M$ .

Da die Säure zweibasisch ist, ist ihr Äquivalentgewicht  $M/2$ . Nehmen wir als spez. Gew. für die 1%ige Lösung der Säure den Wert 1 an so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{10 \cdot 0,01}{M/2} = \frac{12,4 \cdot 0,178}{1000}; M = 90,6;$$

und für die Berechnung von  $n$

$$n(12 + 1 + 32) = 90,6; n = 2.$$

Die Molekülformel ist  $C_2H_2O_4$

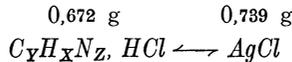
**Beispiel 5.** 0,162 g einer einsäurigen organischen Base, die die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält, gaben bei der Verbrennung 0,460 g  $CO_2$  und 0,109 g  $H_2O$ .

0,183 g der Substanz gaben bei 18° und 765 mm 23,4 ccm Stickstoff. 0,672 g des Chlorhydrats der Base gaben 0,739 g Silberchlorid. Berechne die Molekülformel der Substanz.

Die Molekülformel sei  $C_XH_YN_Z$  und das Molekulargewicht  $M$ .

Eine einsäurige stickstoffhaltige Base bindet 1 Mol  $HCl$  pro Mol Base. Das Chlorhydrat hat also die Formel  $C_XH_YN_Z \cdot HCl$ .

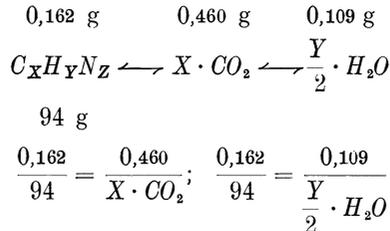
Aus dem Äquivalentverhältnis



erhält man die Gleichung

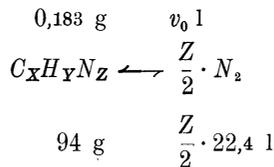
$$\frac{M + HCl}{0,672} = \frac{AgCl}{0,739}; M = 94.$$

Weiterhin erhält man aus dem Äquivalentverhältnis



$$X = 6; \quad Y = 7.$$

Aus dem Äquivalentverhältnis



erhält man in Analogie zur Berechnung in Beispiel 2

$$Z = 1.$$

Die Molekülformel ist  $C_6H_7N$  (Anilin).

## Aufgaben

**334.** Welche Molekülformel hat Methylacetat, wenn es 8,1% Wasserstoff, 48,7% Kohlenstoff und im übrigen Sauerstoff enthält? 0,1 g Substanz nehmen in Gasform u. Nb. ein Volumen von 30 ccm ein.

**335.** 0,158 g einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten organischen Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0,231 g Kohlendioxyd und 0,095 g Wasser. Die Gasdichte relativ zu Luft ist 2,04. Bestimme die Molekülformel.

**336.** Eine organische Substanz enthält 15,4% Kohlenstoff, 3,2% Wasserstoff und 81,4% Jod. 0,216 g Substanz verdrängen im Apparat von Victor Meyer 30,4 ccm Luft von 20° und 752 mm. Stelle die Molekülformel auf.

**337.** Ein Kohlenwasserstoff besteht zu 93,7% aus Kohlenstoff und im übrigen aus Wasserstoff. Welche Molekülformel hat der Kohlenwasserstoff, wenn 2 g desselben in 50 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,28° bewirken? Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs ist 3,9°.

**338.** Die empirische Formel einer organischen Verbindung ist  $CH_2O$ . Berechne die Molekülformel, wenn der osmotische Druck einer Lösung, die in 100 ccm 0,81 g der Verbindung enthält, bei 18° 818 mm beträgt.

**339.** Eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,250 g gaben 0,603 g Kohlendioxyd und 0,339 g Wasser.

0,200 g gaben 33,4 ccm Stickstoff (20°, 750 mm).

Die Gasdichte der Substanz relativ zu Wasserstoff war 37. Stelle die Molekülformel auf.

**340.** Eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Brom zusammengesetzte Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,184 g gaben bei der Verbrennung 0,225 g  $CO_2$  und 0,041 g  $H_2O$ .

0,311 g gaben 0,361 g  $AgBr$ .

Welche empirische Formel hat die Substanz?

**341.** Eine aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaute Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,197 g gaben 0,293 g  $CO_2$  und 0,150 g  $H_2O$ .

Bei der Analyse nach Kjeldahl waren zur Neutralisation des aus 0,295 g Substanz gebildeten Ammoniaks 50 ccm 0,1 n Salzsäure erforderlich.

Berechne die Molekülformel der Substanz, wenn bekannt ist, daß sie pro Molekül 1 Atom Sauerstoff enthält.

**342.** Bei der Analyse einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor zusammengesetzten Substanz wurden folgende Ergebnisse erhalten:

0,254 g gaben 0,464 g  $CO_2$ , 0,143 g  $H_2O$  und 0,252 g  $AgCl$ .

0,175 g gaben 28,7 ccm Stickstoff von 15° und 760 mm.

0,56 g Substanz, in 60 g Schwefelkohlenstoff gelöst, erhöhten den Siedepunkt um  $0,153^{\circ}$ .

Berechne die Molekülformel der Substanz. Die molekulare Siedepunkterhöhung des Schwefelkohlenstoffs ist  $2,37^{\circ}$ .

**343.** Eine einbasische organische Säure ist aus  $26,1\%$  Kohlenstoff,  $4,34\%$  Wasserstoff und im übrigen Sauerstoff aufgebaut. Das Molekulargewicht des Silbersalzes ist 153. Welche Molekülformel hat die Säure?

**344.** Eine zweibasische organische Säure besteht zu  $40,7\%$  aus Kohlenstoff,  $5,1\%$  aus Wasserstoff und weiterhin aus Sauerstoff. Das (kristallwasserfreie) saure Natriumsalz enthält  $16,4\%$  Natrium. Stelle die Molekülformel der Säure auf.

**345.** Bei der Analyse einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel aufgebauten organischen Säure wurden folgende Daten erhalten:

0,253 g gaben bei der Verbrennung 0,280 g Kohlendioxyd und 0,0574 g Wasser.

0,206 g gaben 0,404 g Bariumsulfat (der Schwefel wurde zuerst zu Schwefelsäure verbrannt und diese wurde als Bariumsulfat gefällt).

0,4 g in 25 g Eisessig gelöst, bewirken eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0,264^{\circ}$ .

0,5 g verbrauchen bei der Titration auf neutrale Reaktion 42 ccm  $0,1\text{ n}$  Natronlauge.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs ist  $3,9^{\circ}$ . Berechne die Molekülformel und die Basizität der Säure.

**346.** Ein tertiäres Natriumsalz einer dreibasischen organischen Säure, welches aus Natrium, Kohlenstoff, Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt ist, gibt bei der Analyse folgende Werte:

0,2830 g gaben 2,2605 g  $NaCl$ .

0,4994 g „ 0,1144 g  $CO_2$ .

0,4400 g „ 0,2550 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Berechne die Molekülformel des Salzes.

**347.** 0,250 g sekundäres kristallwasserhaltiges Natriumsalz einer zweibasischen Säure enthalten außer Natrium Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  entweicht das Kristallwasser, wobei eine Gewichtsabnahme von  $0,0234\text{ g}$  erfolgt.

Das wasserfreie Salz enthält  $26,4\%$   $Na$ ,  $34,5\%$   $C$ ,  $2,3\%$   $H$  und im übrigen  $O$ .

Berechne die Formel des kristallwasserhaltigen Salzes.

**348.** Der Blutfarbstoff Hämoglobin enthält  $0,336\%$  Eisen. Berechne sein Molekulargewicht unter der Voraussetzung, daß das Molekül nur ein Atom Eisen enthält.

**349.** Ein Kohlenwasserstoff enthält  $92,3\%$  Kohlenstoff und  $7,7\%$  Wasserstoff. Bei der Bromierung wird ein Monosubstitutionsprodukt mit  $51\%$  Brom gebildet. Berechne die Molekülformel des Kohlenwasserstoffs.

**350.** Eine einsäurige, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzte Base gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,150 g gaben 0,432 g  $CO_2$  und 0,113 g  $H_2O$ .

0,200 g „ 21,8 ccm Stickstoff ( $15^\circ$ , 760 mm).

0,400 g des Chloroplatinats der Base gaben bei der Verbrennung 0,125 g Platin.

Berechne die Molekülformel der Base. (Ist die Formel der Base  $X$ , so ist die Formel des Chloroplatinats  $2X, H_2PtCl_6$ .)

**351.** Bei der Verbrennung des neutralen Sulfates eines einwertigen, aus Metall, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden organischen Radikals wurden als Verbrennungsprodukte 0,352 g Kohlendioxyd, 0,216 g Wasser und 1,008 g neutrales Sulfat eines einwertigen Metalls erhalten. Dieses Sulfat wurde in Wasser gelöst und mit einer zur vollständigen Fällung ausreichenden Menge Bariumchlorid versetzt. Das Gewicht der Bariumsulfatfällung betrug 0,467 g. Bestimme die empirische Formel der Verbindung und das Atomgewicht des Metalls.

## KAPITEL 12

### Indirekte Analyse

Liegt ein *Gemisch* von zwei oder mehr chemischen Verbindungen, die schwer für sich isoliert und quantitativ bestimmt werden können, zur Analyse vor, so läßt sich in manchen Fällen ein Verfahren anwenden, das als indirekte Analyse bezeichnet wird. Im Prinzip besteht das Verfahren darin, daß die Mischung geeigneten chemischen Operationen unterworfen wird, so daß die in der Mischung ursprünglich enthaltenen Verbindungen in neue Verbindungen umgewandelt werden, deren Gesamtmenge gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wird.

**Beispiel 1.** 0,6785 g eines Gemischs von Kaliumchlorid und Kaliumbromid werden mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach dem Erhitzen erhält man 0,6822 g Kaliumsulfat. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

Die Mischung bestehe aus  $x$  g Kaliumchlorid und  $y$  g Kaliumbromid. Bei der Umwandlung von  $x$  g Kaliumchlorid in Kaliumsulfat erhält man

$$\frac{x \cdot K_2SO_4}{2 \cdot KCl} \text{ g Kaliumsulfat.}$$

Analog werden aus  $y$  g Kaliumbromid

$$\frac{y \cdot K_2SO_4}{2 \cdot KBr} \text{ g Kaliumsulfat erhalten.}$$

Hieraus erhält man die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} x + y &= 0,6785 \\ \frac{x \cdot K_2SO_4}{2 \cdot KCl} + \frac{y \cdot K_2SO_4}{2 \cdot KBr} &= 0,6822. \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem wird in gewöhnlicher Weise aufgelöst, und man erhält  $x = 0,4252$  und  $y = 0,2533$ , was 62,67 %  $KCl$  und 37,33 %  $KBr$  entspricht.

**Beispiel 2.** 1,250 g eines Gemischs von Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid werden in Wasser gelöst und mit Silbernitrat

gefällt. Dabei erhält man eine aus den drei Silberhalogeniden bestehende Fällung, die in einem Glasrohr unter Überleiten von Wasserstoff erhitzt und zu metallischem Silber reduziert wird. Dabei sinkt das Gewicht der Fällung von 2,190 auf 1,474 g. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

Das Gemisch bestehe aus  $x$  g Chlorid,  $y$  g Bromid und  $z$  g Jodid.  $x$  g Kaliumchlorid geben

$$\frac{AgCl \cdot x}{KCl} \text{ g Silberchlorid,}$$

die wiederum bei der Reduktion

$$\frac{Ag \cdot x}{KCl} \text{ g Silber liefern.}$$

Für das Bromid und das Jodid können analoge Beziehungen aufgestellt werden.

Durch Auflösung des Gleichungssystems

$$x + y + z = 1,25$$

$$\frac{AgCl}{KCl} \cdot x + \frac{AgBr}{KBr} y + \frac{AgJ}{KJ} z = 2,19$$

$$\frac{Ag}{KCl} x + \frac{Ag}{KBr} y + \frac{Ag}{KJ} z = 1,474$$

erhält man

$$x = 0,75; \quad y = 0,25; \quad z = 0,25.$$

## Aufgaben

**352.** 0,8 g eines Gemischs von Natriumchlorid und Kaliumbromid werden in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, wobei 1,51 g Silberhalogenid erhalten werden. Berechne die Zusammensetzung der Mischung.

**353.** Das Mineral Dolomit besteht aus einem Gemisch von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Zur Bestimmung der Zusammensetzung werden 0,369 g bis zu konstantem Gewicht geglüht; der Rückstand wiegt 0,193 g. Berechne die Formel des Minerals.

**354.** Bei der Erhitzung von 0,5 g eines Gemischs von Silberchlorid und Silberbromid im Wasserstoffstrom nimmt das Gewicht um 0,177 g ab. Berechne die prozentische Zusammensetzung des Gemischs.

**355.** Das Mineral Schönit ist ein Gemisch von Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Wasser. Beim Glühen nimmt das Gewicht einer Probe von 0,805 g um 0,216 g ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Bariumchlorid gefällt, wobei 0,934 g Bariumsulfat erhalten werden. Berechne aus diesen Angaben die einfachste Formel des Minerals.

**356.** 0,74 g einer Mischung von Kaliumchlorid und Kaliumbromid werden in Wasser gelöst und auf ein Volumen von 100 ccm gebracht. 25 ccm Lösung verbrauchen bei der Titration 21,9 ccm 0,1 n Silbernitratlösung. Berechne die prozentische Zusammensetzung der Mischung.

**357.** Wenn zur Analyse eine wasserlösliche Probe vorliegt, die Chloride und Bromide im Gemisch mit anderen Salzen enthält, kann der Chlor- und Bromgehalt in folgender Weise bestimmt werden: die Probe wird in Wasser gelöst, die Lösung wird mit einem gemessenen Volumen Silbernitrat (Überschuß) versetzt, die Silberhalogenidfällung wird abfiltriert und gewogen (Totalgewicht = a). Im Filtrat wird durch Titration (Volhards Methode ist zu empfehlen) der Silberüberschuß bestimmt: man findet, daß zur Ausfällung der Halogene  $v$  l n-normales  $AgNO_3$  verbraucht wurden. Stelle die Formeln für die Berechnung der Chlor- und Brommenge in der Probe auf.

## KAPITEL 13

### Gasanalyse

Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung eines Gasgemischs spielt bei vielen Industrien eine große Rolle, z. B. bei der Fabrikation von Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas und bei der Untersuchung der Röstgase von vielen Industrieanlagen usw. Ferner kommt die Gasanalyse bei der Untersuchung von in Wasser gelösten Gasen, Mineralquellen, Blut und den in den Lungen und anderen Körperhöhlen enthaltenen Gasen in Anwendung.

In Bezug auf das Verfahren bei der Gasanalyse unterscheidet man Absorptionsmethoden und Verbrennungsmethoden.

1. Bei der *Absorptionsmethode* wird ein bekanntes Volumen der Gas Mischung mit einer Reihe von geeigneten Absorptionsmitteln<sup>1)</sup> behandelt und die dabei erfolgende Volumenverminderung gemessen. Die Absorption kann in den graduierten Röhren ausgeführt werden, in

<sup>1)</sup> In der folgenden Tabelle werden die wichtigsten durch Absorption bestimmbaren Gase sowie die dafür geeigneten Absorptionsmittel angeführt. Die Reihenfolge ist die, in welcher die Gase bei der Analyse absorbiert werden.

Absorbierbares Gas	Absorptionsmittel
Kohlendioxyd $CO_2$ . . . . .	Kalilauge (1:2), Barytwasser (bei kleineren Mengen $CO_2$ ).
Äthylen $C_2H_4$ ; Acetylen $C_2H_2$ . . .	Rauchende Schwefelsäure (20—25 % Anhydridgehalt); Bromwasser, ammoniakalische Kupferchlorürlösung $CuCl$ (bei Anwesenheit von $CO$ nicht anwendbar).
Benzol $C_6H_6$ und ungesättigte Kohlenwasserstoffe überhaupt . . . . .	Rauchende Schwefelsäure; Bromwasser.
Sauerstoff $O_2$ . . . . .	Alkalische Pyrogallollösung; Chromchlorür $CrCl_2$ ; Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ ; Phosphor.
Kohlenoxyd $CO$ . . . . .	Ammoniakalische $CuCl$ -Lösung.
Wasserstoff $H_2$ . . . . .	Kolloidale Palladiumlösung.

denen das Gasvolumen gemessen wird, oder — häufiger — in besonderen außerhalb des Meßgefäßes angebrachten Absorptionsgefäßen, in die das Gas getrieben wird<sup>1)</sup>.

2. Nach dem Entfernen der absorbierbaren Bestandteile verbleibt ein gewöhnlich aus Methan ( $CH_4$ ), Wasserstoff und Stickstoff bestehender Gasrest. Die beiden ersten Gase werden durch Verbrennung bestimmt, der Stickstoff wird niemals direkt bestimmt, sondern der Gehalt an Stickstoff ergibt sich als Differenz der Summe der übrigen Bestandteile von 100.

Bei der *Verbrennungsanalyse* wird ein abgemessenes Volumen des Gasgemischs mit einem Überschuß an Sauerstoff oder Luft gemischt und in einem besonderen Apparat — durch Einwirkung elektrischer Entladungen oder Erwärmung mit oder ohne Katalysator (*Pt*) — verbrannt. Nach dem Abkühlen auf die Ausgangstemperatur wird die bei der Verbrennung erfolgte Volumveränderung (Kontraktion) gemessen, weiterhin wird das gebildete Kohlendioxyd und in manchen Fällen das nach der Verbrennung übrige Sauerstoffvolumen (durch Absorption) bestimmt.

Die Verbrennung kann auch durch Überleiten des Gases über ein Oxydationsmittel, wie erhitztes Kupferoxyd, ausgeführt werden.

Zur Berechnung sind natürlich *alle Gasvolumina auf gleichen Druck und gleiche Temperatur zu reduzieren*, ebenso muß für Feuchtigkeitsgehalt eventuell korrigiert werden. Die heute verwendeten Apparate für die Gasanalyse sind jedoch so konstruiert, daß Druck und Temperatur im Meßgefäß während der Analyse konstant gehalten werden können. Bei allen Angaben in diesem Kapitel wird deshalb vorausgesetzt, daß die angegebenen Volumina bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleichem Feuchtigkeitsgehalt abgelesen sind.

**Beispiel 1.** 10 ccm eines Gemischs von Kohlenoxyd, Methan und Äthan werden mit einem Überschuß an Sauerstoff gemischt und der Verbrennung unterworfen. Dabei nimmt das Volumen (nach dem Ab-

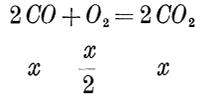
---

<sup>1)</sup> Kommt ein absorbierbares Gas nur in geringer Menge, 0,1% und weniger, im Gemisch vor, so muß eine größere Menge des Gasgemischs durch das Absorptionsmittel geleitet werden, wenn genaue Werte erhalten werden sollten. Man bestimmt entweder die Volumverminderung oder besser die im Absorptionsmittel festgehaltene Gasmenge (z. B. durch Wägung des Absorptionsgefäßes oder Analyse — z. B. Titration — der Absorptionsflüssigkeit, vgl. Beispiel 6, S. 78 und Aufgabe 283).

kühlen auf die Ausgangstemperatur) um 12 ccm ab. Bei der Behandlung mit Kalilauge nimmt das Volumen um weitere 12 ccm ab. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

Die Zusammensetzung sei  $x$  ccm  $CO$ ,  $y$  ccm  $CH_4$  und  $z$  ccm  $C_2H_6$ . Wir erhalten dann unmittelbar die untenstehende Gleichung (1).

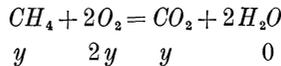
Die Verbrennung von  $CO$  erfolgt nach der Formel



Hieraus geht hervor, daß  $x$  ccm  $CO$   $x/2$  ccm  $O_2$  verbrauchen und  $x$  ccm  $CO_2$  ergeben. Die Kontraktion bei der Verbrennung des  $CO$  beträgt also

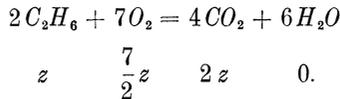
$$\frac{3x}{2} - x = \frac{x}{2} \text{ ccm.}$$

Aus der Formel für die Verbrennung des Methans



ist abzuleiten, daß  $y$  ccm  $CH_4$  und  $2y$  ccm  $O_2$  verschwinden und durch  $y$  ccm  $CO_2$  ersetzt werden (das Wasser wird bei der Abkühlung kondensiert und wird hier und bei den folgenden Aufgaben bei der Berechnung nicht berücksichtigt). Es entspricht dies einer Kontraktion von  $3y - y = 2y$  ccm.

