

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Grundlagen der Stöchiometrie

Die Chemiker des 18. Jahrhunderts waren in gewisser Hinsicht immer noch an das alchemistische Denken gebunden. Sie betrachteten nämlich die Substanzen immer noch vorwiegend in Bezug auf ihre Qualitäten und erkannten trotz immer häufigerer Verwendung der Waage nicht die Bedeutung einer mengenmäßigen Darstellung in der Chemie.

Es waren LOMONOSSOW und LAVASOIR, die aufgrund von Untersuchungen der quantitativen Verhältnisse bei chemischen Reaktionen ein fundamentales Gesetz entdeckten, auf welchem die gesamte Wissenschaft der quantitativen Chemie beruht, nämlich das Gesetz von der Erhaltung der Masse.

LAVOISIER wandte sich in mehreren Veröffentlichungen in erster Linie gegen die STAHL'sche Phlogistontheorie, die sich über ein halbes Jahrhundert lang behaupten konnte.

Er erkannte, daß bei allen chemischen Reaktionen das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer unverändert bleibt.

Dieser Fundamentalsatz der Massenerhaltung ist am sorgfältigsten von dem deutschen Physikochemiker LANDOLT und dem ungarischen Physikochemiker EÖTVÖS experimentell überprüft worden. LANDOLT bediente sich dabei eines zweiseitenkligen Gefäßes, das sie hier abgebildet finden. In die beiden Schenkel füllte er je eine von zwei sich chemisch umsetzenden Lösungen ein, schmolz die Gefäßöffnungen zu und wog es mit der größtmöglichen Sorgfalt ab. Durch Umdrehen des Gefäßes wurden die Lösungen zusammengebracht

Chemie in der Schule: www.chids.de
und nach Beendigung der Reaktion erneut das Gewicht fest-

gestellt. Ich möchte Ihnen diesen klassischen Versuch von LANDOLT einmal mit einem vom Original leicht abgewandelten Gefäß demonstrieren.

LANDOLT und EÖTVÖS konnten die Gültigkeit des Gesetzes der Massenerhaltung innerhalb der Grenzen der Wägegenauigkeit bestätigen. - wir wissen heute, daß bei chemischen Reaktionen nicht nur ein Stoffumsatz, sondern auch ein Energieumsatz erfolgt, und die Masse nach der EINSTEIN'schen Beziehung $E = m \cdot c^2$ mit der Energie korreliert ist.

Neben dem Massenerhaltungssatz war ein weiteres Prinzip begleitend für die Weiterentwicklung der Chemie. Es war die Grundvorstellung, daß jede Verbindung aus unveränderlichen einfachen Substanzen besteht. Auf der Basis dieser beiden Prinzipien wurden nun die Massenverhältnisse untersucht, in welchem sich chemische Grundstoffe miteinander vereinigen. Diese Untersuchungen führten zu den wichtigsten Gesetzen der Stöchiometrie. Die Stöchiometrie ist das Teilgebiet der Chemie, das sich mit der zahlenmäßigen Erfassung von chemischen Vorgängen befaßt. Die wörtliche Übersetzung dieses Begriffes bedeutet Messen von Grundstoffen. Dem französischen Chemiker Joseph Louis PROUST gelang es aufgrund quantitativer Analysen zur Feststellung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen eine weitere Gesetzmäßigkeit zu erkennen, die er 1800 in einem Gesetz formulierte, das man als das Gesetz der konstanten Proportionen bezeichnet. Es lautet: Das Massenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender Elemente ist konstant, oder anders ausgedrückt: Verschiedene

ein Experiment verdeutlichen.

Es handelt sich dabei um die Reaktion von elementarem Kupfer mit elementarem Jod unter Bildung von KupferI jodid. ..

Die Voraussetzung für die Bestätigung des Gesetzes der konstanten Proportionen ist natürlich, daß sich die beiden Elemente in einem stöchiometrischen Verhältnis miteinander vereinigen und nicht mehrere Wertigkeitsstufen an der Verbindungsbildung beteiligt sind. Aus diesem Grunde führt auch der in Lehrbüchern häufig angegebene Versuch, bei dem Kupfer mit Schwefel zur Reaktion gebracht wird, bei der Ermittlung des Massenverhältnisses der beiden Elemente nur zu unbefriedigenden Ergebnissen.

In einer Chemie-Arbeitsgemeinschaft könnte man den Versuch in zahlreichen Parallelen durchführen und für das Massenverhältnis von Jod zu Kupfer einen statistischen Wert ermitteln. Es ist selbsterklärend, daß durch sorgfältiges Arbeiten die möglichen Fehler sehr gering gehalten werden können und man sich auf diese Weise dem theoretischen Wert von 1,99 in entsprechendem Maße annähern kann.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse und den konstanten Proportionen, sowie die Neufassung des Elementbegriffes durch BOYLE führten schließlich den englischen Naturforscher JOHN DALTON im Jahre 1803 zu seiner Atomhypothese.

Die Atomhypothese wurde bereits im 5. Jahrhundert vor Chr. von Leukipp und DEMOKRIT formuliert, aber immer wieder umgestoßen. DEMOKRIT schrieb etwa 420 v. Chr. : Scheinbar

Proben derselben Verbindung enthalten die Elemente stets im gleichen Mengenverhältnis.

