

Allgemeine und Anorganische Chemie

Vorlesung von Prof. Dr. H. Krautscheid
Universität Leipzig, Wintersemester 2012/2013

Mitgeschrieben und überarbeitet von Toshiki Ishii

Über dieses Skript

Meine Mitschriften stelle ich der Allgemeinheit zur Verfügung in der Hoffnung, dass sie künftigen Studenten hilfreich sein wird. Ich erhebe keinen Anspruch auf Vollständigkeit der Mitschriften in bezug auf den Inhalt der Vorlesung oder gar hinsichtlich der behandelten Themen, denn da sich die Aufarbeitung als langwieriger herausgestellt hat als ursprünglich gedacht, habe ich einige Teile, zu denen ich aus verschiedenen Gründen keine Mitschriften habe (beispielsweise das MOSELEYSche Gesetz sowie einen großen Teil der Chemie der Hauptgruppenelemente), nicht nachträglich ausgeführt.

Für Anmerkungen zu Fehlern und mögliche Ergänzungen an

che12clx at studserv dot uni-leipzig dot de

wäre ich dankbar.

0 Einführung

0.1 Abgrenzung

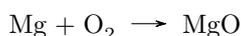
Im Gegensatz zur Physik, die sich mit Zuständen und Zustandsänderungen der Materie beschäftigt, ist die Chemie die Lehre vom stofflichen Aufbau und den stofflichen Veränderungen der Materie.

Entsprechend sind Abgrenzungen zur Biologie, Geologie, Mineralogie und Astronomie möglich. Bis vor einigen Jahrzehnten wurden diese Abgrenzungen streng gemacht, wobei Physik, Chemie, Geologie und Astronomie im Gegensatz zur Biologie als „exakte Wissenschaften“ bezeichnet wurden. Heute gibt es jedoch auch in der Biologie sehr exakte Methoden. Außerdem ist die strenge Trennung nicht mehr möglich (physikalische Chemie, chemische Physik, Astrophysik, Chemie des instellaren Raumes und so weiter).

0.2 Begriff der chemischen Reaktion

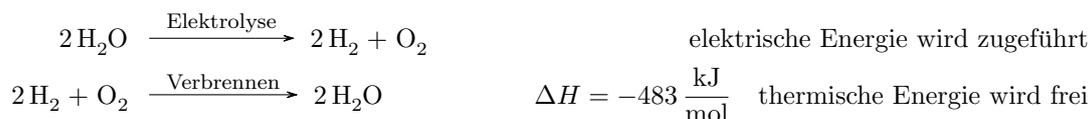
Experiment Ein Platinblech wird in die Brennerflamme gehalten, es fängt an zu glühen. Beim Herausnehmen hört es auf zu glühen. Es erscheint nach dem Versuch wie vorher. „Stofflich blieb alles beim Alten.“

Danach wird ein Magnesiumband in die Brennerflamme gehalten. Dieses fängt an, grell zu leuchten und hört auch dann nicht wieder auf zu leuchten, wenn es aus der Brennerflamme genommen wird. Das grelle Leuchten er stirbt nach einiger Zeit und es entsteht ein sehr spröder weißer Feststoff.



Chemische Reaktionen sind stoffliche Veränderungen, die meist mit einer Energieänderung verbunden sind. Im ersten Fall haben sich die Eigenschaften des Stoffes nicht verändert, es handelt sich nicht um eine chemische Reaktion. Im zweiten Fall sind jedoch die Eigenschaften des Stoffes nach der Reaktion vollkommen verschieden von jenen des Stoffes vor der Reaktion. Eine chemische Reaktion hat stattgefunden. Dies wird auch dadurch deutlich, dass zur Freisetzung einer großen Energiemenge (grelles Leuchten) kommt.

Experiment Wasser wird unter Zufuhr elektrischer Energie zu zwei Teilen Wasserstoff und einem Teil Sauerstoff elektrolysiert. Dabei handelt es sich um eine chemische Reaktion:



Experiment Wasserstoff ist ein sehr leichtes, brennbares Gas. Dies wird gezeigt, indem eine Probe des Gases in ein Reagenzglas gefüllt wird. Wird das Reagenzglas an die Brennerflamme gehalten, so brennt es nach einem leisen Puffen langsam ab. Ein Gemisch von Wasserstoff und Luft verbrennt beim Entzünden am Brenner sehr schnell mit einem Pfeifen (Knallgasprobe).