Äthan wird nach der Formel



verbrannt.  $z$  ccm Äthan werden also mit  $\frac{7}{2}z$  ccm  $O_2$  umgesetzt und liefern

$2z$  ccm  $CO_2$ . Folglich beträgt die Volumkontraktion  $z + \frac{7}{2}z - 2z = \frac{5}{2}z$  ccm.

Die totale Kontraktion ist  $\frac{x}{2} + 2y + \frac{5}{2}z$  (Gleichung (2)). Die Volumabnahme bei der Behandlung mit Kalilauge entspricht der Menge des gebildeten Kohlendioxyds  $= x + y + 2z$  (Gleichung (3)).

$$(1) \quad x + y + z = 10$$

$$(2) \quad \frac{x}{2} + 2y + \frac{5}{2}z = 12$$

$$(3) \quad x + y + 2z = 12.$$

Bei der Auflösung dieses Gleichungssystems erhalten wir

$$x = 6; \quad y = 2; \quad z = 2.$$

**Beispiel 2.** Berechne die Zusammensetzung eines bestimmten, aus Methan, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Leucht-gases aus den folgenden Daten:

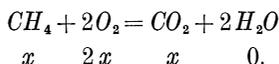
Ausgangsvolumen bei der Analyse 100 ccm.

Kontraktion durch Behandlung mit $KOH$	. . . . .	3,2 ccm.
„ „ „ „ Bromwasser	. . . . .	10,7 „
„ „ „ „ alkal. Pyrogalllösung		2,7 „
„ „ „ „ Kupferchlorür	. . . . .	27,4 „

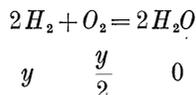
16 ccm Rückstand werden mit 64 ccm Luft gemischt und das Gemisch zur Explosion gebracht. Nach der Abkühlung ist die Kontraktion 21,4 ccm. Durch Behandlung mit Kalilauge erfolgt eine weitere Kontraktion von 4,9 ccm.

Aus den Angaben über die Kontraktion erhält man direkt: 3,2%  $CO_2$ , 10,7% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 2,7%  $O_2$ , 27,4%  $CO$ , zusammen 44%.

In 16 ccm der verbleibenden 56 ccm seien  $x$  ccm  $CH_4$  und  $y$  ccm  $H_2$  enthalten.



Kontraktion =  $2x$ .



Kontraktion =  $\frac{3}{2}y$ .

Die totale Kontraktion ist somit  $2x + \frac{3}{2}y = 21,4$ .

Volumen gebild.  $CO_2$  = Volumen  $CH_4$ .

Folglich  $x = 4,9$ . Durch Einsetzen in obige Gleichung erhält man  $y = 7,73$ .

Auf das nach der Absorption verbliebene Gesamtvolumen (56 ccm) umgerechnet, entspricht dies

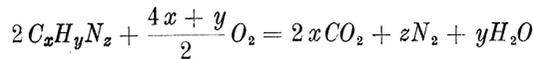
$$\begin{aligned} 4,9 \cdot 56/16 &= 17,2\% CH_4 \text{ und} \\ 7,73 \cdot 56/16 &= 27,1\% H_2. \\ \% N_2 &= 100 - (44 + 17,2 + 27,1) = 11,7. \end{aligned}$$

**Beispiel 3.** Eine gasförmige, aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Verbindung wird mit Sauerstoff

in genügendem Überschuß gemischt und verbrannt, wobei  $CO_2$ ,  $N_2$  und  $H_2O$  gebildet werden.

Geht man von 10 ccm der Verbindung aus, so beträgt die Kontraktion nach dem Abkühlen 17,5 ccm. Bei der Behandlung mit Kalilauge nimmt das Volumen um 10 ccm ab, und nach dem Waschen mit alkalischer Pyrogalllösung verbleibt ein Gasrest von 5 ccm. Berechne die Formel der Verbindung.

Die gesuchte Formel sei  $C_xH_yN_z$ . Die Reaktionsformel für die Verbrennung ist



$$10 \quad \frac{4x + y}{4} \cdot 10 \quad 10x \quad 5z \quad 0.$$

Der Gasrest von 5 ccm besteht aus Stickstoff, folglich

$$5z = 5; \quad z = 1.$$

Das durch Lauge absorbierte Gas ist  $CO_2$ :

$$10x = 10; \quad x = 1.$$

$$\text{Kontraktion} = 10 + 4 \frac{x + y}{4} \cdot 10 - 10x - 5z = 17,5.$$

$$y = 5.$$

Die Formel der Verbindung ist also  $CH_5N$  (Methylamin).

### Aufgaben

**358.** Zu 100 ccm eines über Wasser aufgefangenen Gemischs von Sauerstoff und Stickstoff werden 100 ccm Wasserstoff geleitet und die Mischung zur Explosion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Ausgangstemperatur beträgt das Volumen des Gasrests 92 ccm. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

**359.** 100 ccm eines Gemischs von Sauerstoff, Stickoxydul und Stickstoff werden mit 150 ccm Wasserstoff gemischt. Nach Explosion und Abkühlen auf Ausgangstemperatur erhält man 90 ccm Gas. Hierzu werden 50 ccm Sauerstoff gesetzt. Diese Mischung ergibt nach Explosion und Abkühlung ein Gasvolumen von 95 ccm. Berechne die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemischs.

**360.** 100 ccm Sauerstoff werden zu 94 ccm eines Gemischs von Wasserstoff und Kohlenoxyd geleitet. Nach Explosion und Abkühlung hat das verbleibende Gas ein Volumen von 136 ccm. Berechne die prozentische Zusammensetzung des Gemischs.

**361.** Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Acetylen ( $C_2H_2$ ) wird mit 125 ccm Sauerstoff gemischt und verbrannt, das Volumen nach dem Abkühlen beträgt 130 ccm. Beim Waschen mit Kalilauge verbleiben 60 ccm. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs.

**362.** 62 ccm eines Gemischs von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff werden mit 125 ccm Sauerstoff vermischt und das Gemisch zur Explosion gebracht. Das Volumen nach der Abkühlung beträgt 76 ccm. Beim Waschen mit Kalilauge sinkt das Volumen auf 19 ccm. Welche prozentische Zusammensetzung hat das Gemisch?

**363.** 100 ccm eines Gemischs von Kohlenoxyd, Methan und Acetylen werden mit 400 ccm Sauerstoff gemischt. Nach Explosion und Abkühlung nimmt das verbleibende Gas ein Volumen von 375 ccm ein, das beim Waschen mit Kalilauge auf 224 ccm sinkt. Berechne die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemischs.

**364.** Zu 100 ccm eines gasförmigen Gemischs von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd werden 200 ccm Sauerstoff gegeben. Danach wird das Gemisch zur Explosion gebracht. Man erhält 245 ccm Gas. Berechne die Zusammensetzung des Gemischs und das Volumen des nach der Explosion verbleibenden Sauerstoffs.

**365.** Eine Mischung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff wurde folgendermaßen analysiert: 25 ccm Mischung wurden mit 22 ccm Wasserstoff versetzt und dies Gemisch zur Explosion gebracht. Nach der Abkühlung wurde das Volumen des übrigen Gases gemessen und zu 29,5 ccm gefunden. Sauerstoff wurde nun zugesetzt, bis ein Volumen von 44,5 ccm erreicht war. Bei der Verbrennung nahm das Volumen auf 34 ccm ab. Berechne die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemischs.

**366.** Berechne die Zusammensetzung eines aus  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  und  $C_3H_8$  bestehenden Gemischs aus folgenden Daten:

Zur Analyse verwendet . . . . .	25	ccm
Volumen des zugesetzten Sauerstoffs . . . . .	75	„
„ der abgekühlten Gase nach der Explosion . . . . .	49,5	„
„ nach dem Waschen mit Kalilauge . . . . .	17,5	„

**367.** Berechne die Zusammensetzung eines aus Methan, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Leuchtgas aus folgenden Daten:

Zur Analyse verwendet . . . . .	100	ccm
Volumen nach Behandlung mit Kalilauge . . . . .	99,5	„
„ „ „ „ Bromwasser . . . . .	95,5	„
„ „ „ „ alkalischer Pyrogalllösung . . . . .	95,0	„
„ „ „ „ Kupferchlorür . . . . .	89,0	„

$\frac{1}{4}$  des zurückbleibenden Gases wird mit einem Überschuß von Luft gemischt und zur Explosion gebracht, wobei das Volumen um 36,9 ccm abnimmt. Waschen mit Kalilauge läßt das Volumen um weitere 10,1 ccm abnehmen.

**368.** 1 l Wasserstoff mit geringem Gehalt an Methan und Stickstoff wird durch eine kolloidale Palladiumlösung geleitet, wobei ein Gasrückstand von 23,6 ccm erhalten wird. 20 ccm dieses Gases werden mit Luft auf ein Totalvolumen von 125 ccm gebracht und verbrannt. Nach der Verbrennung ist das Volumen 110,2 ccm. Berechne den Prozentgehalt an Methan und Stickstoff im Wasserstoff.

**369.** 15,6 ccm eines Stickoxyds werden mit einem Überschuß an Wasserstoff gemischt und zur Explosion gebracht. Nach der Abkühlung findet man eine Volumenabnahme von 46,7 ccm. Berechne die Formel des Oxyds.

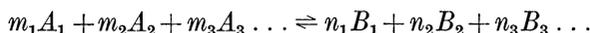
**370.** Berechne die Formel eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs aus folgenden Daten:

Zur Analyse verwendet . . . . .	12 ccm
Volumen von Kohlenwasserstoff + Sauerstoff . . . . .	72 „
„ nach der Explosion . . . . .	42 „
„ „ dem Waschen mit <i>KOH</i> . . . . .	18 „.

## KAPITEL 14

### Massenwirkungsgesetz; Dissoziationskonstante; Löslichkeitsprodukt

Wir nehmen an, daß wir eine *umkehrbare (reversible)* chemische Reaktion mit folgendem Reaktionsschema untersuchen,



bei der also  $m_1$  Moleküle des Stoffes  $A_1$  mit  $m_2$  Molekülen des Stoffes  $A_2$  usw. reagieren und dabei  $n_1$  Moleküle des Stoffes  $B_1$ ,  $n_2$  Moleküle des Stoffes  $B_2$  usw. bilden. Als Bezeichnung für die Konzentration wird oft eine eckige Klammer um die Formel des betreffenden Stoffes gesetzt; so wird die Konzentration des Stoffes  $A_1$  mit  $[A_1]$  bezeichnet, die Konzentration des Stoffes  $B_1$  mit  $[B_1]$  usw.

Wenn im obigen Reaktionssystem das *Gleichgewicht* erreicht ist, so wird das Verhältnis der Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe durch das Gesetz von GULDBERG und WAAGE ausgedrückt:

$$\frac{[B_1]^{n_1} \cdot [B_2]^{n_2} \cdot [B_3]^{n_3} \dots}{[A_1]^{m_1} \cdot [A_2]^{m_2} \cdot [A_3]^{m_3} \dots} = K.$$

Wie die Formel zeigt, sind die Konzentrationen der Stoffe in der Gleichgewichtsgleichung *in die den Koeffizienten in der schematischen Reaktionsformel entsprechende Potenz* zu erheben. Zur Aufstellung der Gleichgewichtsgleichung einer Reaktion muß also die Reaktionsformel bekannt sein.

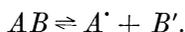
$K$  ist eine für die betreffende Reaktion charakteristische Konstante, die sog. *Gleichgewichtskonstante*, die jedoch von der Temperatur und vom Medium abhängig ist. Der Zahlenwert der Konstante hängt außerdem von den Einheiten ab, in denen die Konzentration angegeben wird. Fast durchweg wird die *molare Konzentration* (Mol/l) verwendet; bei gasförmigen Systemen wird jedoch die Konzentration oft durch

den der molaren Konz. proportionalen *Partialdruck* angegeben (vgl. u. a. die Aufgaben 375—378).

### Elektrolytische Dissoziation

Die elektrische Dissoziation ist eine typische Gleichgewichtsreaktion, auf welche das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. *Das Gleichgewicht der Ionen und der undissoziierten Moleküle stellt sich jedoch* — wie bei allen echten Ionenreaktionen — *momentan ein*, und man kann deshalb die Lage des Gleichgewichts nicht durch einen chemischen Eingriff in das System bestimmen, sondern ist gewöhnlich auf das Studium der in irgendwelcher Weise mit der Dissoziation zusammenhängenden physikalischen Eigenschaften angewiesen. Die klassische Methode ist hier die experimentelle Bestimmung des *Dissoziationsgrades* des Elektrolyten — gewöhnlich auf Grund des elektrischen Leitvermögens — und die Berechnung der Gleichgewichtskonstante daraus.

Liegt z. B. ein binärer (d. h. ein bei der Dissoziation zwei Ionen liefernder) Elektrolyt  $AB$  vor, der nach dem Schema



dissoziiert, so soll nach dem Massenwirkungsgesetz folgende Gleichung gelten

$$\frac{[A'] \cdot [B']}{[AB]} = K.$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  wird hier gewöhnlich *Dissoziationskonstante* oder *Affinitätskonstante* genannt.

Ist die Gesamtkonzentration (analytisch) des Elektrolyten  $C$  Mol/l und der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , so wird

$$\begin{aligned} [A'] &= [B'] = C \cdot \alpha \\ [AB] &= C(1 - \alpha). \end{aligned}$$

Einsetzen dieser Werte in die obige Gleichung gibt

$$\frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = K.$$

Wird, wie es oft geschieht, anstatt der molaren Konzentration das Volumen  $V$  in Litern angegeben, in welchem 1 Mol Elektrolyt enthalten ist, so wird, da  $C = \frac{1}{V}$  ist,

$$\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K.$$

Das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*, wie die beiden letzten Formeln genannt werden, hat sich für schwache Elektrolyte als streng gültig erwiesen. Dagegen gilt es nicht für starke Elektrolyte. Bezüglich der Ursache vgl. S. 89.

*Das Ionenprodukt des Wassers.*

Das Wasser selbst dissoziiert, wenn auch nur in geringem Ausmaß, nach der Formel



In allen verdünnten wäßrigen Lösungen ist das Wasser gleichzeitig Lösungsmittel, seine Konzentration ist also im Verhältnis zur Konzentration von  $H'$  und  $OH'$  sehr groß und die Änderung der Konzentration des undissoziierten Wassers durch eine Verschiebung des Gleichgewichts in der einen oder anderen Richtung gegenüber der Totalkonzentration verschwindend klein. Deshalb kann die Konzentration des undissoziierten Wassers als konstant angesehen werden. Die Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{[H'] \cdot [OH']}{[H_2O]} = K$$

kann deshalb zu

$$[H'] \cdot [OH'] = K_w$$

vereinfacht werden.

Diese Formel soll stets in jeder *verdünnten wäßrigen Lösung* gelten.  $K_w$  wird das Ionenprodukt des Wassers genannt. Die untenstehenden Zahlen zeigen, daß dessen Zahlenwert stark von der Temperatur abhängt.

Temp.	$K_w \cdot 10^{14}$
0°	0,1
18°	0,7
25°	1,3
100°	74

Außerdem ist es, wie alle elektrolytischen Dissoziationskonstanten, von der Menge und Art der in der Lösung anwesenden Elektrolyten abhängig (vgl. Bemerkungen S. 89).

Es hat sich gezeigt, daß die *Wasserstoffionenkonzentration* bei vielen chemischen Prozessen eine entscheidende Rolle spielt. Es war deshalb vorteilhaft, zur Angabe der Acidität einer Lösung eine einfache Bezeichnungswiese ohne Anwendung von Exponentialausdrücken einzuführen. Man gibt einfach den negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, den sog. Wasserstoffexponenten, an. Für diesen Ausdruck hat man das Symbol  $p_H$  eingeführt. Es gelten also folgende Definitionen:

$$p_H = -\log^{10} [H'] \quad \text{und} \quad [H'] = 10^{-p_H}.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration,  $[H']$ , in diesen Ausdrücken ist wie gewöhnlich in Grammionen pro Liter anzugeben.

*Das Löslichkeitsprodukt.*

Für einen Elektrolyten  $A_m B_n$ , der nach dem Schema



dissoziiert, hat die Gleichgewichtsgleichung die Form

$$\frac{[A']^m \cdot [B']^n}{[A_m B_n]} = K.$$

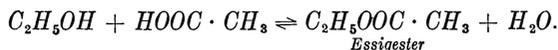
*Wenn der undissoziierte Elektrolyt  $A_m B_n$  in fester Form* (als Fällung oder Bodensatz) *mit der Lösung im Gleichgewicht steht*, so ist bei einer gegebenen Temperatur die Lösung an  $A_m B_n$  gesättigt und die *Konzentration dieser Substanz in der flüssigen Phase konstant*.  $[A_m B_n]$  in der letzter Gleichung kann deshalb in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden, und man erhält

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

$L$  wird Löslichkeitsprodukt genannt und ist eine für den betreffenden Elektrolyten charakteristische Zahl, die jedoch von der Temperatur, der Beschaffenheit der Fällung (Korngröße usw.) und dem Elektrolytgehalt abhängt.

### Aufgaben

**371.** Alkohol und Essigsäure reagieren miteinander nach der Formel



Geht man von 1 Mol Alkohol und 1 Mol Essigsäure aus, so wird das Gleichgewicht erreicht, wenn  $\frac{2}{3}$  Mol Ester und  $\frac{2}{3}$  Mol Wasser gebildet sind.

a) Berechne die Gleichgewichtskonstante. b) Welches Resultat erhält man, wenn man umgekehrt von 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser ausgeht?

**372a.** Berechne auf Grund der Angaben der vorigen Aufgabe, wieviel Ester beim Gleichgewicht vorhanden ist, wenn man

a) von 3 Mol Alkohol und 1 Mol Säure,

b) von 1 Mol Ester, 10 Mol Wasser und 1 Mol Alkohol

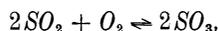
ausgeht.

**372b.** Berechne auf Grund der Angaben in Aufgabe 371, wieviel g Alkohol, Essigsäure, Ester und Wasser beim Gleichgewicht vorhanden sind, wenn man von 10 g Alkohol und 15 g Essigsäure ausgeht.

**373.** BODENSTEIN fand, daß beim Erhitzen von 2,94 Mol Jod ( $J_2$ ) und 8,10 Mol Wasserstoffgas auf 448° Gleichgewicht eintritt, wenn 5,64 Mol Jodwasserstoff gebildet sind. Berechne die Gleichgewichtskonstante.

**374.** Berechne unter Anwendung der in der vorigen Aufgabe berechneten Konstante den Anteil, der beim Erhitzen von Jodwasserstoff auf 448° in Jod und Wasserstoff zerfällt.

**375.** Ein Gemisch von 10 Volum-% Schwefeldioxyd und 90 Volum-% Sauerstoff wird in einen mit Platin beschickten Kontaktofen geleitet, wobei bei der Temperatur von 575° 90% des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd übergeführt werden. Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

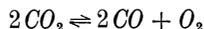


wenn die Konzentration durch die Partialdrucke ausgedrückt wird und der Druck 1 Atm. beträgt.

**376.** Berechne auf Grund der Angaben in Aufgabe 152 die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid und Chlor bei 200°.

**377.** Berechne den Dissoziationsgrad des Phosphorpentachlorids, wenn die gleiche Substanzmenge wie bei der vorigen Aufgabe in einem geschlossenen Gefäß auf 200° erhitzt wird, das zu Beginn mit Chlorgas von 20° und 760 mm gefüllt ist und einen Inhalt von 1 l hat.

**378.** Bei 2000° und 1 Atm. Druck ist Kohlendioxyd zu 1,8% nach der Formel



dissoziiert. Berechne die Gleichgewichtskonstante.

**379.** Berechne die Dissoziation des Wasserdampfes, wenn die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Dissoziation des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff bei 3000° absol. Temp. und 1 Atm. Druck den Wert  $6,13 \cdot 10^{-6}$  besitzt.

**380.** Beim Erhitzen von Luft (wir nehmen an, daß sie aus  $\frac{1}{5}$  Volumen Sauerstoff und  $\frac{4}{5}$  Volumina Stickstoff besteht) auf 2675° absol. Temp. vereinigen sich Sauerstoff und Stickstoff teilweise zu Stickoxyd, so daß 2,2 Volum-% dieses Gases gebildet werden. Berechne die Gleichgewichtskonstante.

