



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

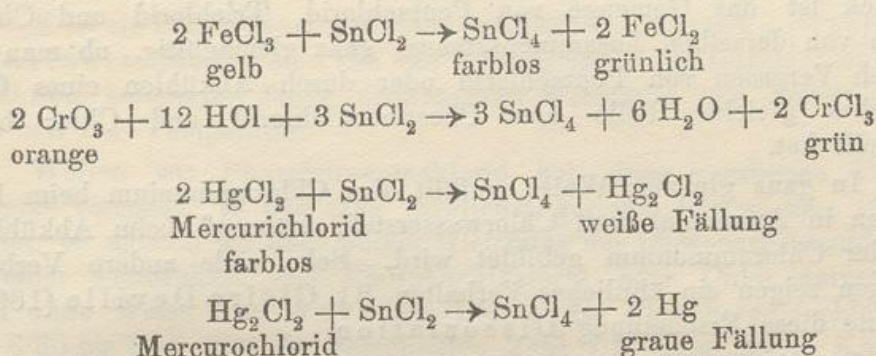
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

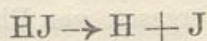
Gesetz der chemischen Massenwirkung

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

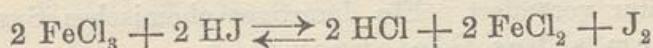
So werden Ferrisalze, Chromate, Permanganate, Merkurisalze und viele andere reduziert:



5. Reduktionen mit Jodwasserstoff beruhen auf dem leichten Zerfall des letzteren in Wasserstoff und Jod:



Ferrisalze werden z. B. von Jodwasserstoff oder Jodiden in saurer Lösung weitgehend zu Ferrosalzen reduziert:

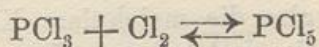


Da aber das gebildete freie Jod ein Oxydationsmittel darstellt, wirkt es schließlich unter Oxydation des Ferrosalzes rückläufig auf die Reaktion ein. Die Umkehrbarkeit der Reaktion ist durch \rightleftharpoons zum Ausdruck gebracht.

In der chemischen Analyse ist es nun von größter Wichtigkeit, alle Umsetzungen möglichst quantitativ zu gestalten. Wie dies durch Wahl der Versuchsbedingungen erreicht werden kann, lehrt das

Gesetz der chemischen Massenwirkung ¹⁾.

Läßt man z. B. auf Phosphortrichlorid in der Kälte Chlor einwirken, so bildet sich das feste Phosphorpentachlorid:



Erhitzt man aber Phosphorpentachlorid, so verdampft es und ein Teil desselben zerfällt in Phosphortrichlorid und Chlor. Dieser Zerfall schreitet immer weiter, je höher man erhitzt. Bei etwa 300° C ist praktisch alles Pentachlorid in Trichlorid und Chlor gespalten. Kühlt man nun aber das Gemisch etwas ab, so beginnt das Chlor wieder mit dem Phosphortrichlorid sich zu Pentachlorid zu verbinden. Dieser Vorgang schreitet in dem Maße, als abgekühlt wird, voran

¹⁾ Vgl. R. Lorenz: Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, 1927.

und kommt zum Stillstand, sowie man die Temperatur konstant hält. Bei einer bestimmten Temperatur und einem gegebenen Druck ist das Gemenge von Pentachlorid, Trichlorid und Chlor stets von derselben Zusammensetzung, ganz gleichgültig, ob man es durch Vergasen von Pentachlorid oder durch Abkühlen eines Gemisches gleicher Teile von Phosphortrichlorid und Chlor hergestellt hat.

In ganz gleicher Weise zerfällt das Chlorammonium beim Erhitzen in Ammoniak und Chlorwasserstoff, während beim Abkühlen wieder Chlorammonium gebildet wird. Sehr viele andere Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. St. Claire Deville (1867) nannte diese Erscheinung Dissoziation.