Experiment Ein glimmender Span wird in ein Reagenzglas mit Sauerstoff gehalten und entflammt dabei.

Experiment Ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches durch Elektrolyse gewonnen wurde, wird einen Kunststoffbehälter abgefüllt. Die Gase reagieren unter Standardbedingungen nicht. Wird Aktivierungsenergie in Form eines Zündfunken hinzugefügt, so explodiert das Gemisch und der Kunststoff wird fortgeschleudert.

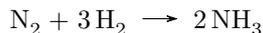
Experiment Ein mit einem leichten Gas gefüllter Ballon wird mithilfe eines Brenners entzündet und explodiert. Bei dem Gas handelte es sich um Wasserstoff.

Lange bekannte chemische Reaktionen

- Verbrennen von Holz, Kohle...
- alkoholische Gärung
- Essigsäuregärung
- Verseifung
- Gewinnung von Metallen (meist aus Oxiden und Sulfiden)
- Kochen und Braten (Maillard-Reaktion)
- Kalkmörtel (Branntkalk wird gelöscht, verbaut und mit CO_2 aus der Luft abgebunden)

0.3 Chemische Industrie

Als chemische Industrie wird die konsequente industrielle Nutzung von wissenschaftlichen Forschungsergebnissen bezeichnet. Sie existiert seit etwa 150-200 Jahren. Ein wichtiges Beispiel ist die Nutzung der Reaktion



zur Düngemittelherstellung. Diese Ammoniaksynthese wurde 1909 erstmals von Fritz HABER durchgeführt und 1913 von Carl BOSCH zur industriellen NH_3 -Produktion genutzt.

Die Chemie ist dabei multidisziplinär. Zur großtechnischen Herstellung von Düngemitteln bedarf es nicht nur Chemiker sondern auch Ingenieure, Geologen, Biologen, Agrarwissenschaftler...

0.4 Chemie im Alltag

Die analytischen Methoden der Chemie werden immer besser und haben immer niedrigere Nachweisgrenzen. Dies kann allerdings auch von Politik und Medien missbraucht werden. Die Chemie wird dann gern als Problemverursacher dargestellt. Andererseits liefert die Chemie jedoch auch Methoden, Probleme zu erkennen und zu beheben.

Bedeutende Teilbereiche der Chemie

- Ernährung und Lebensmittelindustrie (NH_3)
- Gesundheit, Pharmazie
- Umweltschutz
- Energieforschung und -versorgung
 - Wasserstoff-Technologie
 - Halbleiterforschung
 - Photovoltaik
 - Energiespeicherung
- Materialforschung
- Biochemie, Life Science
- Theoretische Chemie

0.5 Chemie als Lehre von den Stoffen

Chemie lässt sich hauptsächlich in zwei Gebiete einteilen:

Analyse

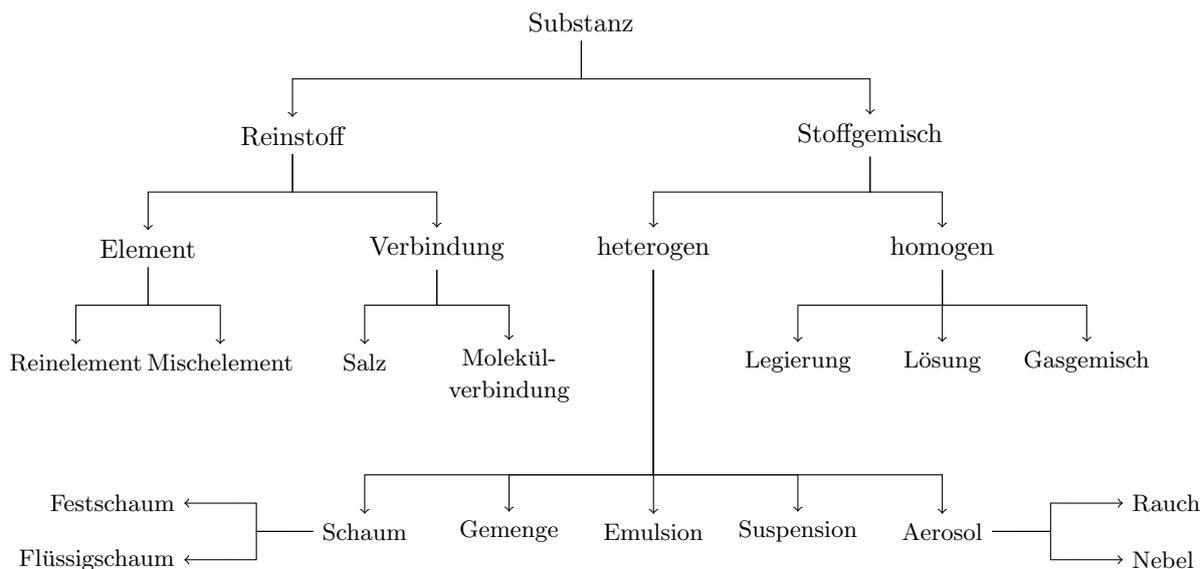
- Bestandteile und deren Quantität
- Anordnung der Atome und Elektronen im Molekül und im Feststoff
- chemische Eigenschaften
- makroskopische Eigenschaften
 - Aggregatzustand
 - Aussehen (Form, Farbe)
 - Härte, Verformbarkeit
 - elektromagnetische Eigenschaften