**381.** Ein Gemisch von gleichen Volumina Sauerstoff und Stickstoff wurde auf  $3000^{\circ}$  erhitzt, wobei sich Sauerstoff und Stickstoff zu 3% zu Stickoxyd umsetzten. Wieviel % Sauerstoff wären bei der gleichen Temperatur in Stickoxyd verwandelt worden, wenn das Volumverhältnis von Stickstoff und Sauerstoff das gleiche wie in Luft gewesen wäre, d. h.  $\frac{1}{5}$  Volumen Sauerstoff und  $\frac{4}{5}$  Volumina Stickstoff?

**382a.** Berechne die teils in Grammionen pro l, teils in g pro l ausgedrückte Konzentration an Wasserstoff- und Hydroxylionen in einer neutralen wäßrigen Lösung bei  $25^{\circ}$  und  $37^{\circ}$ . Das Ionenprodukt des Wassers bei diesen Temperaturen ist  $10^{-14}$  und  $2,6 \cdot 10^{-14}$ .

**382b.** Gib den Wasserstoffexponenten  $p_H$  für die beiden in 382a angegebenen Temperaturen an.

**383.** Berechne die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration in folgenden Lösungen

a) 0,193 n Ammoniak, das zu 1% dissoziiert ist.

b)  $\frac{n}{64}$  Baryt, der zu 92% dissoziiert ist.

Das Ionenprodukt des Wassers wird zu  $10^{-14}$  angenommen.

**384.** Welches Volumen zu 1,3% dissoziierten 0,1 n Ammoniaks enthält die gleiche Menge Hydroxylionen wie 1 l 0,1 n Natronlauge, wenn diese als vollständig dissoziiert betrachtet wird?

**385.** Berechne die Wasserstoffionenkonzentration und den  $p_H$ -Wert in a) 0,1 n und 1 n Essigsäure, wenn die Dissoziationskonstante  $1,8 \cdot 10^{-5}$  ist.

b) 0,1 n Ammoniak,  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Das Ionenprodukt des Wassers =  $10^{-14}$ .

**386.** Die Dissoziationskonstante von Milchsäure bei  $25^{\circ}$  ist  $1,4 \cdot 10^{-4}$  und die von Benzoesäure  $6 \cdot 10^{-5}$ . Bei welcher Benzoesäurekonzentration ist die Wasserstoffionenkonzentration die gleiche wie in 0,1 m Milchsäure?

**387.** Die Dissoziationskonstanten von Essigsäure und Borsäure sind  $1,8 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $6 \cdot 10^{-10}$ . Berechne das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentrationen der beiden Säuren bei einer bestimmten, gleichen, nicht allzu niedrigen molaren Konzentration (Borsäure ist als einbasisch zu betrachten).

**388.** Der Dissoziationsgrad für Essigsäurelösungen, die 1 Mol Säure in 13,57 bzw. 217,1 bzw. 1737,0 l Lösung enthalten, ist experimentell (aus dem Leitvermögen) zu 1,57 bzw. 6,14 bzw. 16,41% bestimmt worden. Berechne die Dissoziationskonstante in diesen drei Fällen.

**389.** In einer 0,1035 m Lösung einer einbasischen Säure wurde der Wasserstoffexponent  $p_H$  experimentell zu 2,56 bestimmt. Berechne die Dissoziationskonstante der Säure.

**390.** Berechne den Dissoziationsgrad von 0,1 m Orthophosphorsäure, wenn die primäre Dissoziationskonstante  $10^{-2}$  beträgt. (Die Säure ist als einbasisch zu betrachten.)

**391a.** 200 ccm einer 0,1 n Lösung von Essigsäure ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) werden mit 5 g (wasserfreiem) festem Natriumacetat versetzt. Es wird angenommen, daß das Volumen dabei unverändert bleibt. Wie werden die Wasserstoffionenkonzentration und das  $p_H$  der Lösung durch den Salzzusatz verändert, wenn das Salz als vollständig dissoziiert betrachtet wird?

**391b.** 1,36 g kristallisiertes Natriumacetat ( $CH_3 \cdot COONa, 3H_2O$ ) werden in Wasser gelöst, die Lösung wird mit 25 ccm 0,1 n  $HCl$  versetzt und auf ein Endvolumen von 100 ccm aufgefüllt. Berechne auf Grund der Angaben der vorigen Aufgabe die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (Salzsäure wird als vollständig dissoziiert betrachtet).

**391c.** 10 ccm einer 0,2 n Lösung von Essigsäure wurde mit 10 ccm 0,1 n Natronlauge versetzt. Das  $p_H$  dieser Lösung ist 4,65. Berechne die Dissoziationskonstante der Säure, wenn das Salz als vollständig dissoziiert betrachtet wird.

**392.** 10 ccm kaustisches Ammoniak mit 25 %  $NH_3$  und dem spez. Gew. 0,910 werden mit 5 g Salmiak versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Berechne die Hydroxylionenkonzentration und das  $p_H$  der Lösung. Der Salmiak wird als völlig dissoziiert betrachtet, die Dissoziationskonstante des Ammoniaks ist  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , das Ionenprodukt des Wassers  $10^{-14}$ .

**393.** Die Wasserstoffionenkonzentration in einer m/100 Lösung von Cyankalium ist  $1,73 \cdot 10^{-11}$  Grammionen pro l. Das Ionenprodukt des Wassers ist  $0,6 \cdot 10^{-14}$ . Berechne die Dissoziationskonstante der Cyanwasserstoffsäure und den Hydrolysegrad des Salzes, d. h. den Bruchteil der Gesamtsalzmenge, der in Säure und Base zerfallen ist.

**394.** Beweise, daß der Hydrolysegrad des Salzes einer schwachen einbasischen Säure mit einer schwachen, einsäurigen Base von der Salzkonzentration unabhängig ist, und daß die Acidität der wäßrigen Lösung eines solchen Salzes konstant und gleichfalls von der Salzkonzentration unabhängig ist (der undissoziierte Teil des Salzes wird als vollständig dissoziiert betrachtet).

**395.** Reines, mit Silberchlorid gesättigtes Wasser enthält  $1,3 \cdot 10^{-4}$  g  $AgCl$  in 100 ccm. Berechne das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids, wenn das Chlorid als vollständig dissoziiert betrachtet wird.

**396.** Berechne das Löslichkeitsprodukt für Silberphosphat, wenn die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser  $6,5 \cdot 10^{-3}$  g pro l beträgt.

**397.** Das Löslichkeitsprodukt von Calciumoxalat,  $Ca_2C_2O_4$ , ist  $1,8 \cdot 10^{-9}$ . Berechne die in g pro l ausgedrückte Löslichkeit in reinem Wasser, wenn der gelöste Anteil des Salzes völlig dissoziiert ist.

**398.** Die Löslichkeitsprodukte der Silberhalogenide sind:  $AgCl$   $1 \cdot 10^{-10}$ ,  $AgBr$   $3 \cdot 10^{-13}$ ,  $AgI$   $1 \cdot 10^{-16}$ . Berechne die maximale Silberionenkonzentration, die in 0,1 n Lösungen der drei Halogenwasserstoffsäuren enthalten sein kann.

**399.** Aus der Lösung eines Sulfats soll das Sulfation in Form von  $BaSO_4$  ( $L = 10^{-10}$ ) so ausgefällt werden, daß die molare Konzentration

des Sulfations  $< 10^{-6}$  wird. Wieviel 0,1 m Bariumchloridlösung ist über die dem Sulfat äquivalente Menge hinaus zuzusetzen, damit diese Forderung erfüllt wird? Beide Salze sind als vollständig dissoziiert zu betrachten.

**400.** Berechne die maximale Konzentration an  $Mg$ -Ionen in einer Lösung, die in 100 ccm 10 ccm 25%iges Ammoniak vom spez. Gew. 0,910 und 1 g  $NH_4Cl$  enthält. Das Löslichkeitsprodukt von  $Mg(OH)_2$  ist  $4 \cdot 10^{-11}$ ; die übrigen Angaben sind aus Aufgabe 392 zu entnehmen.

**401.** 50 ccm einer Lösung, die 1 g  $MgCl_2$  enthalten, werden mit dem gleichen Volumen 2 n Ammoniak versetzt. Wieviel (fester) Salmiak ist zuzusetzen, damit eine Ausfällung von  $Mg(OH)_2$  verhindert wird? Vgl. vorige Aufgabe.

**402.** Für eine bei 18° und 1 Atm. Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigte wäßrige Lösung gilt die Formel

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 0,84 \cdot 10^{-23}.$$

Berechne die Konzentration an Sulfidionen in folgenden Fällen:

- 1 n Salzsäure, die als zu 85% dissoziiert betrachtet wird;
- eine Lösung, die in 100 ccm 1 ccm 40%ige Salzsäure vom spez. Gew. 1,20 enthält. Diese Säure wird als völlig dissoziiert betrachtet;
- eine Lösung, die Essigsäure und Natriumacetat in der gleichen Konzentration enthält. Vgl. Aufgabe 391.

**403.** Zeige, daß man mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung (Fall b der vorigen Aufgabe) bei Kupfer-, Silber- und Wismutsalzen völlige Ausfällung des Metalls als Sulfid erreichen kann (diese Metalle sind Beispiele für solche, die analytisch zur Schwefelwasserstoffgruppe gerechnet werden), daß man dagegen keine Fällung von Ferro- und Mangansalzen erreicht (beispiele für Metalle der Schwefelammoniumgruppe). Die Löslichkeitsprodukte für die Sulfide der 5 Metalle sind:  $CuS$   $4 \cdot 10^{-42}$ ;  $Ag_2S$   $4 \cdot 10^{-50}$ ;  $Bi_2S_3$   $3 \cdot 10^{-91}$ ;  $MnS$   $7 \cdot 10^{-16}$  und  $FeS$   $4 \cdot 10^{-19}$ .

**404.** Man wünscht, aus einer Lösung, die in 100 ccm 0,2 g  $Pb(NO_3)_2$  enthält und bezüglich freier Salpetersäure (Dissoziationsgrad 85%) n/1 ist, das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung (vgl. Aufgabe 402) als Sulfid auszufällen. Wieviel Blei in g und wieviel % des totalen Bleigehaltes verbleiben in Lösung?  $L_{PbS} = 3,5 \cdot 10^{-28}$ .

**405.** Berechne die maximale  $[H^+]$ , die in einer Zinksalzlösung bestehen darf, wenn das Zn mit Schwefelwasserstoff so vollständig ausgefällt werden soll, daß seine Konzentration in der Lösung  $< 10^{-4}$  g Zn in 100 ccm beträgt.  $L_{ZnS} = 10^{-25}$ . (Vgl. Aufgabe 402.)

**406.** Welcher Prozentsatz an Mangan kann aus der in Aufgabe 402c angegebenen Lösung ausgefällt werden, wenn diese außerdem pro 100 ccm 0,60 g  $MnSO_4$  enthält? (Die Hydrolyse des Mangansalzes und die dadurch bewirkte Aciditätsveränderung der Lösung sind nicht zu berücksichtigen.)  $L_{MnS} = 7 \cdot 10^{-16}$ .

## KAPITEL 15

### Elektrolyse

Das wichtigste Gesetz, das die Elektrolyse beherrscht, wurde durch FARADAY (1833) entdeckt und kann folgendermaßen formuliert werden: Wird ein Elektrolyt durch elektrischen Strom chemisch umgesetzt (zersetzt), so scheidet die gleiche Elektrizitätsmenge an jeder Elektrode die gleiche Anzahl g-val der Ionen ab. *Eine Elektrizitätsmenge von 96 500 Coulomb (Ampère-Sekunden) scheidet ein g-val ab.* Diese Elektrizitätsmenge wird 1 *Faraday* (1 *F*) genannt<sup>1)</sup>.

Bei der Elektrolyse von z. B. Kupfersulfat scheidet 1 *F* an der negativen Elektrode (Kathode)  $\frac{1}{2} Cu'' = 31,8$  g Kupfer, an der positiven Elektrode (Anode)  $\frac{1}{2} SO_4'' = 48$  g Sulfation ab. Folglich zersetzt 1 *F* ein g-val, d. h.  $\frac{1}{2} CuSO_4 = 79,8$  g Kupfersulfat.

**Beispiel 1.** In einem Stromkreis sind ein Knallgas- und ein Kupfer-voltmeter hintereinander geschaltet. Wieviel Kupfer hat sich an der Kathode abgeschieden, wenn 500 ccm feuchtes Knallgas von 750 mm und 17° entwickelt worden sind? Der Druck gesättigten Wasserdampfes bei 17° beträgt 14,4 mm.

Es seien  $x$  g Kupfer abgeschieden.

Das auf Normalbedingungen reduzierte Knallgasvolumen beträgt

$$\frac{500 \cdot (750 - 14,4) \cdot 273}{290 \cdot 760} = 455,7 \text{ ccm,}$$

wovon  $\frac{2}{3}$  aus Wasserstoff bestehen. Folglich ist das Wasserstoffvolumen u. Nb.  $\frac{2}{3} \cdot 455,7 = 303,8$  ccm.

Die gleiche Elektrizitätsmenge ist durch beide Coulometer gegangen, die Anzahl g-val Wasserstoff muß also der Anzahl g-val Kupfer entsprechen, woraus folgt

$$\frac{303,8}{11200} = \frac{x}{Cu/2}; \quad x = 0,862 \text{ g.}$$

---

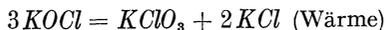
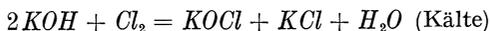
<sup>1)</sup> Der genaue Wert für 1 *Faraday* beträgt 96490 Coulomb. Hier wird der abgerundete Wert 96500 angewandt.

**Beispiel 2.** Wie lange muß ein Strom von 5 Ampère durch eine warme konzentrierte Chlorkaliumlösung geschickt werden, damit 100 g  $KCl$  zu  $KClO_3$  oxydiert werden?

Es seien dafür  $x$  sec erforderlich.

Die Elektrizitätsmenge beträgt dann  $5x$  Coulomb.

Aus den Reaktionsformeln für die Chloratbildung



geht hervor, daß (bei quantitativer Stromausbeute) zur Bildung von 1 Mol  $KClO_3$  6  $F$  erforderlich sind. Man erhält folglich die Gleichung

$$\frac{5x}{6 \cdot 96500} = \frac{100}{KCl}$$

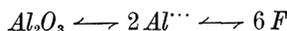
$$x = 155200.$$

Die erforderliche Zeit ist 155200 Sekunden oder 43 Stunden und 7 Minuten.

**Beispiel 3.** Aluminium wird durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd in geschmolzenem Kryolith dargestellt. Wieviel Ampèrestunden sind zur Zersetzung von 100 g Aluminiumoxyd erforderlich, wenn die Stromausbeute 50% beträgt? Wieviel kostet die erforderliche elektrische Energie, wenn die Badspannung 14 Volt ist und der Preis pro Kilowattstunde 10 Pfennig beträgt?

Es seien  $x$  Ampèrestunden =  $3600 \cdot x$  Coulomb erforderlich. Da die Stromausbeute nur 50% beträgt, werden  $0,5 \cdot x \cdot 3600$  Coulomb tatsächlich verwendet.

Aus dem Äquivalentverhältnis



geht hervor, daß zur Zersetzung von 1 Mol Aluminiumoxyd 6 · 96500 Coulomb erforderlich sind. Folglich erhält man die Gleichung

$$\frac{0,5 \cdot x \cdot 3600}{6 \cdot 96500} = \frac{100}{Al_2O_3}$$

$$x = 315,4.$$

Die verbrauchte Energie beträgt also  $14 \cdot 315,4$  Volt-Ampèrestunden oder Wattstunden =  $0,014 \cdot 315,4$  Kilowattstunden.

Diese Energie kostet  $0,014 \cdot 315,4 \cdot 10 = 44$  Pfennig.

### Aufgaben

**407.** Ein Strom geht durch drei hintereinander geschaltete Zellen. Die erste enthält Kupfersulfatlösung, die zweite Ferrosulfatlösung und die

dritte Ferrichloridlösung. Berechne die durch einen Strom von 2 Ampère während 8 Minuten und 20 sec an den verschiedenen Elektroden abgetrennten Ionenmengen.

**408.** Welches Volumen Chlor (40°, 765 mm) wird freigemacht, wenn ein Strom von 10 Ampère 2 Stunden lang durch Salzsäure geleitet wird?

**409.** Welches Volumen Knallgas (15°, 750 mm) wird während einer einstündigen Elektrolyse einer verdünnten Natriumsulfatlösung entwickelt, wenn die Stromstärke 2 Ampère beträgt?

**410.** Ein elektrischer Strom geht zuerst durch ein Knallgascoulometer und dann durch eine Metallsalzlösung. Im Coulometer werden 179 ccm Knallgas (16°, 755 mm) entwickelt, aus der Metallsalzlösung werden 0,5935 g Metall gefällt. Bestimme das Äquivalentgewicht des Metalls.

**411.** In einem Vernickelungsbad kommt es zu Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Innerhalb zweier Stunden werden 49,2 g Nickel gefällt. Die Stromstärke hat während der ganzen Zeit 24 Ampère betragen. Wieviel % des Stromes sind zur Nickelabscheidung verwendet worden?  $Ni^{II} = 58,2$ .

**412.** Wie lange muß ein Strom von 4 Ampère durch eine Lösung von 10 g Natriumsulfat in 100 g Wasser geleitet werden, damit die Lösung 40%ig an Natriumsulfat wird? Von der Verdunstung soll abgesehen werden, und Konzentrationsunterschiede in der Lösung werden durch Rühren ausgeglichen.

**413.** 2 Elektrolysenzellen sind in einem Stromkreis nebeneinander geschaltet, die eine enthält mit Chlor gesättigte Salzsäure und die andere Natronlauge. In den unverzweigten Teil des Stromkreises ist außerdem eine Zelle mit verdünnter Schwefelsäure geschaltet. Die aus den Lösungen entwickelten Gasvolumina werden unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gemessen. Dabei findet man, daß das aus der Schwefelsäure entwickelte Gasvolumen  $\frac{4}{5}$  der Summe der aus den beiden anderen Lösungen entwickelten Gasvolumina beträgt. Bestimme das Verhältnis der Stromstärken in der Salzsäure und der Natronlauge unter der Annahme, daß sie während der Elektrolyse konstant bleiben. Die Elektroden bestehen aus Material, das weder durch die Lösungen noch durch die Elektrolysenprodukte angegriffen wird.

**414.** Wieviel g Kaliumchlorat können bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung durch eine Kilowattstunde erzeugt werden, wenn die Spannung zwischen den Elektroden 5 Volt beträgt und die Stromausbeute quantitativ ist?

**415.** Anilin kann durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol nach der Formel



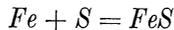
dargestellt werden. Wieviel Kilowattstunden sind zur Darstellung von 500 g Anilin erforderlich, wenn die Elektrodenspannung 1 Volt und die Stromausbeute 90% beträgt?

## KAPITEL 16

### Thermochemie

Alle chemischen Reaktionen sind mit größeren oder kleineren Energieänderungen verbunden, und diese Energieänderungen geben sich im allgemeinen dadurch zu erkennen, daß Wärme während der Reaktion frei wird oder verbraucht wird. Eine Reaktion, bei welcher Wärme frei wird, wird als *exotherm* bezeichnet, eine Reaktion, bei welcher Wärme verbraucht wird, als *endotherm*. Die meisten Reaktionen sind exotherm.

**Thermochemische Reaktionsformeln.** Beim Erhitzen von Schwefel und Eisen auf eine gewisse Temperatur vereinigen sich die Elemente zu Schwefeleisen. Bei dieser Reaktion wird eine Wärmemenge von 25180 Grammkalorien (Abkürzung cal) pro Mol gebildeten Schwefeleisens frei. Die Reaktionsformel



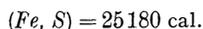
ist insoweit unvollständig, als die bei der Reaktion freigewordene Wärmemenge nicht zum Ausdruck kommt; sie wird vollständig, wenn sie in folgender Form geschrieben wird:



Diese *thermochemische Reaktionsformel* (Gleichung) bedeutet, daß 1 g-atom = 56 g Eisen und 1 g-atom = 32 g Schwefel zusammen so viel Energie enthalten wie 1 Mol Schwefeleisen plus 25180 Grammkalorien..