PROUST vertrat die Ansicht der konstanten Proportionen gegen den heftigsten Kritiker, den berühmten BERTHOLLET, welcher der Meinung war, daß konstante Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen nicht die Regel wären, und die Zusammensetzung von Verbindungen von deren Herstellungsweise abhängt. - In der Tat existieren solche Verbindungen. Sie werden heute als berthollide Verbindungen bezeichnet. Zum Beispiel sind viele intermetallische Verbindungen berthollid. Die Schwankungsbreite der Zusammensetzung hat bei den meisten bertholliden Verbindungen ihre Ursache darin, daß in begrenztem Ausmaß Atome der einen Art Atome der anderen Art im Kristallgitter vertreten können, wie bei den Mischkristallen. Im Gegensatz zu den bertholliden Verbindungen bezeichnet man solche Verbindungen, deren Zusammensetzung konstant ist, als daltonid. Die berechtigten Einwände BERTHOLLET's vermögen jedoch nicht, das Großartige der Entdeckung PROUST's und deren Bedeutung zu schmälern. Sie brachte nur eine Beschränkung des Gesetzes der konstanten Proportionen auf die daltoniden Verbindungen. Auch die Entdeckung der Isotope machte es nötig, das Gesetz der konstanten Proportionen neu zu fassen. Es ist nämlich nur dann erfüllt, wenn die Isotope eines Elementes gleichförmig verteilt und keiner zeitlichen Änderung unterworfen sind. In diesem Falle ist das Zahlenverhältnis der Isotope eines Elementes konstant und unabhängig von der Probesubstanz und führt folglich auch zu konstanten Massenverhältnissen bei der Verbindungsbildung.

Das Gesetz der konstanten Proportionen möchte ich durch

annehmen würde. Dies ist auch der Grund dafür, daß das PROUST'sche Gesetz der konstanten Proportionen durch DALTON deutlich unterstützt wurde, der dadurch seine Atomhypothese mehr Nachdruck verleihen wollte. Allerdings konnte er nicht erklären, warum sich die Atome stets im gleichen bestimmten Zahlenverhältnis verbinden.

Hingegen zog er aus der Atomhypothese die Folgerung, daß in Fällen, in denen sich zwei Elemente zu mehreren verschiedenen Verbindungen vereinigen können, die Massen des einen Elementes B, die mit ein und derselben Masse des anderen Elementes A verbunden sind, sich untereinander wie kleine ganze Zahlen verhalten müssen, weil sich ein Atom A nur mit einem oder zwei oder drei usw. Atomen B, nicht aber mit Bruchteilen davon verbinden kann. Diese Hypothese wird als das Gesetz der multiplen oder vielfachen Proportionen bezeichnet. Es wurde als Erweiterung des Gesetzes von den konstanten Proportionen ursprünglich von DALTON im Jahr 1803 ausgesprochen. Es lautet :

Die Massenverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigender Elemente stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander.

Als Beispiel für die Gültigkeit dieses Gesetzes der multiplen Proportionen seien die Massenverhältnisse der Elemente Stickstoff und Sauerstoff in ihren Oxiden angeführt:

	C	H		
N ₂ O	0,571	8	1	$\frac{1}{2}$
NO	1,142	:	1	7
N ₂ O ₃	1,713	:	1	$\frac{3}{2}$
NO ₂	2,284	8	1	2

gibt es Farbe, scheinbar Süße, scheinbar Bitterkeit, in Wirklichkeit gibt es nur Atome und den leeren Raum.

Diese Atomhypothese wurde schnell vergessen und durch die ARISTOTELISCHE Auffassung abgelöst, wonach die Materie aus den vier Elementen Feuer, Wasser, Luft und Erde in verschiedener Zusammensetzung gebildet wird. - Erst BOYLE hatte die alchimistische Vorstellung der Elemente aufgegeben und definierte letztere als Stoffe, die im Laboratorium nicht weiter zerlegt werden können.

John DALTON war es, der vor allem aufgrund des Gesetzes der konstanten Proportionen die Atomhypothese wieder neu formulierte. Diese Atomhypothese von 1808 besagt :

1. Jedes Element ist aus kleinsten, mit chemischen Methoden nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den Atomen aufgebaut
2. Alle Atome eines Elementes haben untereinander gleiche Masse und gleiche Größe, während Masse und Größe der Atome zweier verschiedener Elemente sich charakteristisch voneinander unterscheiden und
3. Bei der Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente zu einer chemischen Verbindung regieren einzelne Atome der Elemente miteinander und setzen sich zu einem Teilchen der Verbindung zusammen.

Aus der Unveränderlichkeit der Atome resultiert nach DALTON die Konstanz der Gesamtmasse der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe, wodurch eine erste Deutung des Massenerhaltungssatzes von LAVOISIER gegeben war.

Die Atomhypothese von DALTON vermochte ferner eine befriedigende Erklärung für das Gesetz der konstanten Verhältnisse zu geben, was kaum verständlich wäre, wenn man eine kontinuierliche unbeschränkte Teilbarkeit der Materie