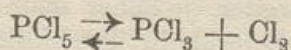
Reaktionen, die wie die obigen je nach den Reaktionsbedingungen in dem einen oder anderen Sinne verlaufen, nennt man umkehrbare (oder reversible) Reaktionen.

Wie wir oben beim Vergasen von Phosphorpentachlorid gesehen haben, ist das resultierende Gemisch von PCl_5 , PCl_3 und Cl_2 für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur stets ein ganz bestimmtes, das sich aber ändert, sowie man den Druck oder die Temperatur verändert. Ein derartiges chemisches System nennt man ein chemisches Gleichgewicht.

Jedes umkehrbar reagierende chemische System gelangt, wenn es bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gehalten wird, ins chemische Gleichgewicht.

In jedem chemischen Gleichgewicht steht die molekulare Konzentration des nicht dissoziierten Stoffes zu dem Produkt der molekularen Konzentrationen der Spaltprodukte in einem konstanten Verhältnis. Dies ist das Gesetz der chemischen Massenwirkung, das zuerst 1867 von Guldberg und Waage ausgesprochen wurde.

Kehren wir zu unserem Beispiel, dem Phosphorchlorid, zurück. Bezeichnet man die Anzahl der Molekel unzersetzten Phosphorpentachlorids im Liter, also die molekulare Konzentration desselben, mit $[\text{PCl}_5]$ und analog die molekularen Konzentrationen von Phosphortrichlorid und Chlor mit $[\text{PCl}_3]$ und $[\text{Cl}_2]$, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichung:



$$K \cdot [\text{PCl}_5] = [\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]$$

oder

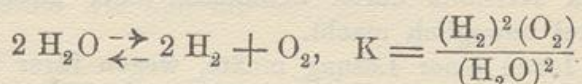
$$K = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

wobei wir uns das reagierende System in einem konstant gehaltenen Volumen denken.

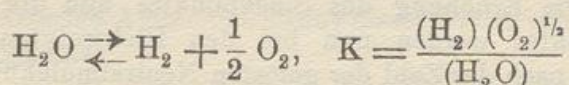
K ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt die Gleichgewichtskonstante. Sie ist eine von der Konzentration der einzelnen an der Reaktion beteiligten Stoffe unabhängige Konstante und ändert sich nur mit der Temperatur

Wollen wir Phosphorpentachlorid bei einer gegebenen Temperatur vergasen, so daß eine möglichst geringe Dissoziation stattfindet, so müssen wir nach obiger Gleichung das Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid oder Chlor vergasen. Auf diese Weise fand Würz die Dichte des Phosphorpentachlorids zu 6.80 bis 7.42 statt der berechneten Zahl 7.2. Ohne diesen Kunstgriff erhält man eine viel kleinere Dichte, bei 300° C etwa die Hälfte.

Nach dem obigen Schema lassen sich die chemischen Gleichgewichte im Gaszustand oder in Lösung ganz allgemein behandeln. So ergibt sich z. B. für das Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes:



oder bezogen auf ein Mol Wasserdampf, entsprechend:



In analoger Weise können wir für irgend eine umkehrbare Reaktion vom Schema:



worin die griechischen Buchstaben die Zahl der Moleküle A, B, C und D bezeichnen, die sich an der chemischen Reaktion beteiligen, die Gleichgewichtskonstante angeben.¹⁾

$$K = \frac{(\text{C})^\gamma \cdot (\text{D})^\delta}{(\text{A})^\alpha \cdot (\text{B})^\beta}$$

Um zu verstehen, welche Rolle das Massenwirkungsgesetz bei den Umsetzungen der Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung spielt, müssen wir erst den Zustand dieser Stoffe in der wässrigen Lösung genauer kennen lernen.

¹⁾ Die theoretische Begründung siehe z. B. bei Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 444, oder Lewis, A System of Phys. Chem., Bd. I, 2. Aufl., S. 119.