Zur Bezeichnung des Energieinhalts, der sog. inneren Energie, eines g-atoms oder Mols eines Stoffes, umgibt man dessen chemisches Zeichen mit Klammern<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Falls die Reaktion wie in dem hier angeführten Beispiel einen eindeutigen und genau bekannten Verlauf nimmt, kann die Schreibweise dahin vereinfacht werden, daß nur die durch ein Komma getrennten und von Klammern umgebenen reagierenden Stoffe geschrieben werden:



Die absolute Größe für den Energieinhalt eines Stoffes ist nicht bekannt, doch spielt dies, da es sich hier ja nur um Energie-*Differenzen* handelt, keine Rolle. Oft wird willkürlich angenommen, daß der Energieinhalt aller freien Elemente 0 sei.

Thermochemische Gleichungen können den gewöhnlichen algebraischen Umformungen unterworfen werden. So kann z. B. die obige Gleichung folgendermaßen geschrieben werden:

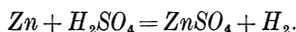
$$(FeS) + (S) - (Fe) = 25180 \text{ cal.}$$

Sie bedeutet dann: die Differenz des Energieinhaltes des Systems Eisen + Schwefel und des Systems Schwefeleisen beträgt 25180 Grammkalorien. Auch folgende Schreibweise kann verwendet werden:

$$(FeS) = (Fe) + (S) - 25180 \text{ cal}^1),$$

was zu lesen ist: Bei der Zersetzung von Schwefeleisen in Schwefel und Eisen werden 25180 Grammkalorien verbraucht.

Bei Reaktionen, die unter *Volumänderung* vor sich gehen, ist die entwickelte oder aufgenommene Wärmemenge kein direktes Maß der Gesamtenergieänderung. Zink löst sich z. B. in verdünnter Schwefelsäure nach der Formel



Geht diese Reaktion bei 20° vor sich, so werden pro g-atom Zink 34200 cal frei. Gleichzeitig wird aber ein Molvolumen Wasserstoffgas frei, das durch Überwindung des Atmosphärendrucks Arbeit leistet. In Wärmeeinheiten ausgedrückt, entspricht diese Arbeit 586 cal (vgl. die Lehrbücher der physikalischen Chemie). Bezeichnen wir die Gesamtenergieänderung mit  $U$ , die entwickelte Wärmemenge mit  $Q$  und die geleistete Arbeit mit  $A$ , so gilt die Beziehung

$$U = Q + A.$$

Im oben angeführten Fall ist  $Q = 34200 \text{ cal}$  und  $A = 586 \text{ cal}$ ,  $U$  beträgt also 34786 cal.  $A$  ist relativ zu  $Q$  klein, hat also den Charakter eines Korrektionsfaktors. Annäherungsweise kann also  $U = Q$  gesetzt werden, und dies gilt für die meisten Reaktionen, bei denen gasförmige Stoffe entstehen oder verschwinden.  $U$  wird oft als *die Wärmetönung* bezeichnet. Wenn es sich um Reaktionen handelt, an denen nur feste oder flüssige Stoffe teilnehmen, ist die Volumänderung so klein, daß  $A$  ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

<sup>1)</sup> Bei thermochemischen Reaktionsformeln wird das Einheitszeichen cal oft weggelassen. Wir werden der Einfachheit halber diesem Brauch im nachstehenden Abschnitt folgen. Die in den Reaktionsformeln angegebenen Zahlen bedeuten also Grammkalorien.

Die Wärmetönung ist nicht konstant, sondern *mit der Temperatur veränderlich*. Soll also der Energiezustand eines chemischen Systems erschöpfend charakterisiert werden, so ist auch die Temperatur anzugeben. Die in diesem Kapitel angeführten Wärmemengen gelten meist für Zimmertemperatur.

Der Energieinhalt der Stoffe hängt von dem Zustand ab, in dem sie sich befinden. Deshalb muß auch eine Angabe über diesen Zustand gemacht werden, wenn er nicht aus dem Zusammenhang eindeutig hervorgeht. Beispiele solcher Angaben sind: ( $H_2O$ , fest), ( $H_2O$ , flüssig), ( $S$ , rhombisch).

*Reaktion in wäßriger Lösung.* Zur Unterscheidung von stark verdünnten wäßrigen Lösungen eines Stoffes von dem Stoffe selbst verwendet man das Symbol *aq* (Abkürzung für *aqua*). So bezeichnet man z. B. den Energieinhalt von Chlorwasserstoff mit ( $HCl$ ), den von verdünnter Salzsäure mit ( $HCl$ , *aq*). Solche Lösungen ändern bei weiterer Verdünnung ihre Temperatur nicht. Deshalb gilt die Gleichung



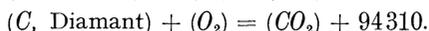
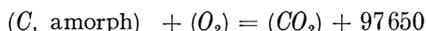
in welcher  $M$  den gelösten Stoff bedeutet. Man kann also bei thermochemischen Reaktionsformeln, ohne einen Fehler zu begehen, beliebige Wassermengen auf der Seite von *aq* verschwinden lassen.

Je nach der Art der betreffenden Reaktionen unterscheidet man *Verbrennungswärme*, *Lösungswärme*, *Bildungswärme*, *Neutralisationswärme usw.*

Wärmemengen werden manchmal in Joule angegeben. 1 Joule = 0,239 cal. Bei technischen Berechnungen wird der Wärmeeffekt meist in Kilogrammkalorien (kcal) pro kg des Stoffes angegeben.

**Beispiel 1.** Bei der Verbrennung von 12 g amorpher Kohle wird eine Wärmemenge von 97650 cal frei und bei der Verbrennung der gleichen Menge Diamant eine Wärmemenge von 94310 cal. Das Verbrennungsprodukt ist in beiden Fällen Kohlendioxyd. Berechne die Bildungswärme des Diamanten bei seiner Darstellung aus amorpher Kohle.

Es gelten die folgenden thermochemischen Gleichungen



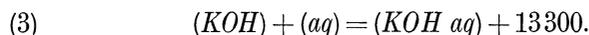
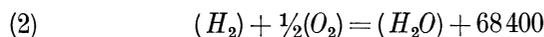
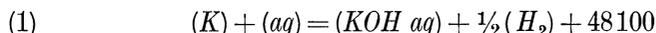
Zieht man die untere Gleichung von der oberen ab, so erhält man



oder  $(C, \text{amorph}) = (C, \text{Diamant}) + 3340$ .

Die Bildungswärme des Diamanten beträgt also +3340 Grammkalorien.

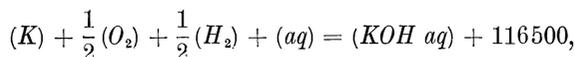
**Beispiel 2.** Berechne die Bildungswärme von  $KOH$  aus den Elementen, wenn folgende Daten gegeben sind:



(1) kann folgendermaßen geschrieben werden



addiert man hierzu (2), so erhält man



wird (3) subtrahiert  $(KOH) + (aq) = (KOH \text{ aq}) + 13300$ .

so erhält man  $(K) + \frac{1}{2}(O_2) + \frac{1}{2}(H_2) - (KOH) = 103200$

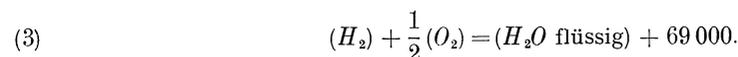
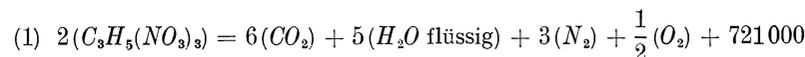
oder  $(K) + \frac{1}{2}(O_2) + \frac{1}{2}(H_2) = (KOH) + 103200$ .

Die Bildungswärme beträgt +103200 Grammkalorien.

**Beispiel 3.** In einer kalorimetrischen Bombe mit der Temperatur  $0^\circ$  läßt man 2,27 g Nitroglycerin,  $C_3H_5(NO_3)_3$ , explodieren (vgl. Aufg. 197, Kap. 6). Wenn die Bombe ihre ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hat, beträgt die bei der Reaktion entwickelte Wärmemenge 3605 Grammkalorien. Berechne die Bildungswärme des Nitroglycerins aus seinen Elementen, wenn bekannt ist, daß die Bildungswärme des Kohlendioxyds 94000 Grammkalorien und die Bildungswärme des flüssigen Wassers 69000 Grammkalorien beträgt.

Das Molekulargewicht des Nitroglycerins ist 227. Die pro Mol bei der Explosion entwickelte Wärmemenge ist also 360500 cal.

Es gelten folgende thermochemische Gleichungen:



Aus (2) erhält man  $(CO_2) = (C) + (O_2) - 94000$

und aus (3)  $(H_2O \text{ flüssig}) = (H_2) = \frac{1}{2}(O_2) - 69000$ .

Werden in Gleichung (1)  $(CO_2)$  und  $(H_2O, \text{ flüssig})$  substituiert, so erhält man:  $2(C_3H_5(NO_3)_3) = 6[(C) + (O_2) - 94000] + 5[(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) - 69000] + 3(N_2) + \frac{1}{2}(O_2) + 721000$ ,

und nach Vereinfachung

$$(C_3H_5(NO_3)_3) = 3(C) + \frac{5}{2}(H_2) + \frac{3}{2}(N_2) + \frac{9}{2}(O_2) - 94000$$

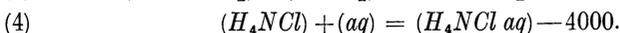
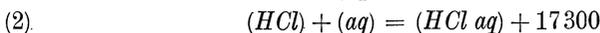
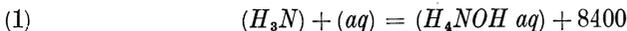
oder nach Umformung

$$3(C) + \frac{5}{2}(H_2) + \frac{3}{2}(N_2) + \frac{9}{2}(O_2) = (C_3H_5(NO_3)_3) + 94000.$$

Die Bildungswärme des Nitroglycerins beträgt 94000 Grammkalorien.

**Beispiel 4.** Die Lösungswärme des Ammoniaks beträgt 8400 cal, die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs 17300 cal und die Reaktionswärme bei der Mischung der Lösungen 12100 cal. Berechne die Bildungswärme des festen Salmiaks, wenn seine Lösungswärme  $-4000$  cal ist.

Es gelten folgende thermochemische Gleichungen:



Addition von (1) und (2) liefert:

$$(H_3N) + (HCl) + (aq) = (H_4NOH \text{ aq}) + (HCl \text{ aq}) + 25700.$$

Addiert man hierzu (3), so erhält man

$$(H_3N + (HCl) + (aq)) = (H_4NCl \text{ aq}) + 37800.$$

Wird hiervon (4) abgezogen, so erhält man schließlich

$$(H_3N + (HCl) - (H_4NCl)) = 41800$$

oder

$$(H_3N) + (HCl) = (H_4NCl) + 41800.$$

Die Bildungswärme des festen Salmiaks ist 41800 cal.

**Beispiel 5.** Zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlorwasserstoffs wird Chlorwasserstoffgas in ein Glaskalorimeter geleitet, dessen Wasserwert einschl. des enthaltenen Wassers 969 g beträgt. Die Tem-

peratur steigt dabei um  $0,951^{\circ}$ . Die eingeleitete Gasmenge wird durch Titration der Lösung mit  $n/1$  Natronlauge bestimmt. Verbrauch: 54 ccm. Berechne die (molare) Lösungswärme des Chlorwasserstoffs.

Die  $HCl$ -Menge beträgt 0,054 g-val

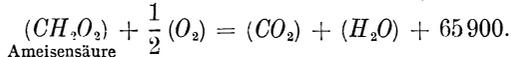
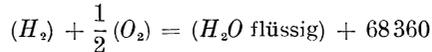
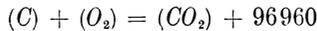
0,054 g-val = 0,054 Mol Chlorwasserstoff gaben eine Wärmemenge von  $0,951 \cdot 969$  Grammkalorien.

Folglich ist die molare Lösungswärme =  $0,951 \cdot 969 : 0,054 = 17065$  cal.

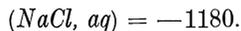
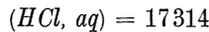
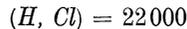
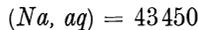
### Aufgaben

**416.** Bei der Verbrennung von gelbem Phosphor werden 369,4 kcal frei (pro Mol gebildetes Oxyd), bei der Verbrennung von rotem Phosphor 361,0 kcal. Berechne die Bildungswärme von rotem Phosphor aus gelbem Phosphor.

**417.** Bestimme die Bildungswärme der Ameisensäure aus den Elementen, wenn folgende thermochemische Gleichungen gegeben sind:



**418.** Folgende thermochemische Gleichungen sind gegeben:



Berechne die Bildungswärme von festem Natriumchlorid aus den Elementen.

**419.** Berechne die Verbrennungswärme des Zinks in a) Sauerstoff, b) Chlor aus folgenden Daten: Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salzsäure werden 34,2 kcal frei, beim Auflösen von Zinkoxyd in verdünnter Salzsäure 19,6 kcal; die Bildungswärme von verdünnter Salzsäure aus Wasserstoff, Chlor und Wasser beträgt 39,4 kcal, die Bildungswärme des flüssigen Wassers 69 kcal und die Lösungswärme des Zinkchlorids 15,6 kcal.

**420.** In einer Kalorimeterbombe wird Methan in Sauerstoff vollständig verbrannt, wobei 1,98 g Kohlendioxyd erhalten werden. Dabei werden 9560 cal frei. Berechne die Bildungswärme des Methans, wenn die Bildungswärme des Kohlendioxyds 97000 und die des flüssigen Wassers 69000 cal beträgt.

**421.** Beim Lösen von 5 g Natriummetall in viel Wasser werden 9400 cal frei und beim Auflösen von 5 g Natriumoxyd unter den gleichen

Bedingungen 5100 cal. Berechne die Bildungswärme des Natriumoxyds, wenn die Bildungswärme des flüssigen Wassers 68400 cal beträgt.

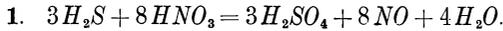
**422.** Die Lösungswärme des Salpeters ist  $-8500$  cal. Auf welche Temperatur kühlt sich 1 l Wasser von  $15^{\circ}$  ab, wenn darin 15 g Salpeter gelöst werden und die Wärmekapazität der Lösung gleich der des darin enthaltenen Wassers gesetzt wird?

**423.** Beim Lösen von Natrium in einer in einem Kalorimeter enthaltenen größeren Wassermenge stieg die Temperatur um  $0,228^{\circ}$ . Zur Neutralisation der Lösung wurden 29,5 ccm  $n/5$  Salzsäure verbraucht. Wie groß ist die Reaktionswärme, pro g-atom Natrium berechnet, wenn der Wasserwert des Kalorimeters und des darin enthaltenen Wassers zusammen 1098 g betrug?

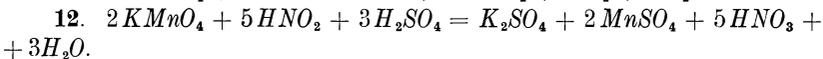
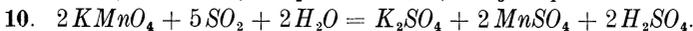
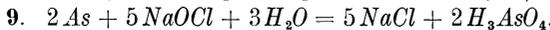
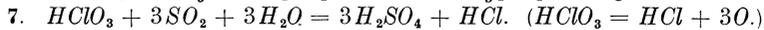
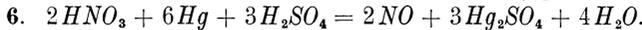
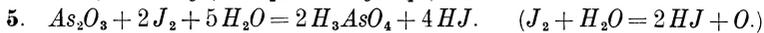
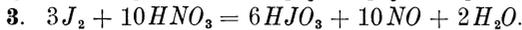
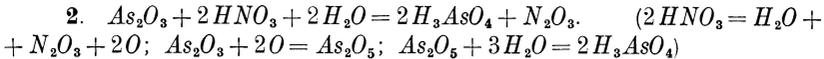
**424.** Beim Mischen von 1 Mol Schwefelsäure mit  $x$  Mol Wasser wird eine Wärmemenge  $Q_x$  cal frei, die nach der Formel  $Q_x = 17860 x : (x + 1,8)$  berechnet werden kann. Berechne die Wärmemenge, die bei der Mischung eines Gemischs von 1 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Wasser mit einem weiteren Mol Wasser frei wird.

## Antworten und Anweisungen

### Zu KAPITEL 1

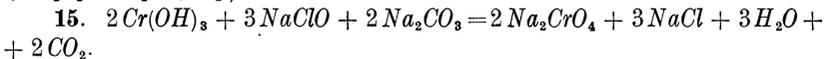


Sauerstoff wird nach Formel (1), Beispiel 1 abgegeben und nach  $H_2S + 4O = H_2SO_4$  aufgenommen.



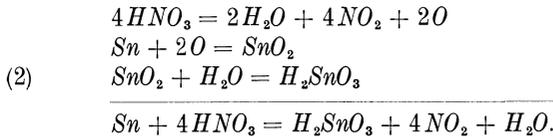
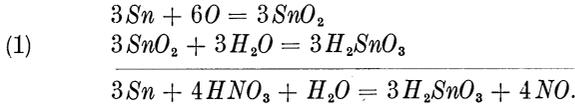
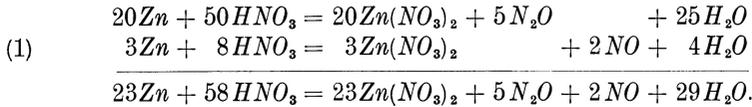
13.  $2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$ . (Die Oxalsäure wird nach der Formel  $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$  oxydiert.)

14.  $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$ . (Der Sauerstoff des Kaliumpermanganats vereinigt sich mit einem Sauerstoffatom des  $H_2O_2$  zu Wasser und molekularem Sauerstoff:  $O + H_2O_2 = H_2O + O_2$ .)

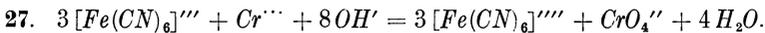
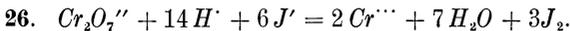
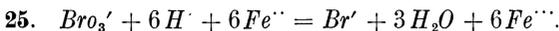
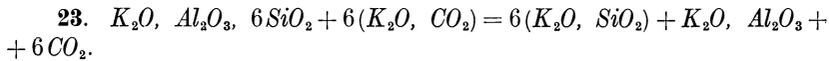
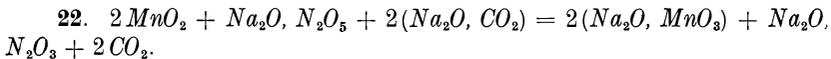
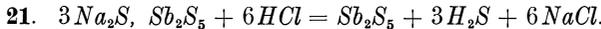
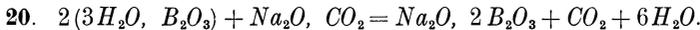


16.  $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = 2KCr(SO_4)_2 + H_2O$ . Die Oxydationsformel des Kaliumbichromats ist:  $K_2O, 2CrO_3 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$ .

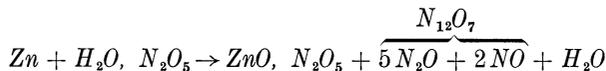
17. Wird am besten so gelöst, daß zunächst 2 verschiedene Formeln für die Einwirkung der Salpetersäure auf Zink aufgestellt werden, wobei die eine sich nur auf die Bildung von gasförmigem  $N_2O$  (vgl. Beispiel 6), die andere nur auf die Bildung von  $NO$ , Formel (1) unten bezieht. Das Volumen verhält sich nach dem Gesetz von Avogadro (vgl. Kap. 5) wie die Anzahl der Moleküle. Die obengenannten Partialformeln sind deshalb mit solchen Zahlen zu multiplizieren, daß die Koeffizienten für  $N_2O$  und  $NO$  sich wie 5:2 verhalten. Das erreicht man durch Multiplikation der Oxydulformel mit 5. Durch Summieren erhält man die endgültige Bruttoformel:



(1) wird mit 3 und (2) mit 8 multipliziert. Addition gibt:  $17Sn + 44HNO_3 = 17H_2SnO_3 + 12NO + 32NO_2 + 5H_2O$ .



29. Es gilt, alle Koeffizienten in der Reaktionsformel



zu finden. Nachdem die Formeln der beiden Stickoxyde der Übersichtlichkeit halber zu  $N_{12}O_7$  zusammengezogen sind, ist es klar, daß  $6N_2O_5$  reduziert werden müssen. Hierbei werden  $30 - 7 = 23O$  verfügbar und oxydieren die äquivalente Menge Zink =  $23Zn$  zu  $23ZnO$ , welche  $23N_2O_5$  zur Bildung von  $23(ZnO, N_2O_5)$  erfordern. Insgesamt werden also  $6 + 23 = 29(H_2O, N_2O_5)$  verbraucht und  $29H_2O$  gebildet.

Die Reaktionsformel wird also



Zu KAPITEL 2

30. a) 42,9% *C*; 57,1% *O*.  
 b) 90,7% *Pb*; 9,3% *O*.  
 c) 26,6% *K*; 35,4% *Cr*; 38,0% *O*.  
 d) 12,1% *Na*; 11,3% *B*; 71,4% *O*; 5,3% *H*.  
 e) 26,08% *C*; 69,35% *O*; 4,35% *H*;  
 40% *C*; 53,32% *O*; 6,67% *H*;  
 48,65% *C*; 43,24% *O*; 8,11% *H*.
31. a) 63,0%.  
 b) 60,3%.  
 c) 28,6%.  
 d) 18,7%.
32. a) 74,0%  $Al_2O_3$ ; 26,0%  $H_2O$ .  
 b) 63,0%  $Al_2O_3$ ; 37,0%  $SiO_2$ .  
 c) 22,7%  $Al_2O_3$ ; 37,3%  $CaO$ ; 40,0%  $SiO_2$ .  
 d) 17,7%  $Al_2O_3$ ; 9,7%  $CaO$ ; 57,1%  $SiO_2$ ; 15,5%  $H_2O$ .
33. 20,4 kg.
34. 5,1 g.
35. 60,0%  $NaF$ ; 40,0%  $AlF_3$ .
36. Das Bromat ist 1,36mal teurer.
37. 13,1%.
38. 0,425 g; 0,303 g; 0,198 g; 0,459 g.
39. 167 g.
40. 501 g.
41. 54,1%.
42. 3,43 kg.
43. 1,28 kg.
44.  $2CuO : As_2O_3 : H_2O = 8,85 : 11,0 : 1$ .
45. Die Kristallsoda ist etwa 22% teurer.
46. 0,472 kg.
47. 343 g  $Na_2O$ ; 597 g  $N_2O_5$ .
48.  $n = 8$ .
49. 92,1%.
50. 40,1%.
51. 22,62%.
52. 71,0% *Cu*; 19,1% *Zn*.

Zu KAPITEL 3

53.  $KClO_4$ .  
 54.  $Na_2Cr_2O_7$ .  
 55.  $Fe(CO)_5$ .  
 56.  $K_3Fe(CN)_6$ .

57.  $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ .  
 58.  $NaNH_4HPO_4$ .  
 59.  $CaO, MgO, 2CO_2$  oder  $CaCO_3, MgCO_3$ .  
 60.  $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$ .  
 61.  $Cr_2O_3$ .  
 62.  $NaClO_3$ .  
 63.  $K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3, 24H_2O$  oder  $KCr(SO_4)_2, 12H_2O$ .  
 64.  $CO, CO_2, 3H_2O = H_2O_4C_2, 2H_2O$ .  
 65.  $H_2SO_4, SO_3 = H_2S_2O_7$ .  
 66.  $(K, Na)_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$ .  
 67.  $(Al, Fe)_2O_3, (Zn, Fe, Mg)O$ .  
 68.  $CaCO_3, (Mg, Fe)CO_3$ .  
 69.  $3(Fe, Mn, Mg, Ca, O, Al_2O_3, 3SiO_2)$ .  
 70. Die Formel ist vom Typus  $3\overset{II}{R}O, \overset{II}{R}_2O_3, 3\overset{III}{Si}O_2$ , wobei  
 $\overset{II}{R} = Mg, Fe, Ca, Mn$ .  
 $\overset{III}{R} = Al, Fe, Cr$ .

## Zu KAPITEL 4

71. 22,55 g  $H_2O$ .  
 72. 13,96 g  $O$ .  
 73. 11,11 g  $Hg$  und 0,886 g  $O$   
 74. 0,645 kg  $Sb$ .  
 75. 280 kg.  
 76. 13,5 kg.  
 77.  $\frac{SnO_2}{Sn} : \frac{Al_2O_3}{2Al} : \frac{P_2O_5}{2P} = 1:1,488:1,804$ .  
 78. a) 2,15 g b) 1,91 g.  
 79. 14,1 g  $O$ .  
 80. 1,31 t  $K_2Cr_2O_7$ .  
 81. 10,59 g  $Cl$ .  
 82. 5,83 kg  $NaCl$ .  
 83. 3,50 kg  $(H_4N)_2SO_4$ .  
 84. 0,88 kg  $NaNO_3$ ; 1,05 kg  $H_2SO_4$ .  
 85. 296 g  $CaF_2$ ; 491 g  $H_2SO_4$ .  
 86. 47,8 g  $B(OH)_3$ ; 45,8 g  $HCl$ .  
 87. 21,2 g.  
 88.  $FeS \longleftrightarrow H_2S \longleftrightarrow CuSO_4, 5H_2O; FeS \longleftrightarrow 2HCl$ . 0,704 g  $FeS$ ;  
 2,34 g  $HCl$ .  
 89. 102,4 g.  
 90. 2,25 g Natrium setzen sich mit  $\frac{18 \cdot 2,25}{23} = 1,761$  g  $H_2O$  um und

geben  $\frac{40 \cdot 2,25}{23} = 3,913$  g  $NaOH$ . Das Gesamtgewicht der Lösung = Gewicht des  $NaOH$  + Gewicht des übrigen Wassers =  $3,913 + 50 - 1,761 = 52,152$ .

Folglich Gewichts-% = 7,50.

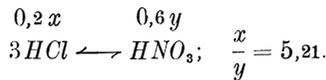
91. a) Es werden 0,1993 g  $Na_4P_2O_7$  erhalten; die Gewichtsabnahme beträgt 0,3369 g.

b) 0,732 g  $NaPO_3$ .

92. Reaktionsformel vgl. Aufg. 4, Kap. 1.

23,7 g P; 134 g  $HNO_3$ .

93. Die gesuchten Mengen seien  $x$  g Salzsäure und  $y$  g Salpetersäure.

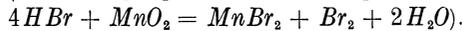
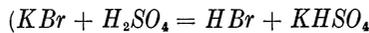


94. 14,7 g  $K_2Cr_2O_7$ .

95. 0,0574 g  $Al_2O_3$ .

96. 2,429 g  $Fe_2O_3$ .

97. 44,7 g  $KBr$ ; 8,6 g  $MnO_2$ ; 123 g  $H_2SO_4$



98.  $C_{12}H_{22}O_{11} \longleftrightarrow 12CO_2 \longleftrightarrow 11H_2O$ .

0,528 g  $CO_2$ ; 0,198 g  $H_2O$ .

99. a) 157 g b) 56,4 g.

100. 8,77 g.

101. Wenn die Mischung  $x$  Gewichts-%  $CaCO_3$  und folglich  $(100 - x)$  %  $CaO$  enthält, so sind in 100 g Gemisch  $x$  g  $CaCO_3$  enthalten. Diese  $x$  g

geben beim Erhitzen  $\frac{x \cdot CO_2}{CaCO_3}$  g  $CO_2$  ab.  $x = 34,1$ .

102. Ausbeute: 79 %.

103. 8,44 g.

104. 48,7 g.

105. 99,0 g.

106. 36,4 g 20 %ige Salzsäure; 7,0 g 60 %ige Salpetersäure.

107. 0,045 g.

108. 0,211 g.

109. 10 Moleküle.

110. 11,58 g. (Aus 1 Mol Magnesia alba werden 4 Mol Sulfat erhalten.)

111. 9,07 g  $H_4P_2O_7$ ; Gewichts-%  $\frac{9,07 \cdot 100}{350 + 9,07} = 2,53$ .

112. 5,52 g Schwefelsäure; 3,54 g Salpetersäure (Reaktionsformel vgl. Beisp. 2, Kap. 1).

113. Aus Beispiel 4, Kap. 1 geht hervor, daß 1 Mol  $KMnO_4$  5 Mol Mohrschem Salz äquivalent ist.

- a) 1,96 g, b) 12,41 g.
114. 20,1% *Al* und 79,9% *Cu*.
115. 598 g Soda, 753 g Sand und 209 g Kreide.
116. 16,9 g.
117. 43,1 g.
118. 5,1 g ( $2Fe(SCN)_3 \longleftrightarrow 33Cl_2$ ).
119. Wenn  $x$  Teile des Sulfats zu Sulfid reduziert werden, so ist bei der Analyse von 100 g Mineral das wirkliche Gewicht des Glührückstandes

$$\frac{(1-x) 10 BaSO_4}{S} + \frac{x \cdot 10 \cdot BaS}{S} = \frac{9,9 \cdot BaSO_4}{S}.$$

$x = 0,0365$ , d. h. 3,65% werden zu Sulfid reduziert.

120.  $\frac{0,75}{SO_3} : \frac{0,15}{2O} = 2 : 1$ . (II  $MeO$  + IV  $MeO_2$ .)
121. Die Schwefelsäure muß 67,3%ige sein.
122. 720,4 kg Braunstein und 2846 kg 37%ige Salzsäure.

#### Zu KAPITEL 5

123. a) 104,1 ccm. b) 791,2 mm.
124. a) 503,6 ccm. b)  $\frac{28 \cdot 0,5036}{22,4} = 0,6296$  g.
125. 0,123 l.
126. 63°,7 C.
127. 1,628 g.
128. a) 1,250 g. b) 1,147 g.
129. 6,103 g.
130. a) 5,6 l. b) 5,87 l.
131. 384,5 mm.
132. 598° C.
133. 140,8 ccm.
134. 0,0393 g.
135. 0,0216 g.
136. Das Gewicht des Glases im Kolben sei =  $a$ .
- |   |                    |
|---|--------------------|
| Inneres Volumen des Kolbens bei 20°, 730 mm | = $v$              |
| Luftdichte                                  | „ 20°, 730 „ = $d$ |
| Dichte der Kohlendioxyd                     | „ 20°, 730 „ = $x$ |
| Dichte der Kohlendioxyd u. Nb.              | = $y$              |

Nach (6a) erhält man

$$d = \frac{0,001293 \cdot 750 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 0,001189.$$

$$a + v \cdot 0,9982 = 399,7 \dots \dots \dots (1)$$

$$a + v \cdot d = 74,6864 \dots \dots \dots (2)$$

$$a + v \cdot x = 74,8900 \dots \dots \dots (3)$$

(1)—(2) gibt  $v(0,9982 - d) = 325,01$   
 $v = 326 \text{ ccm}$

(3)—(2) gibt  $v(x - d) = 0,2036$   
 $x = 0,001814$

$$y = \frac{x \cdot 760 \cdot 293}{750 \cdot 273} = 0,001972.$$

**137.** 1 l  $N_2$  wiegt

$$\frac{28}{22,4} \text{ g, 1 l } O_2 \text{ wiegt } \frac{32}{22,4} \text{ g. Folglich ist der Sauerstoff schwerer.}$$

b) 1 l  $Cl_2$  wiegt

$$\frac{71}{22,4} \text{ g, 1 l } HCl \text{ wiegt } \frac{36,5}{22,4} \text{ g. Folglich ist das Chlor schwerer.}$$

c) 1 l Knallgas ( $2H_2 + O_2$ ) wiegt  $\frac{4 + 32}{3 \cdot 22,4} \text{ g}$

$$1 \text{ l Chlorknallgas } (H_2 + Cl_2) \text{ wiegt } \frac{2 + 71}{2 \cdot 22,4} \text{ g}$$

Folglich ist das Chlorknallgas schwerer.

**138.** 1 ccm Luft enthält 0,21 ccm Sauerstoff, im Gewicht von  $\frac{0,21 \cdot O_2}{22400} \text{ g.}$

In gleicher Weise wird das Gewicht der übrigen Gase berechnet. Beachte, daß bei Argon Atomgewicht und Molekulargewicht identisch sind, da die Edelgase einatomig sind.

Dichte = 0,001293 g.

**139.** 0,56 g.

**140.** 3725 Minuten oder etwa 62 Stunden.

**141.** Partialdruck des Stickstoffs = 602 mm.

„ „ Sauerstoffs = 158 „

**142.**  $d_1 : d_2.$

**143.**  $D_1 D_2.$

**144.** a) 6. b) 2.

**145.** 13,86.

**146.** 44.

**147.** 34,1.

**148.** a)  $M = 62396 \frac{G(273 + t)}{(B - b) V}$

b)  $M = 62396 \frac{G(273 + t)}{(B - b/2) V}.$

149. Bei  $878^\circ$ :  $8,0\%$   
 „  $1250^\circ$ :  $55,0\%$   $\left(D_0 = \frac{254}{29}\right)$   
 „  $1500^\circ$ :  $94,6\%$ .  
 150.  $0,42$ .  
 151.  $0,101$  Atm.  
 152.  $0,49$ .

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{\alpha \cdot 1}{1 + \alpha} = 0,329 \text{ Atm.}$$

$$p_{PCl_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = 0,342 \text{ Atm.}$$

153.  $\alpha = 0,999$ . Die Verbindung ist vollständig dissoziiert.  
 154.  $50\%$ .  
 155.  $15,1$  Atm.  
 156.  $0,76\%$ .

## Zu KAPITEL 6

157.  $12,45$  l.  
 158.  $186,7$  l.  
 159.  $0,113$  l.  
 160.  $21,1$  l;  $22,4$  l und  $27,6$  l.  
 161.  $52,1$  g.  
 162.  $162,3$  g Zn;  $905,5$  g Salzsäure.  
 163. a)  $10$  l; b)  $(2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O)$   $12,5$  l.  
 164. a)  $4667$  l; b)  $9333$  l ( $\frac{1}{5}$  Vol.  $O_2$  in der Luft).  
 165.  $4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$ .

Zur Verbrennung von  $1$  l  $NH_3$  werden also  $\frac{3}{4}$  l Sauerstoff verbraucht.  $4$  Vol  $NH_3$  geben  $8$  Vol Verbrennungsgase,  $1$  l  $NH_3$  liefert also  $2$  l Verbrennungsgase. Hierzu kommt  $\frac{1}{4}$  l unverbrauchter Sauerstoff, zusammen also  $2,25$  l bei  $15^\circ$ , was  $5,26$  l bei  $400^\circ$  entspricht.

166.  $1,69$  g.  
 167.  $850$  l (vgl. Beispiel 4).

168a.  $100$  g Steinkohle verbrauchen bei der Verbrennung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel

$$\frac{22,4 \cdot 88}{C} + \frac{22,4 \cdot 6}{2H_2} + \frac{22,4 \cdot 0,3}{S} - \frac{22,4 \cdot 4}{O_2} =$$

$= 22,4 \cdot 8,718$  l atmosphärischen Sauerstoff, was  $5 \cdot 22,4 \cdot 8,718$  l Luft entspricht.

$1$  kg verbraucht  $9763$  l Luft.

168b.  $12,3$  l.

169.  $47,9$  g Braunstein,  $207$  g Salzsäure.

170. 42,3 g.

171. 0,918 l.

172. 15,23 l.

173.  $2 BaO_2 = 2 BaO + O_2$ ,

350 g  $BaO_2$ ; 125 l Luft, wenn der Sauerstoffgehalt zu 20% angenommen wird.

174. Gewicht des Gases =  $10 - 4,5 = 5,5$  g. Molekulargewicht = Gewicht von 22,4 l u. Nb. = 44.

175.  $(H_4N)_2CO_3 = \underbrace{2H_3N + CO_2 + H_2O.}_{4 \cdot 22,4 \text{ l}}$

16 l; 20,56 g  $BaCO_3$ .

176. 19,8 l.

177. Gewicht = 166,7 g.

Volumen = 65,1 l.

178. 1,8 l.

179. 408 l  $SO_2$ ; 2440 l Luft (beim Rösten wird das Eisen in  $Fe_2O_3$  umgewandelt).

180. 1 : 2.

181. 0,98 l.

182. 10,2 l.

183. 3,02 l.

184. 86%.

185. 161,3 l.

186. 14,58 g  $H_2O_2$ .

187. 1,40 g.

188.  $3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2$ .  
1,79 g  $SiO_2$ ; 16,64 g  $BaSiF_6$ .

189a. 84,7%.

189b. 73,7%.

190. 2 g  $Fe$  verbrauchen 1,2 l  $Cl_2$ . Überschüssige Chlormenge 6,8 l.

$$\frac{p \cdot 8}{298} = \frac{760 \cdot 6,8}{273}; \quad p = 705 \text{ mm.}$$

191. Die verfügbare Sauerstoffmenge,  $\frac{3}{5}$  l, reicht nicht einmal zur Verbrennung der gesamten Kohle zu  $CO$  aus (hierzu sind 0,93 l). Zur Verbrennung der gesamten Kohle muß ein Teil des Kohlendioxyds nach der Formel



in Anspruch genommen werden.

*Methode I.* Die ganze Sauerstoffmenge wird zur Bildung von Kohlendioxyd verbraucht. Dabei werden  $\frac{2 \cdot 12 \cdot 0,6}{22,4} = 0,643$  g Kohle verbrannt. Bei

dieser Verbrennung verschwinden 0,6 l Sauerstoff, gleichzeitig wird das doppelte Volumen  $CO$  gebildet, also nimmt das Volumen um 0,6 l zu. Die

verbleibende Kohlenmenge, 0,357 g, verbraucht nach (1)  $\frac{22,4 \cdot 0,357}{12} = 0,6664$  l  $CO_2$ , gleichzeitig entsteht aber das doppelte Volumen  $CO$ , also nimmt das Volumen um 0,666 l zu.

Folglich ist das Gesamtvolumen =  $13 + 0,6 + 0,666 = 14,266$  l.

**Methode 2.** Die gesamte Sauerstoffmenge verbrennt die Kohle zu Kohlendioxyd. Dabei werden  $\frac{12 \cdot 0,6}{22,4} = 0,3215$  g  $C$  verbrannt. Bei dieser Verbrennung ändert sich das Volumen nicht. Die verbleibende Kohlenstoffmenge, 0,6785 g, verbraucht nach (1) 1,266 l  $CO_2$ , was einer gleich großen Volumzunahme entspricht.

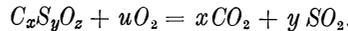
Gesamtvolumen also =  $13 + 1,266 = 14,266$  l.

**192.**  $2CO + O_2 = 2CO_2$ . Der gesamte Sauerstoff wird verbraucht, und ein Rest von 20 ccm  $CO$  verbleibt. Es werden 80 ccm  $CO_2$  mit einem Gewicht von 0,157 g gebildet.

**193.** 2,48 Atm.

**194.** 61,3%  $CaCO_3$ ; 38,7%  $MgCO_3$ .

**195.** Die Formel der Verbindung sei  $C_xS_yO_z$ . Die Verbrennung erfolgt nach der Formel



Da die Anzahl der Sauerstoffatome sich bei der Verbrennung nicht ändern darf, erhält man die weitere Gleichung:

$$z + 2u = 2x + 2y.$$

Aus den Volumangaben erhält man nach dem Gesetz von Avogadro

$$x = y = 1, \text{ sowie } u = 3/2, \text{ folglich } z = 1.$$

Die Formel ist  $COS$ .

**196.**  $Cl_2:2N_2:4SO_2:4CO_2$ . Die einfachste Formel ist also  $C_2N_2S_2Cl$ . Wenn die Molekülformel das  $x$ -fache davon ist, so erhält man  $x \cdot C_2N_2S_2Cl = 303,5$ ;  $x = 2$ .

Die Molekülformel ist  $C_4N_4S_4Cl_2$ .

**197.**  $4C_3H_5O_9N_3 = 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$ ; 5,96 l.

**198.**  $Pb(N_3)_2 = Pb + 3N_2$ ; 65 Atm.

**199.** Aus 1 g  $Fe$  werden  $\frac{2}{55,8}$  g und  $\frac{22,4}{55,8}$  l  $H_2$  gebildet.

„ 1 g  $FeS$  „  $\frac{34,1}{87,9}$  g „  $\frac{22,4}{87,9}$  l  $H_2S$  „

a) Gewichtsverhältnis  $H_2S:H_2 = 10,8$ .

b) Volumverhältnis  $H_2S:H_2 = 0,635$ .

**200.** Vol. = 2,59 l. Gewichts-%  $H_2S = 99,7$ ; Gewichts-%  $H_2 = 0,3$ .

Volum-%  $H_2S = 95,4$ ; Volum-%  $H_2 = 4,6$ .

**201.** 1,95 Atm.

202. ( $3O_2 = 2O_3$ ); 1,86 Volum-%; 2,76 Gewichts-%.  
 203. 828 mm;  $D_H = 20,7$ .  
 204. 5,3% Acetylen; 18,9% Sauerstoff; 75,8% Stickstoff.  
 205. Volum-% : 7,8%  $N_2$ ; 23,3%  $H_2$ ; 68,9%  $NH_3$ .  
 Gewichts-%: 15,2%  $N_2$ ; 3,2%  $H_2$ ; 81,6  $NH_3$ .  
 206 a. 2.  
 206 b. 11.

207. Der Gehalt der Legierung an dem ein zweiwertiges Oxyd liefernden Metall (Atomgewicht  $a$ ) sei  $x$  g und der Gehalt an dem ein vierwertiges Oxyd liefernden Metall (Atomgewicht  $b$ ) sei  $y$  g. Jedes g-atom Metall liefert 1 Mol Wasserstoffgas.

Folglich ist das Wasserstoffvolumen u.Nb.  $= \frac{22,4 \cdot x}{a} + \frac{22,4 \cdot y}{b}$ .

Die Gewichtszunahme bei der Erhitzung = Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs =

$$\frac{O \cdot x}{a} + \frac{2 \cdot O \cdot y}{b}$$

$$x/a = 0,0104; \quad y/b = 0,0098.$$

208. Unter der Annahme, daß die Zusammensetzung  $Cl_xO_y$  ist, gilt:  
 $Cl_xO_y \longleftrightarrow xAgCl$  und  $2Cl_xO_y \longleftrightarrow (x + 2y)O \longleftrightarrow (x + 2y)SO_2$   
 $\longleftrightarrow (x + 2y)BaSO_4$ .

Die Formel ist  $ClO_2$ .

### Zu KAPITEL 7

209. 14.  
 210. a) 13,74; b) 4; c) 54,93.  
 211. 55,0; 3.  
 212. 107,9.  
 213. 65,4.  
 214. 56,8.  
 215. 63,2.  
 216. 109,3.  
 217. 141,2.  
 218. 11,0.  
 219. 9,1.  
 220. 204,2 und 68,2; 204,4 (Mittelwert);  $MeCl$  und  $MeCl_3$ .  
 221.  $MeF_4$ ,  $4H_2O$ ; 233.  
 222. Es werden folgende 3 Gleichungen erhalten:

$$KCl: 48 = 60,81 : 39,19; \quad Ag: KCl = 100 : 69,1;$$

$AgCl: Ag = 132,9 : 100$ . Aus den beiden ersten Gleichungen erhält man das Atomgewicht des Silbers, und daraus durch Einsetzen in die dritte Gleichung das Atomgewicht des Chlors = 35,41. (Nur das Atomgewicht des Sauerstoffs wird als bekannt vorausgesetzt.)

223. 120.  
 224. 208,0.  
 225. 54,93.  
 226. 1,009.

## Zu KAPITEL 8

227. 23,4 g.  
 228. a) 15 ccm; b) 55 ccm.  
 229. 885 ccm.  
 230. 6,58 kg.  
 231. 25 g.  
 232. 0,46 kg 85 %ig und 2,54 kg 20 %ig.  
 233. 0,526 l.  
 234. 1 l 95 %iger Alkohol wiegt 0,817 kg und enthält 0,95 l reinen Alkohol, der  $0,95 \cdot 0,794$  kg wiegt. Gewichts-% also 92,3.  
 235. 0,440 g/ccm; 12,1 m.  
 236. 1,75 g/ccm; 17,8 m.  
 237. 73,0 g und 44,8 l  $HCl$ .  
 238. a) 0,176 m. b) 1,20 m. c) 0,254 m. d) 0,329 m.  
 239. 2,06 m.  
 240. 2,68 g  $H_2SO_4$ ; 2,18 g  $SO_3$ ; 0,875 g  $S$ .  
 241. 0,324 g  $Ag$ .  
 242. 313 ccm.  
 243.  $\left( \frac{5 \cdot Cl}{NaCl} + \frac{2 \cdot Cl}{KCl} \right) \cdot 100 : 107 = 3,73 \%$ .  
 $\left( \frac{5}{NaCl} + \frac{2}{KCl} \right) \cdot 1,06 : 0,107 = 1,11$  g-atome per Liter.  
 244.  $\frac{20,2}{36,5}$  Mole  $HCl$  :  $\frac{79,8}{18}$  Mole Wasser = 1 : 8.  
 245. 162 g Wasser.  
 246. 0,334 m; 0,0327 g  $H_3PO_4$ ; 0,0237 g  $P_2O_5$ ; 0,0103 g  $P$ .

## Zu KAPITEL 9

247. 5,9 g.  
 248. 0,0127.  
 249. a) 4,72 n.  
 b) 3,89 n.  
 c) 0,1016 n.  
 250. 0,0995 n.  
 251. a) 0,0064 g.

- b) 0,0082 g.  
c) 0,0126 g.
252. 17,04 ccm.  
253. 1992 ccm.  
254. 211,8 g.  
255. 11,11 ccm.
256. 551 ccm (es ist hier eine fünfstellige Logarithmentafel zu benutzen; da bei Benutzung einer vierstelligen je nach der Ausführung der Rechnung, verschiedene Resultate erhalten werden).
257. 9,8 ccm.  
258. 0,55 g.  
259. 0,5 l n/2; 1,5 l 0,1 n.  
260. 6,49 ‰.  
261. 92,4 ‰.  
262. 13,5 ccm.  
263. 0,207 n.  
264. 0,240 n.  
265. 8,91 ‰.  
266. 65,3 ccm.  
267. 31,4 ccm.  
268. 2,87 l; 23,7 g.  
269. 581 ccm.  
270. 66 ‰.  
271. 17,44 g.  
272. 95,2 ‰.  
273. 0,275 g.  
274. 0,0540 g/ccm.  
275. 551 ccm *a*; 449 ccm *b*.  
276. 0,99 ccm.  
277. 92 ‰.  
278. 150.  
279. 84,1.  
280. 36 ccm; 92,2 ‰.  
281. 59,6 ‰  $H_2SO_4$ , 21,3 ‰  $HNO_3$ .  
282. 92,0 ‰  $NaOH$ , 3,98 ‰  $Na_2CO_3$ .  
283. 0,029 ‰.  
284. 0,0105 n.  
285. 19,7 ‰.  
286a. 63,0 ccm.  
286b. 0,168 g  $CaO$ .  
287. 3,12 ‰.  
288. 11,2 l u. Nb.  
289. 0,072 g  $Fe_2O_3$ , 0,020 g  $ZnO$ .  
290. 94 ‰.  
291. 1,5 ‰.

- 292a.** 0,64 %.  
**292b.** 0,85 %.  
**293.** Jodzahl =  $\frac{127 (v_0 - v)}{a}$   
**294.** 32,7 %.  
**295.** 0,102 n.  
**296.** 2,52 % ( $O_3 = O_2 + O$ ).  
**297.** 4,96 g.  
**298.** 0,435.  
**299.** 98,4 %.  
**300a.** 26,3 % *NaCl*; 73,7 % *KCl*.  
**300b.** 10 % *HCl*; 5,3 % *NaCl*.  
**301.** 276 g.  
**302.** 45,8 %.  
**303a.** 0,23 n.  
**303b.** 0,513 g.  
**304.** 1,17 %.  
**305.**  $Cl_2O_7$ .

## Zu KAPITEL 10

- 306.**  $p_{15} = \frac{2}{10} \cdot \frac{288}{293} = 0,197 \text{ Atm.} = 149 \text{ mm Hg.}$   
**307.** a) 2,42 Atm. b) 1,29 Atm.  
**308.**  $R = 0,0816.$   
**309.** 15800.  
**310.**  $c = \frac{0,56}{1,86} \text{ Mol auf } 1000 \text{ g Wasser, d. h. } \frac{56}{186} \text{ Mol auf } 1 \text{ l Lösung;}$   
 $p_0 = 6,75 \text{ Atm.}; p_{27} = 7,66 \text{ Atm.}$   
**311.** 9,34 %; 0,3 m.  
**312.** a)  $\frac{0,56}{1,86 (1 + 1)} \text{ Mol } NaCl \text{ kommen auf } 1000 \text{ g Wasser} = 8,81 \text{ g;}$   
 0,151 m;  
 $\text{Gewichts-}\% = \frac{0,881 \cdot 100}{100,88} = 0,87.$   
 b)  $\frac{0,56}{1,86 \cdot 1,92} \text{ Mol } NaCl \text{ auf } 1000 \text{ g Wasser;}$   
 0,156 m;  
 $\text{Gewichts-}\% = 0,91.$   
**313.**  $0,315 = 1,86 \cdot \frac{5}{NaCl} \cdot (1 + a); a = 0,98.$

Im zweiten Fall  $\alpha = 0,91$ .

- 314.** a) 0,32 Atm.  
 b) 0,15 Atm.  
 c) 0,34 Atm.  
 d) 0,12 Atm. (Jedes Molekül erzeugt bei der Dissoziation 4 Ionen.)

**315.** 0,86.

**316.** 0,69.

**317.**  $\frac{17,39 - p}{p} = \frac{2,56 \cdot 18}{60 \cdot 100}$ ;  $p = 17,26$  mm.

**318.**  $M = 127$  (der theoretische Wert ist 138).

**319.**  $\frac{4,620 - 4,585}{4,585} = \frac{2,21(1 + 2\alpha)18}{CaCl_2 \cdot 100}$ ;  $\alpha = 0,57$ .

**320.** Die Gewichtsabnahme der ersten Flasche ist dem Dampfdruck der Lösung  $p$  proportional, die Gewichtsabnahme der zweiten Flasche der Differenz der Dampfdrucke der beiden Flüssigkeiten  $p_0 - p$ .

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{0,0966}{1,4785} = \frac{n}{N}; \quad M = 88.$$

**321.** 8.

**322.** 4.

**323.** Die Molekulargewichte sind 87,4 bzw. 98,2 bzw. 124. Bei der Konzentration Null = 82.

**324.** 592 ccm.

**325.** 1,10 und 34,4 Atm.

**326.** 24 Atm.

**327.** Der Siedepunkt ist 101,08°.

**328.** 0,83; von der geringen Menge Kristallwasser (etwa 0,05 g) ist anzunehmen, daß sie die Lösungsmittelmenge nicht erhöht.

**329.** 1,05%.

**330.** Anzahl Mole Harnstoff auf 1000 g reinen Wassers =

$$= \frac{2 \cdot 1000}{96 \cdot 60} = a.$$

Anzahl Mole  $NaCl$  auf 1000 g reinen Wassers =

$$= \frac{1000}{96 \cdot 58,5} = b.$$

Anzahl Mole der übrigen Stoffe auf 1000 g reinen Wassers =

$$= \frac{1000}{96 \cdot 100} = c.$$

$\Delta = 1,86(a + 2b + c) = 1,50$ . Gefrierpunkt =  $-1,50^\circ$ .

**331.**  $-2,18^\circ$ .

**332.** Der Dissoziationsgrad ist 79,5%, der Druck 2,5 Atm.

**333.** 3,8°.

## Zu KAPITEL 11

334.  $C_3H_6O_2$ .  
 335.  $C_2H_4O_2$ .  
 336.  $C_2H_5J$ .  
 337.  $C_{10}H_8$ .  
 338.  $C_6H_{12}O_6$ .  
 339.  $C_4H_{11}N$ .  
 340.  $C_6H_8O_3Br_2$ .  
 341.  $C_2H_5ON$ .  
 342.  $C_6H_9ClN_2$ .  
 343.  $H \cdot COOH$ .  
 344.  $C_4H_6O_4$ .  
 345.  $C_6H_6O_6S_2$ ; zweibasisch.  
 346.  $CPNa_3O_5$ .  
 347.  $Na_2C_5H_4O_4$ ,  $H_2O$ .  
 348. 16600.  
 349.  $C_6H_6$ .  
 350.  $C_7H_9N$ .  
 351.  $[(CH_3)_2Me]_2SO_4$ ;  $Me = 204$ .

## Zu KAPITEL 12

352. 0,283 g  $NaCl$ , 0,517 g  $KBr$ .  
 353.  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ .  
 354. 40%  $AgCl$ , 60%  $AgBr$ .  
 355.  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ , 6  $H_2O$ .  
 356. 68,7%  $KCl$ , 31,3%  $KBr$ .  
 357. Chlormenge =  $Cl(a - vn AgBr) : (AgCl - AgBr)$ .  
 Brommenge =  $Br(a - vn AgCl) : (AgBr - AgCl)$ .

## Zu KAPITEL 13

358. 36 ccm Sauerstoff und 64 ccm Stickstoff.  
 359. 40 ccm Sauerstoff, 40 ccm  $N_2O$  und 20 ccm  $N_2$ .  
 ( $N_2O$  reagiert mit  $H_2$  nach der Formel  $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ ).  
 360. 11,7%  $H_2$ , 88,3%  $CO$ .  
 361. 30 ccm  $CO$ , 20 ccm  $C_2H_2$ .  
 362. 80,6%  $CH_4$ , 11,3%  $CO$  und 8,1%  $H_2$ .  
 363. 16%  $CH_4$ , 33%  $CO$  und 51%  $C_2H_2$ .  
 364. 10 ccm  $CS_2$ , 90 ccm  $CO$  und 125 ccm  $O_2$ .  
 (der Kohlenstoff beider Verbindungen wird zu  $CO_2$  verbrannt,  
 der Schwefel des Sulfids zu  $SO_2$ ).

- 365.** 10 ccm  $N_2O$ , 5 ccm  $NO$  und 10 ccm  $N_2$   
 ( $H_2$  bildet mit beiden Stickoxyden Wasser und freien Stickstoff).  
**366.** 80%  $CH_4$ , 12%  $C_2H_2$  und 8%  $C_3H_8$ .  
**367.** 0,5%  $CO_2$ , 4%  $C_2H_4$ , 0,5%  $O_2$ , 6%  $CO$ , 40,4%  $CH_4$ , 44,5%  $H_2$ ,  
 4,1%  $N_2$ .  
**368.** 0,87%  $CH_4$ , 1,49%  $N_2$ .  
**369.**  $N_2O_3$ .  
**370.**  $C_2H_6$ .

Zu KAPITEL 14

**371.** a) Wie aus der Formel hervorgeht, werden aus 1 Mol Alkohol und 1 Mol Säure 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser gebildet. Die Alkohol- und Säuremenge beim Gleichgewicht ist deshalb  $= 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$  Mol.

Beträgt das Volumen der Reaktionsmischung im Gleichgewicht  $v$ , so ist die molare Konzentration des Esters bzw. des Wassers  $\frac{2}{3v}$  und die molare Konzentration des Alkohols bzw. der Säure  $\frac{1}{3v}$ .

$$\therefore K = \frac{\frac{2}{3v} \cdot \frac{2}{3v}}{\frac{1}{3v} \cdot \frac{1}{3v}} = 4.$$

Wenn wie in diesem Fall die Anzahl der Moleküle sich bei der Reaktion nicht ändert, so fällt das Volumen der Reaktionsmischung im Gleichgewicht heraus.

b) Beim Gleichgewicht seien  $x$  Mol Alkohol und  $x$  Mol Säure vorhanden. Folglich ist die verbleibende Menge Ester und Wasser  $= (1-x)$  Mol.

$$\therefore \frac{(1-x)^2}{x^2} = 4; \quad x = \frac{1}{3}.$$

Das Endergebnis wird also das gleiche wie unter a); dies ist das Kriterium für ein echtes Gleichgewicht.

**372a.** a) Es seien  $x$  Mol Ester. Daraus werden  $x$  Mol Wasser  $(3-x)$  Mol Alkohol und  $(1-x)$  Mol Säure erhalten.

$$\frac{x^2}{(3-x)(1-x)} = 4; \quad x = 0,903 \text{ Mol.}$$

b) Wir nehmen an, daß bei der Reaktion  $x$  Mol Alkohol und  $x$  Mol Säure gebildet werden

$$\frac{(1-x)(10-x)}{x(x+1)} = 4; \quad x = 0,596.$$

Verbliebene Estermenge  $= 1 - 0,596 = 0,404$  Mol.

**372 b.** 10 g Alkohol entsprechen  $10/46 = 0,217$  Mol und 15 g Essigsäure  $15/60 = 0,25$  Mol. Wir nehmen an, daß beim Gleichgewicht  $x$  Mol Ester und  $x$  Mol Säure gebildet werden.

$$\therefore \frac{x^2}{(0,217-x)(0,25-x)} = 4; \quad x = 0,1547.$$

2,88 g Alkohol, 5,72 g Säure, 13,61 g Ester und 2,78 g Wasser.

**373.**  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ .

Die Formel zeigt, daß aus 1 Mol  $H_2$  und 1 Mol  $J_2$  2 Mol  $HJ$  gebildet werden. Wenn nach Angabe 5,64 Mol  $HJ$  gebildet sind, so ist also die halbe Anzahl oder 2,82 Mol  $H_2$  und  $J_2$  verbraucht worden.

$$\therefore \frac{(5,64)^2}{(2,94-2,82)(8,10-2,82)} = K$$

$$K = 50,2.$$

**374.** Geht man von 1 Mol  $HJ$  aus und zerfallen  $x$  Mol, so erhält man

$$\frac{(1-x)^2}{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}} = 50,2$$

$x = 0,220$ , was 22,0% entspricht.

**375.** Aus dem Gesetz von Avogadro und der Reaktionsformel geht hervor, daß 2 Vol  $SO_2$  sich mit 1 Vol  $O_2$  umsetzen und 2 Vol  $SO_3$  bilden. 100 l des ursprünglichen Gasgemischs enthalten 10 l  $SO_2$  und 90 l  $O_2$ . Beim Gleichgewicht hat man folgende Volumina:  $10 \cdot 0,9 = 9$  l  $SO_3$ , 1 l  $SO_2$  und  $90 - 4,5 = 85,5$  l  $O_2$ .

Folglich beträgt das Gesamtvolumen  $9 + 1 + 85,5 = 95,5$  l.

Aus (13) auf S. 36 erhält man

$$p_{SO_3} = \frac{9}{95,5}, \quad p_{SO_2} = \frac{1}{95,5} \quad \text{und} \quad p_{O_2} = \frac{85,5}{95,5}$$

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2 \cdot p_{O_2}} = 81.$$

**376.** Wenn  $n$  Mole  $PCl_5$  dissoziieren und das Endvolumen zu 1 l angenommen wird, so ist  $n$  aus folgender Formel zu berechnen (vgl. Formel (19), Kap. 5):

$$1 \cdot 1 = n(1+a) \cdot RT$$

$$\left. \begin{array}{l} [PCl_3] = [Cl_2] = n a \\ [PCl_5] = n(1-a) \end{array} \right\} \quad \frac{n^2 a^2}{n(1-a)} = K.$$

$$\frac{n a^2}{1-a} = K.$$

Einsetzen des Wertes von  $n$  gibt:

$$\frac{a^2}{(1-a^2)RT} = K.$$

$$K = 8,14 \cdot 10^{-3}.$$

*Bemerkung.* Werden anstatt der molaren Konzentrationen die in Aufgabe 152 berechneten Partialdrucke verwendet, so erhält man die Gleichgewichtsgleichung:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{a}{1+a}\right)^2}{\frac{1-a}{1+a}} = \frac{a^2}{1-a^2} = 0,316 \sim 0,32.$$

377. Der Dissoziationsgrad sei  $x$ .

$$PCl_5\text{-Menge in Mol} = n = \frac{1}{(1+x) \cdot RT} \quad (a = 0,49, \text{ vgl. Aufgabe 152}).$$

$$\text{Die ursprüngliche Chlormenge ist } m = \frac{1}{R \cdot 293} = 1/24,05 \text{ Mol.}$$

$$[PCl_3] = n x.$$

$$[PCl_5] = n(1-x).$$

$$[Cl_2] = \text{durch Dissoziation gebildetes} + \text{ursprüngliches Chlor} = n x + m.$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsgleichung ergibt

$$\frac{nx(nx+m)}{n(1-x)} = K = 8,14 \cdot 10^{-3}.$$

$$x^2 + \frac{x}{n}(m+K) - \frac{K}{n} = 0.$$

$$x = 0,156.$$

378. Zu Beginn seien  $n$  Mole  $CO_2$  in  $v$  l enthalten, und der Dissoziationsgrad sei  $\alpha$ . Durch Dissoziation werden  $n\alpha$  Mol  $CO$  und  $n\alpha/2$  Mol  $O_2$  gebildet. Außerdem verbleiben  $n(1-\alpha)$  Mol  $CO_2$ . Die Gesamtanzahl Mol ist also

$$= n\alpha + \frac{n}{2}\alpha + n(1-\alpha) = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Das Verhältnis  $n/v$  wird aus den folgenden Gleichungen berechnet:

$$1 \cdot v = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)RT.$$

$$[CO] = \frac{n\alpha}{v}$$

$$[O_2] = \frac{n\alpha}{2v}$$

$$[CO_2] = \frac{n(1-\alpha)}{v}$$

$$K = \frac{\left(\frac{n\alpha}{v}\right)^2 \frac{n\alpha}{2v}}{\frac{n^2(1-\alpha)^2}{v^2}} = \frac{n \cdot \alpha^3}{v2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^3}{2(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) RT} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(0,018)^3}{2(1-0,018)^2(1+0,009)0,082 \cdot 2273} = \\
 &= \frac{(0,018)^3}{2(1-0,027) \cdot 0,082 \cdot 2273} = 1,61 \cdot 10^{-8}.
 \end{aligned}$$

Wird an Stelle der Molarität der Partialdruck verwendet, so erhält man nach S. 36:

$$p_{CO} = \frac{n\alpha}{n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$$

$$p_{O_2} = \frac{n\alpha}{2n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\alpha}{2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$p_{CO_2} = \frac{n(1-\alpha)}{n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{1-\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$$

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2 \cdot p_{O_2}}{(p_{CO_2})^2} = \frac{\alpha^3}{2(1-\alpha)^2\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = 2,9 \cdot 10^{-6}.$$

**379.** Die Dissoziation erfolgt nach der Formel  $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ . Diese Formel hat die gleiche Gestalt wie die für die Dissoziation von  $CO_2$ , und die Gleichgewichtsgleichung ist deshalb der im vorigen Beispiel aufgestellten völlig analog.

$$\therefore \frac{\alpha^3}{0,082 \cdot 3000 \cdot 2 \cdot (1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} = 6,13 \cdot 10^{-6}.$$

$\alpha$ , das relativ zu 1 und 2 eine kleine Zahl darstellt, kann in erster Näherung im Nenner vernachlässigt werden.

$$\alpha^3 = 0,082 \cdot 6000 \cdot 6,13 \cdot 10^{-6}.$$

$$\alpha = 0,14.$$

Wird dieser Wert für  $\alpha$  in den Nenner eingesetzt, so erhält man

$$\alpha = 0,13.$$

**380.** Wie die Reaktionsformel  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  zeigt, werden zur Bildung von 1 Volumen  $NO$   $\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoff und  $\frac{1}{2}$  Volumen Stickstoff verbraucht. 1 l Luft enthält vor der Reaktion  $\frac{1}{5}$  l Sauerstoff und  $\frac{4}{5}$  l Stickstoff. Nach der Reaktion sind 0,022 l  $NO$ , ( $\frac{1}{5}-0,011$ ) l Sauerstoff und ( $\frac{4}{5}-0,011$ ) l Stickstoff vorhanden. Diese Volumina sind aber nach dem Gesetz von Avogadro der Anzahl Mole proportional und können deshalb anstatt der Konzentration in die Formel des Massenwirkungsgesetzes eingesetzt werden:

$$\frac{(0,022)^2}{0,189 \cdot 0,789} = K; K = 3,25 \cdot 10^{-3}.$$

**381.** Wenn die Volumprozentage zu 100  $x$  angenommen werden, so erhält man in Analogie zur vorhergehenden Aufgabe die Gleichung

$$\frac{(0,06)^2}{(0,5 - 0,03)^2} = \frac{(2x)^2}{(1/5 - x)(4/5 - x)},$$

$$x = 6\%.$$

**382a.** Eine neutrale Lösung enthält gleich viele Wasserstoff- und Hydroxylionen, d. h.

$$[H^+] = [OH^-].$$

Wird  $[OH^-]$  im Ausdruck für das Ionenprodukt des Wassers (S. 115) eliminiert, so erhält man bei 25°

$$[H^+]^2 = 10^{-14}; [H^+] = (10^{-14})^{1/2} =$$

$$= 10^{-7} \text{ Grammionen pro l} = 1,008 \cdot 10^{-7} \text{ pro l} \cdot [OH^-] = 10^{-7} \text{ Grammionen pro l} = 17 \cdot 10^{-7} \text{ g pro l. Analog erhält man für } 37^\circ$$

$$[H^+]^2 = 2,6 \cdot 10^{-14}; [H^+] = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Grammionen bzw. g pro l.

$$[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ Grammionen} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ g pro l.}$$

**382b.**  $p_H = 7$  bei 25° und 6,80 bei 37°.

**383.** a)  $[OH^-] = 0,193 \cdot 0,01 = 1,93 \cdot 10^{-3}$  Grammionen pro Liter.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{1,93 \cdot 10^{-3}} = 5,18 \cdot 10^{-12} \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad .$$

$$\text{b) } [OH^-] = \frac{0,92}{64} = 1,44 \cdot 10^{-2}$$

$$[H^+] = 7 \cdot 10^{-13}.$$

**384.**  $1 \cdot 0,1 = v \cdot 0,1 \cdot 0,013$ ;  $v = 76,9 \text{ l.}$

**385.** a)  $\frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .  $Ac^-$  = negatives Ion der Essigsäure.

Die Konzentration des undissoziierten Teils der Säure = Gesamtkonzentration — Konzentration des dissoziierten Anteils. Folglich ist  $[HAc] = 0,1 - [H^+]$ . Weiterhin ist  $[Ac^-] = [H^+]$

$$\frac{[H^+]^2}{0,1 - [H^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$[H^+]$  ist eine kleine Zahl und kann im Vergleich zu 0,1 vernachlässigt werden.

$$0,1 \text{ n Lösg. : } [H^+] = 1,34 \cdot 10^{-3}; p_H = 2,87$$

$$1 \text{ n Lösg. : } [H^+] = 4,24 \cdot 10^{-3}; p_H = 2,37$$

$$\text{b) } \frac{[H_4N^+][OH^-]}{[H_4NOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0,1 - [OH^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{annähernd } [OH']^2 = 0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,34 \cdot 10^{-3};$$

$$[H'] = 0,75 \cdot 10^{-11}; p_H = 11,13.$$

**386.** Für die Konzentration  $C$  der Benzoesäure gilt

$$\frac{[H']^2}{C - [H']} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ und } \frac{[H']^2}{0,1 - [H']} = 1,4 \cdot 10^{-4}.$$

Die beiden Gleichungen geben  $(C - [H']) \cdot 6 \cdot 10^{-5} = (0,1 - [H']) \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}$ .

$[H']$  ist eine kleine Zahl und kann im Vergleich zu  $C$  und  $0,1$  vernachlässigt werden.

$$\text{Folglich } C \cdot 6 \cdot 10^{-5} = 0,1 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$C = 0,233 \text{ m.}$$

**387.** Ist die molekulare Konzentration  $C$ , die Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure  $[H_1]$  und die der Borsäure  $[H_2]$ , so erhält man

$$\frac{[H_1]^2}{C - [H_1]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ und } \frac{[H_2]^2}{C - [H_2]} = 6 \cdot 10^{-10}.$$

$[H_1]$  und  $[H_2]$  können auf Grund der in der Aufgabe angegebenen Bedingungen im Vergleich zu  $C$  vernachlässigt werden.

$$\dots \frac{[H_1]}{[H_2]} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-10}}} = 173.$$

**388.** Durch direktes Einsetzen in das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erhält man:

$$K = 1,83 \cdot 10^{-5}; 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ und } 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

$$\mathbf{389.} \quad K = \frac{2,75 \cdot 10^{-3} \cdot 2,75 \cdot 10^{-3}}{0,1035 - 0,0028} = 7,53 \cdot 10^{-5}.$$

$$\mathbf{390.} \quad \alpha = 0,27.$$

**391a.**  $[H']$  in reiner  $0,1 \text{ n}$  Essigsäure ist in Aufgabe 385a berechnet und zu  $1,34 \cdot 10^{-3}$  gefunden.

Auch nach dem Zusatz von  $NaAc$  muß die Dissoziationsgleichung der Säure gültig sein:

$$\frac{[H'] \cdot [Ac']}{[HAc]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Auf Grund der geforderten elektrischen Neutralität der Lösung erhält man:

$$[Na'] + [H'] = [Ac'] + [OH'].$$

In dieser Gleichung kann  $[H']$  im Vergleich zu  $[Na']$  und  $[OH']$  im Vergleich zu  $[Ac']$  vernachlässigt werden, folglich ist

$$[Ac'] = [Na'] = \text{der Totalkonzentration des zugesetzten Salzes (unter der Annahme völliger Dissoziation)} = \frac{5 \cdot 1000}{200 \cdot NaAc} = 0,305.$$

Die Konzentration des undissoziierten Anteils ist gleich der Totalkonzentration, vermindert um die Konzentration des dissoziierten Anteils

= 0,1—[H·]. (Hierbei sieht man mit Recht von den wenigen vom Wasser selbst gelieferten H-Ionen ab.) [H·] kann hier im Vergleich zu 0,1 vernachlässigt werden, folglich ist [HAc] = 0,1.

Einsetzen dieser Werte für [Ac'] und [HAc] in die erste Gleichung ergibt

$$[H\cdot] = \frac{0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,305} = 5,9 \cdot 10^{-6}; \quad p_H = 5,23.$$

[H·] ist also durch den Salzzusatz von  $1,34 \cdot 10^{-3}$  auf  $5,9 \cdot 10^{-6}$  gesunken, d. h. um 227 mal kleiner geworden,  $p_H$  ist von 2,87 auf 5,23 gestiegen.

**391b.** Die Salzsäure verdrängt aus dem NaAc eine äquivalente Menge HAc. Mit der gleichen Näherung wie in der vorigen Aufgabe erhält man:

$$\begin{aligned} [HAc] &= \frac{25 \cdot 0,1}{100} = 0,025 \\ [Ac'] &= \frac{1,36 \cdot 10}{NaAc, 3H_2O} = 0,025 \\ [H\cdot] &= 6 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

**391c.** 
$$K = \frac{2,24 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05}{0,05} = 2,24 \cdot 10^{-5}.$$

**392.** 
$$\frac{[H_4N\cdot][OH']}{[H_4NOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Die Forderung nach Elektroneutralität der Lösung ergibt

$$[NH_4\cdot] + [H\cdot] = [Cl'] + [OH'].$$

Hier kann [H·] im Vergleich zu [NH<sub>4</sub>·] und [OH'] im Vergleich zu [Cl'] vernachlässigt werden, folglich ist

$$[NH_4\cdot] = [Cl'] = \text{der totalen Salzkonzentration} = \frac{50}{NH_4Cl}.$$

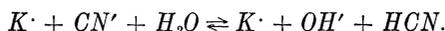
$$[NH_4OH\cdot] = \text{der totalen Basenkonzentration} = [OH'].$$

Da aber [OH'] im Vergleich zur Gesamtkonzentration vernachlässigt werden kann, ist

$$[H_4NOH] = [H_3N] = \frac{10 \cdot 0,91 \cdot 0,25 \cdot 10}{H_3N}$$

$$[OH'] = 2,58 \cdot 10^{-5}; \quad p_H = 9,41.$$

**393.** KCN kann als völlig dissoziiert betrachtet werden. Die Hydrolyse erfolgt nach dem Schema:



Bei Gleichgewicht sollen die beiden folgenden Gleichungen gelten:

$$\frac{[H\cdot][CN']}{[HCN]} = K.$$

$$[H\cdot][OH'] = K_w = 0,6 \cdot 10^{-14}.$$

$$[CN'] = \text{totale Salzkonzentration} = [HCN] = 0,01 = [HCN].$$

Wie die Hydrolysenformel zeigt, wird 1  $OH'$ -Ion gleichzeitig mit 1 Molekül  $H\bar{C}N$  gebildet.

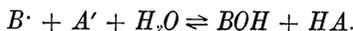
$$\therefore [H\bar{C}N] = [OH'] = \frac{0,6 \cdot 10^{-14}}{1,73 \cdot 10^{-11}} = 3,47 \cdot 10^{-4}$$

$$[CN'] = 0,01 - [OH'] \quad K = 4,8 \cdot 10^{-10}$$

Der Hydrolysengrad ist

$$\frac{3,47 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 0,0347, \text{ d. h. } 3,5 \%$$

**394.** Das Salz wird mit  $BA$  bezeichnet und ist aus der Säure  $HA$  und der Base  $BOH$  aufgebaut. Die Hydrolyse erfolgt nach der Formel



Beim Gleichgewicht sollen für die freie Säure und Base die folgenden Dissoziationsgleichgewichte gelten:

$$\frac{[H'] [A']}{[HA]} = K_s \quad \frac{[B'] [OH']}{[BOH]} = K_b$$

Multiplikation ergibt

$$\frac{[H'] [A'] [B'] [OH']}{[HA] [BOH]} = K_s K_b$$

$[H'] \cdot [OH'] = K_w$ . Durch Inversion erhält man die Hydrolysen-gleichung in ihrer gewöhnlichen Form

$$\frac{[BOH] [HA]}{[B'] [A']} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_s}$$

Ist der Hydrolysengrad  $x$  und hat man zu Beginn 1 Mol Salz auf  $v$  l, so wird

$$[BOH] = [HA] = \frac{x}{v} \quad \text{und} \quad [B'] = [A'] = \frac{1-x}{v}$$

Werden diese Konzentrationswerte in die Hydrolysen-gleichung eingesetzt, so erhält man

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_s} = K_h \text{ (die „Hydrolysenkonstante“).}$$

In diese Formel geht das Volumen nicht ein, die Hydrolyse ist also von der Konzentration unabhängig.

Aus der Dissoziationsgleichung der Säure erhält man

$$[H'] = K_s \frac{[HA]}{[A']} = K_s \frac{x \cdot v}{(1-x) v} = K_s \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot K_s}} = \text{Konstant.}$$

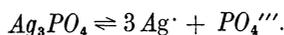
**395.**  $1,3 \cdot 10^{-4}$  g  $AgCl$  in 100 ccm entspricht

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 10}{AgCl} \text{ Mol/l.}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{AgCl}.$$

$$L_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 8,2 \cdot 10^{-11}.$$

**396.** Silberphosphat dissoziiert nach der Formel



Die Löslichkeit in Mol/l ist

$$l = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{Ag_3PO_4}.$$

$$[Ag^+] = 3 l; \quad [PO_4^{3-}] = l.$$

$$L_{Ag_3PO_4} = (3 l)^3 l = 1,57 \cdot 10^{-18}.$$

**397.**  $[Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-9}$ .

In reinem Wasser ist  $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$ , folglich ist  $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-9}}$ .

Bei vollständiger Dissoziation ist die Löslichkeit  $= [Ca^{2+}] =$

$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-9}}$  Mol/l, was  $\sqrt{1,8 \cdot 10^{-9}} \cdot 128,1 = 5,4 \cdot 10^{-3}$  g/l entspricht.

**398.**  $10^{-9}$ ;  $3 \cdot 10^{-12}$  und  $10^{-15}$  in Lösungen von 0,1 n  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$ .

**399.**  $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{-10}$ .

Da aber  $[SO_4^{2-}] < 10^{-6}$ , ist  $[Ba^{2+}] > 10^{-4}$ .

$$\frac{v \cdot 0,1}{1000} = 10^{-4}; \quad v = 1 \text{ ccm } 0,1 \text{ m } BaCl_2\text{-Lösung pro l im Überschuß.}$$

**400.** In völliger Analogie zu Aufgabe 392 erhält man

$$[OH^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 0,25 \cdot 0,91 \cdot H_4NCl}{10 \cdot H_3N} = 1,289 \cdot 10^{-4}.$$

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4 \cdot 10^{-11}.$$

$$[Mg^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-3}.$$

**401.** Nach der Mischung, aber vor der Umsetzung ist  $[Mg^{2+}] = \frac{10}{MgCl_2}$  Mol/l (unter der Annahme völliger Dissoziation).

Zur Verhinderung von Ausfällung muß

$$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 < 4 \cdot 10^{-11},$$

$$\therefore [OH^-]^2 < \frac{4 \cdot 10^{-11} \cdot MgCl_2}{10}.$$

$[OH']$  wird aus folgender Gleichung erhalten (vgl. Aufgabe 392):

$$[OH'] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot H_4NCl}{10 \cdot x},$$

in welcher  $x$  die erforderliche Menge  $NH_4Cl$  in g bedeutet.

Wird  $[OH']$  in den beiden letzten Gleichungen substituiert, so erhält man

$$x = 4,9 \text{ g.}$$

**402.** a) Direktes Einsetzen von 0,85 für  $[H']$  ergibt:

$$[S''] = \frac{0,84 \cdot 10^{-23}}{(0,85)^2} = 1,2 \cdot 10^{-23}.$$

$$\text{b) } [H'] = \frac{1,2 \cdot 0,4 \cdot 10}{36,5} = 1,31 \cdot 10^{-1}; \quad [S''] = 4,9 \cdot 10^{-22}.$$

$$\text{c) } [H'] = 1,8 \cdot 10^{-5}; \quad [S''] = 2,6 \cdot 10^{-14}.$$

**403.** Wird der in Aufgabe 402b berechnete Wert der Sulfidionkonzentration,  $4,9 \cdot 10^{-22}$ , in den Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt der Sulfide eingesetzt, so erhält man die maximale Metallionenkonzentration, die in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung der angegebenen Acidität vorhanden sein kann:

	mol/l	g/l
$Cu^{++}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-19}$
$Ag^+$	$9 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-13}$
$Bi^{+++}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-11}$
$Mn^{++}$	$1 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^7$
$Fe^{++}$	$8 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^4$

Aus diesen Werten geht direkt hervor, daß in den 3 ersten Fällen die Konzentration des Metalls in der Lösung verschwindend klein ist, daß also vollständige Ausfällung erfolgt, während in den beiden letzten Fällen für eine Ausfällung eine so hohe Metallionenkonzentration erforderlich ist, wie sie in Wirklichkeit nicht erreichbar ist.

**404.**  $[S''] = 1,16 \cdot 10^{-23}$ ,  $[Pb^{++}] \cdot [S''] = 3,5 \cdot 10^{-28}$ .

$$[Pb^{++}] = \frac{3,5 \cdot 10^{-28}}{1,16 \cdot 10^{-23}}, \text{ was } 1 \text{ mg } Pb(NO_3)_2 \text{ pro } 100 \text{ ccm entspricht.}$$

0,5% werden also in Lösung verbleiben.

**405.**  $[H'] < 3,6 \cdot 10^{-2}$ .

**406.**  $[Mn^{++}] = \frac{7 \cdot 10^{-16}}{2,6 \cdot 10^{-14}}$  Mol/l, entsprechend 0,406 g  $MnSO_4$  pro

100 ccm. Folglich ist die ausgefällte Menge  $MnSO_4 = 0,6 - 0,406$  g, was 32% entspricht.

Zu KAPITEL 15

407. Die abgeschiedenen Ionengruppen sind:

$Cu^{2+}$	0,330 g	$SO_4^{2-}$	0,498 g
$Fe^{2+}$	0,289 g	$SO_4^{2-}$	0,498 g
$Fe^{3+}$	0,193 g	$Cl^-$	0,368 g.

408. 9,52 l.

409. 1,34 l.

410. 59,4.

411. 90,6 %.

412. 63,28 Stunden.

413. Das gesuchte Verhältnis ist 3:1.

414. 152,3 g.

415. 0,961 KWh.

Zu KAPITEL 16

416. 4,2 Kcal pro g-atom Phosphor.

417. 99420 cal.

418. 97689 cal.

419. a) 83,6 kcal.

b) 97,4 kcal.

420. Wir erhalten als Verbrennungswärme des Methans 212400 cal, woraus sich die Bildungswärme zu 22600 cal berechnet.

421. 91640 cal.

422. 13<sup>o</sup>,74.

423. 42420 cal.

$$424. Q_1 = \frac{17860}{1 + 1,8} = 6379 \text{ cal.}$$

$$Q_2 = \frac{17860 \cdot 2}{2 + 1,8} = 9400 \text{ cal.}$$

woraus folgt:  $Q_2 - Q_1 = 3021 \text{ cal.}$

---

## Register zu den Aufgaben

Die Zahlen bedeuten die Nummern der Aufgaben. In das Register sind hauptsächlich Aufgaben aus den Kapiteln 1, 2, 4, 6 und 9 aufgenommen worden.

Wasserstoff: 134, 157, 158, 162, 166.

Sauerstoff und einfache Verbrennungen: 71—73, 78, 79, 226, 173.

Wasserstoffsuroxyd: 14, 186, 287.

Ozon: 202, 296.

Chlor: 169—172, 81, 190, 290, 208, 305.

Chlorwasserstoff: 127, 137, 82, 93, 244, 252.

Brom, Jod und Fluor: 104, 97, 291; 5, 3, 303, 305; 85.

Schwefelwasserstoff: 88, 176, 199, 200.

Schwefeldioxyd: 87, 177—179, 10, 16.

Schwefelsäure: 37, 87, 177, 178, 269, 264, 266, 270.

Stickstoff und Luft: 128, 129, 133, 135, 139.

Ammoniak: 49, 83, 165, 175, 183, 185, 262, 267, 277.

Stickstoffoxyde und Salpetersäure: 1—4, 6, 84, 92, 189a, 174.

Phosphor: 4, 43, 75, 81, 92, 116, 111, 181, 28, 246.

Oxyde des Kohlenstoffs: 159, 160, 161, 164, 191, 192.

Kohlenwasserstoffe, Leuchtgas und ihre Verbrennung: 163, 167, 168, 184, 193.

Kieselsäure: 50, 115, 188.

Bor: 20, 86, 218.

Alkalimetalle: 90, 91, 102, 109, 45, 160, 115, 172, 175, 180, 254, 280, 282.

Calcium: 101, 194, 273, 286b, 294.

Barium: 76, 51, 119, 281—283.

Magnesium: 19, 110.

Aluminium, Zink: 23, 35, 95; 89, 189b.

Kupfer: 34, 87, 88, 99, 52.

Silber: 212, 216, 297—300.

Arsen, Antimon: 5, 182, 292, 304; 74, 107.

Chrom: 15, 16, 26, 27, 80, 94, 103, 295.

Mangan: 10—14, 22, 100, 108, 248, 284—290.

Eisen: 78, 96, 105, 112, 113, 117, 190, 118, 285, 289.

---

## Stichwortverzeichnis

- Absolute Temperatur 32  
Äquivalentgewicht, der Elemente 55 ff.  
—, von Verbindungen 70 ff.  
Atomgewicht, Best. 58 ff.  
—, Def. 2  
Atomwärme 59  
Ausbeute, bei chemischen Umsetzungen 27  
AVOGADROSCHES Gesetz 34
- Basen, Äquivalentgewicht von 70  
Binäre Formeln 7 f.  
BOYLE-MARIOTTESCHES Gesetz 32
- Dampfdruckerniedrigung 86  
Dichte, der Gase 37 f.  
Dissoziation, thermische 38 ff.  
—, elektrolytische 88, 114  
Dissoziationsgrad 39, 88  
Dissoziationskonstante 114  
Dualistische Formeln 7 f.  
DULONG u. PETITS Gesetz 59
- Elektrolyse 121 ff.  
Elektrolytische Dissoziation 88, 114  
Elektronen, Aufnahme u. Abgabe von 9, 73  
Elementaranalyse 94 ff.  
Empirische Formeln 18 ff.
- FARADAY, Gesetz von 121
- Gasanalyse 106 ff.  
Gasdichte 37 f.  
Gasgemische 35 f.  
Gasgesetze 32 ff.  
Gaskonstante, die universelle 34  
GAY-LUSSACSCHESES Gesetz 32
- Gefrierpunktserniedrigung 87  
Gesetz, von der Konstanz der Masse 1  
—, von der Unveränderlichkeit der Grundstoffe 1  
—, der konstanten Proportionen 1  
Gewichtsprozent einer Lösung 64  
Gleichgewichtskonstante 113  
Grammäquivalent, der Elemente 55 ff.  
—, von Verbindungen 70, 74  
Grammatom, Def. 3  
Grammolekül, Def. 3
- Indikator 69  
Indirekte Analyse 103  
Ionenprodukt des Wassers 115  
Isomorphe Elemente 20
- Koeffizienten, der Reaktionsformel 4 ff.
- Löslichkeitsprodukt 116  
Lösung, Def. 64
- Maßanalyse 69 ff.  
Massenwirkungsgesetz 113 ff.  
Mineralien, Formeln für 20  
Molare Konzentration 65  
Molarität 65  
Molekulargewicht, Def. 2  
—, Bestimmung 36, 86 ff., 95  
Molekülformeln 19, 95 ff.  
Molvolumen 34, 46 ff.
- Normalbedingungen, für Gasen 33  
Normalität 69 ff.
- Osmotischer Druck 85 ff.  
Oxydation, Def. 9  
Oxydationsmittel 9, 71 ff.

- Partialdruck 35  
Partialreaktionen 4ff.  
 $p_H$  116
- Reaktionsformeln, Aufstellung von 4ff.  
Reduktion, Def. 9  
Reduktionsmittel 9, 71ff.  
Reversible Reaktionen 39, 113ff.
- Salze, Äquivalentgewicht von 71  
Säuren, Äquivalentgewicht von 70  
Siedepunktserhöhung 86  
Stöchiometrie, Def. 1
- Thermochemie 124ff.  
Thermochemische Reaktionsformeln  
124ff.  
Titration 69
- Valenz 55  
Volumetrie 69ff.  
Volumprozent, von Gasen 36  
—, von Lösungen 65
- Wärmetönung 125  
Wasserstoffexponent 116  
Zustandsgleichung der Gase 32ff.

# Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker

## Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik

Von

**Dr. HUGO SIRK**

Dozent an der Universität Wien  
Ehemaliger Professor an der Universität Laibach

XII, 268 Seiten, mit 126 Abbildungen und 1 Ausschlagtafel (1941)

Preis geb. RM. 12.—

*Der leitende Grundgedanke dieses Buches wurde die Erarbeitung der mathematischen Begriffe an Beispielen aus den Naturwissenschaften und möglichst viel Übung an Fachbeispielen. Die Beispiele sind womöglich der Chemie entnommen, da der Chemiker erfahrungsgemäß nur selten Zeit findet, eine mathematische Vorlesung durchzuarbeiten. . . Die Beispiele umfassen auch das Gebiet der Physik, weil neben dem Physiker auch der Chemiker zu seiner dringend nötigen physikalischen Ausbildung die Anwendungen der Analysis auf die für ihn unbedingt notwendigen Kapitel braucht.*

*Die schwierigsten Begriffe, wie Grenzwerte, Differentialquotienten, Differential, Integralrechnungen werden in größter Klarheit behandelt, und zahlreiche Abbildungen unterstützen die an sich leichte Verständlichkeit der Ausführungen. . .*

*Die gründliche Bearbeitung des Stoffes, die klare und exakte Darstellungsweise werden dazu beitragen, dem Buch, das für die Studierenden aller Naturwissenschaften bestimmt ist, die größte Verbreitung zu geben.*

**Wiener Pharmazeutische Wochenschrift**

*Der Verfasser beweist große pädagogische Erfahrung. . . Wer Mühe hat, abstrakt mathematische Gedankengänge zu verfolgen, wird bei der verwendeten Lehrmethode sicher zu einer gewissen Beherrschung der Differential- und Integralrechnung geführt, auch in die Elemente der Differentialgleichungen eingeführt. Sehr wichtig ist, daß der Verfasser auch die für die Anwendungen so wichtigen Funktionen mehrerer unabhängiger Variablen behandelt. . . Wertvoll ist auch ein Anhang von 33 Seiten, der unter Verzicht auf Vollständigkeit und strengen logischen Aufbau ein Repetitorium der Elementarmathematik bietet. Ein 4seitiges Inhaltsverzeichnis und ein 22seitiges sehr weitgehendes Namen- und Sachverzeichnis erleichtern die Benützung des wertvollen Buches.*

**Schweizer. Zeitschrift f. Vermessungswesen**

## REMSEN-REIHLEN

# Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von

**Dr. HANS REIHLEN**

a. o. Professor an der Universität Tübingen

II., durchgesehene und verbesserte Auflage

XVI, 326 Seiten, mit 59 Abbildungen und 4 Tafeln (1940)

Preis geb. RM. 10.—

*Wenn ein Buch in so vielen Auflagen erschienen ist wie das vorliegende, dann ist dies der beste Beweis dafür, daß es sich bewährt hat. . . Das in weiten Kreisen beliebte Buch wird auch in der neuen Auflage seine Aufgabe erfüllen, die Studierenden in zweckmäßiger Weise in das Studium der Chemie einzuführen. . . Dabei kommt ihm besonders zugute, daß es frei von für den Anfänger zunächst schwerverständlichen physikalischen Ableitungen ist. Die äußere Aufmachung ist bei gleichem Preis besser geworden.*

**Zeitschrift für Elektrochemie**

*Kurz, klar und leicht verständlich ist dieses Buch geschrieben. Es belastet nicht den jungen Studierenden mit den für ihn am Anfang schwerverständlichen physikalischen Ableitungen. In der neuen Auflage wurde auch den gewaltigen Fortschritten und Anforderungen der Technik Rechnung getragen. Dadurch wird dieses Buch sicher neue Freunde in den Kreisen der jungen Techniker und angehenden Ingenieure finden. Dieses Lehrbuch, das heute soviel Hürern der Naturwissenschaften, Pharmazie und Medizin wertvolle Dienste leistet, wird auch den alten Berufsleuten, die draußen im Leben stehen, eine angenehme Wiederholung und Auffrischung ihrer chemischen Kenntnisse sein.*

**Wiener Pharmazeutische Wochenschrift**

---

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

# Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von

**Dr. HERMANN ULICH**

o. Professor für physikalische Chemie und Direktor des Instituts für physikalische Chemie  
und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

unter Mitarbeit von Dr. habil. **K. Cruse**, Assistent am Institut für theoretische  
Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

**2., veränderte und ergänzte Auflage**

XVI, 324 Seiten, mit 79 Abbildungen (1940). Preis geb. RM. 12.—

*Daß das vorliegende Lehrbuch einem tatsächlich vorhandenen Bedürfnis entspricht, dafür zeugt die Notwendigkeit der Neuauflage des erst 1938 erschienenen Werkes. Es will allen denjenigen, welche „die physikalische Chemie nur als Hilfswissenschaft betreiben“, die Grundlehren übermitteln, d. h. es erfaßt die weiten Kreise der Chemiker und Physiker, der Hüttenleute und Ingenieure, der Biologen und Physiologen, die sämtlich, wenn auch in verschiedenen Ausmaßen, bei ihren wissenschaftlichen oder praktischen Arbeiten sich der Denk- und Forschungsmittel der physikalischen Chemie bedienen müssen...*

*Es verdient eine uneingeschränkte Anerkennung, wie der Verf. das reiche Material auf dem beschränkten Raum meistert, indem er in knapper und klarer Darstellung das ganze Gebiet der modernen und modernsten physikalischen Chemie schildert, dabei aber noch Übungsaufgaben und Schriftlernachweise angliedert. Daß das gediegene Buch auch in seiner Ausstattung und seinem Preise nach lobenswert ist, set ebenfalls hervor-*

**Chemiker-Zeitung**

*Die Art, mit der die Probleme der physikalischen Chemie dargestellt werden, kann als sehr glückliche bezeichnet werden. Erleichtert wird die Einführung wesentlich durch die hier und da eingestreuten Übungsaufgaben.*

**Berichte über die ges. Biologie. Abt. B**

# Lehrbuch der organischen Chemie

Von

**Dr. WOLFGANG LANGENBECK**

o. Professor und Direktor des Instituts für organische Chemie  
der Technischen Hochschule Dresden

**2., verbesserte und ergänzte Auflage**

XV, 537 Seiten, mit 5 Abbildungen (1940). Preis geb. RM. 15.—

*Die Tatsache, daß nach 1½ Jahren eine Neuauflage des vorstehenden Buches notwendig geworden ist, läßt klar erkennen, daß ein Bedürfnis für dieses moderne Lernbuch der organischen Chemie vorhanden ist. Der neuartige Aufbau des Werkes, die besondere Berücksichtigung der für unsere Zeit programmatischen Begriffe „Totalsynthese“, „Rohstoffe“ und „Naturstoffe“, die erstmalige breitere Behandlung wichtiger chemischer und biochemischer Kapitel, insbesondere der chemischen Katalyse, haben sich als gerechtfertigt erwiesen. Alle an der Chemie und am chemischen Studium Interessierten, Chemiker, Techniker, Mediziner, Pharmazeuten, Anfänger wie Fortgeschrittene, werden den neuen, auf den letzten Stand der Forschung gebrachten „Langenbeck“ willkommen heißen.*

**Kolloid-Zeitschrift**

*... Man erkennt in diesem Abschnitt die besonderen Verdienste, die der Verfasser sich durch eigene Arbeiten gerade auf diesem Gebiet erworben hat, und man begrüßt es besonders, daß die Katalyse im vorliegenden Lehrbuch — im Gegensatz zu anderen — den Raum einnimmt, der ihr zukommt. Die vortreffliche Auswahl des Stoffes ist in klarem und leicht faßlichem Stil und in übersichtlichem Druck wiedergegeben; dadurch ist das Werk nicht nur ein gutes Lehrbuch für den Anfänger, sondern auch eine fesselnde Lektüre für den Fortgeschrittenen. Es ist gleichermaßen geeignet für Chemiker wie für chemisch interessierte Mediziner, Pharmazeuten und Biologen. Gerade dem Biologen möchte Ref. dieses Buch zum Studium warm empfehlen. Es wird den Wunsch des Verfassers, „neue Anregungen zu geben“, bestimmt erfüllen und darüber hinaus neue Begeisterung erwecken...*

**Biologisches Zentralblatt**

---

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

## Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**, ord. Prof. und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden, i. R. Mit einem Begleitwort von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Fritz Foerster** †, Geheimer Hofrat, ord. Prof. u. Direkt. des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden. **5.**, veränderte Auflage. XVI, 276 Seiten, mit 90 Abb., 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (1940). Geb. RM. 10.—

*Dieses vortreffliche Praktikumsbuch, mit dessen Hilfe seit 1912 wohl Zehntausende von Chemikern an Dutzenden von physikalisch-chemischen Instituten in die Grundlagen der Elektrochemie eingeführt wurden, ist nach längerer Zeit nunmehr wieder in einer Neuauflage erschienen . . . Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch die Neuauflage des Müllerschen Praktikums an zahlreichen Unterrichtsstätten eingeführt werden und erneut für Tausende von Chemikern als Führer in den Anwendungen der Elektrochemie dienen wird.*

*Zeitschrift für physikalische Chemie*

## Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse

Von Prof. Dr. **Erich Müller**, Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden, i. R. **5.**, verb. und verm. Auflage. XX, 276 Seiten, mit 92 Abb. (1932). RM. 14.50, geb. RM. 16.—

*Durch eine neuartige Anordnung des Stoffes und durch 5 sinnreiche Übersichtstabellen, die das Sachregister vertreten, wird dem Leser sehr erleichtert, für jeden Fall festzustellen, welche potentiometrische Methode für die Bestimmung einer Substanz oder für die Trennung mehrerer Substanzen in Betracht kommen. So ist die neue Auflage, was die früheren waren: ein ausgezeichnetes und unentbehrliches Führer auf dem reich ausgebauten Gebiet der potentiometrischen Maßanalyse.*

*Zeitschrift für Elektrochemie*

## Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie

Von Dr. **Georg Grube**, ord. Prof. und Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. **2.**, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII, 495 Seiten, mit 165 Abb. (1930). RM. 23.—, geb. RM. 25.—

*Der Schwerpunkt dieses Buches, das aus Vorlesungen des Verfassers hervorgegangen ist, liegt in der Darstellung der wichtigsten Vorgänge modernerer angewandter Elektrochemie. Diese Vorgänge haben meistens ein chemisches Ziel, und es genügt daher an dieser Stelle der Hinweis, daß Grubes Buch nach Umfang und moderner Einstellung wohl die geeignetste Quelle darstellt, sich rasch über die praktisch wichtigsten elektrochemischen Vorgänge zu unterrichten und an Hand des reichlichen Literaturverzeichnisses auch zu den Originalarbeiten vorzudringen.*

*Physikalische Zeitschrift*

## Sphärische Trigonometrie

Eine systematische Darstellung für den praktischen Gebrauch, zugleich eine kritische Studie über Auflösung sphärischer Dreiecke. Mit einem Anhang: Anwendungen in der Kristallberechnung. Von Dr. **Franz Raaz**, Privatdozent an der Universität Wien. 67 Seiten, mit 11 Abb. (1928). Kart. RM. 6.—

## Anorganisch-chemisches Praktikum

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **W. Manchot**, Geh. Reg.-Rat, ord. Prof. und Leiter des Anorganischen Instituts der Technisch. Hochschule München, ord. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 Seiten, mit 15 Abb. (1935). RM. 4.30

## Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. **11.**, unveränd. Auflage. XVI, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Taf. (1937). Kart. RM. 10.80

## Kolloidik

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft. Von Dr. **A. von Buzágh**, a. o. Prof., Leiter der chemisch-technologischen und kolloidchemischen Abteilung des Instituts für allgemeine Chemie an der Univ. Budapest. XII, 323 Seiten, mit 68 Abb. und 18 Tab. (1936). RM. 15.—, geb. RM. 16.50

## Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. **H. Rheinboldt**, Bonn. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. **Paul Pfeiffer**, Bonn. XX, 326 Seiten, mit 112 Abb. (1934). Geb. RM. 10.—

## **Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse**

**Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien** Von Dr. C. A. Rojahn †, weil. ord. Prof. der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. d. S. Durchgesehen von ord. Prof. Dr. O. Keller, Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Univ. Jena. 6., verbesserte Auflage. XV, 256 Seiten, mit 14 Abb. (1939). Geb. RM. 11.—

## **Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse**

**nebst Abriss der Grundlagen der allgemeinen Chemie. Zum Gebrauche in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien.** 3., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. C. A. Rojahn †, weil. ord. Prof. der pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. VI, 233 Seiten, mit 12 Abb. (1935). Geb. RM. 10.—

## **Quantitative Analyse**

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. Otto Brunck, Bergakademie Freiberg. VIII, 223 Seiten, mit 8 Abb. (1936). Geb. RM. 9.—

## **Einleitung in die chemische Analyse**

Von Prof. Dr. L. Medicus. 4 Bände.

Band I: **Qualitative Analyse.** 22. und 23., verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 Seiten, mit 3 Abb. (1931). Kart. RM. 5.—

Band II: **Maßanalyse.** 11., verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 Seiten, mit 7 Abb. (1922). Kart. RM. 3.60. (Neuaufgabe in Vorbereitung).

Band III: **Gewichtsanalyse.** 7., verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt. VIII, 228 Seiten, mit 8 Abb. (1922). Kart. RM. 3.60

Band IV: **Technisch-chemische Analyse.** 3., vollständig umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelm ann. XII, 172 Seiten, mit 23 Abb. (1931). Kart. RM. 6.—

## **Maßanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6**

Von ord. Prof. Dr. K. H. Bauer, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Leipzig. (*Die Lehrapotheke, Bd. 2.*) VIII, 40 Seiten. (1939). Kart. RM. 2.—

## **Einführung in die organisch-präparative Pharmazeut. Chemie**

Mit einem Anhang: **Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse.** Von Prof. Dr. K. Winterfeld, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. VIII, 272 Seiten, mit 65 Abb. (1937). RM. 9.80, geb. RM. 11.—

## **Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie**

Unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. Hans Wojahn, Dozent für pharmazeutische Chemie an der Universität Kiel. VIII, 185 Seiten, mit 6 Abb. (1938). Geb. RM. 10.—

## **Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen**

Von Dr. phil. habil. Dr. med. Siegfried Koller, Leiter des Biostatistischen Instituts an der Universität Berlin. VIII, 74 Seiten, mit 6 Abb. und 15 Tafeln (darunter 4 Bildtafeln in Lichtdruck). Groß-Oktav. (1940). In Leinen geb. RM. 10.—

## Anweisung zum Gebrauch der Logarithmentafel

*Beispiel 1.* Bestimme den Logarithmus für 168,7.

Aus der Tafel erhält man direkt für 168 die Mantisse	2253
Hierzu wird die Zahl addiert, die in den Proportionalteilen in der Vertikalkolumne 7 und auf derselben Zeile wie die Mantisse 2253 steht . . . . .	18
$\therefore \text{Log } 168,7 = 2,2271$	

*Beispiel 2.* Bestimme die Zahl (Antilogarithmus) für 0,7749—1.

Aus der Tafel für Antilogarithmen erhält man direkt für .774 . . . . .	5943
Hierzu wird die Zahl addiert, die in den Proportionalteilen in der Vertikalkolumne 9 und auf derselben Zeile wie die Zahl 5943 steht . . . . .	12
$\therefore \text{die Zahl} = 0,5955$	