Synthese

- Zusammensetzen von Molekülen und Festkörpern
- Aufbau aus Atomen, Ionen und organischen Baugruppen
- Herstellung neuer Werk- und Wirkstoffe

Beide Gebiete sind gegensätzlich, bedingen einander aber. Die Analyse kann Beiträge zur Optimierung von Synthesen liefern, während die Synthese (zumindest früher) essentiell war, um Analyseergebnisse zu bestätigen.

0.6 Einteilung von Stoffen in der Chemie



Substanzen (chemische Stoffe) können entweder Reinstoffe oder Stoffgemische sein. Stoffgemische bestehen aus mehreren chemischen Reinstoffen und lassen sich mit physikalischen Methoden — Destillation, Kristallisation, Eindampfen, Sedimentation und Zentrifugation, Dekantieren, Chromatografie, Extraktion, Filtration, Sieben, Extraktion, Adsorption, Flotation („Schaumschwimmverfahren“), Trennung durch Magnetismus, Schwimm-Sink-Trennung — mehr oder weniger gut in die Reinstoffe trennen. Während heterogene (*heteros* verschieden; *genos* Art) Stoffgemische (1-Euro-Münze, Granit, voller Müllbeutel) meist optisch als Stoffgemische zu erkennen sind, fällt dies bei homogenen (*homoios* gleich) Stoffgemischen schwer (50-Cent-Münze, Glas, Schnaps). Reinstoffe lassen sich ihrerseits unterteilen in Elemente und Verbindungen. Elemente enthalten nur Atome mit einer bestimmten Kernladung und lassen sich mit chemischen Methoden nicht trennen. Verbindungen bestehen aus mehreren Elementen, die chemisch gebunden sind, und haben definierte Eigenschaften.

1 Das chemische Gleichgewicht

1.1 Molbegriff und Stöchiometrie

1.1.1 Begriffe

Stöchiometrie ist die Lehre von der mengenmäßigen Zusammensetzung chemischer Verbindungen sowie der Mengenverhältnisse chemischer Verbindungen bei chemischen Reaktionen.

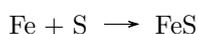
Ein Mol (1 mol) ist diejenige Anzahl an Teilchen, die der Anzahl von Kohlenstoffatomen in genau 12 g Kohlenstoff des Isotops ^{12}C entspricht. Der natürliche Kohlenstoff besteht zu 98,9 % aus dem Isotop ^{12}C und zu 1,1 % aus ^{13}C , sodass sich für Kohlenstoff eine molare Masse von $M(\text{C}) = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ergibt. Dies entspricht etwa $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen pro Mol.

Die relative Atommasse ist das Verhältnis der Masse eines Atoms relativ zu einem Zwölftel der Masse eines ^{12}C -Atoms. Die relative Atommasse von ^{12}C -Atomen ist folglich $A_r(\text{C}) = 12$, die von Kohlenstoff im natürlichen Isotopenverhältnis beträgt 12,011.

Beispielsweise wiegt ein Mol Natrium 22,99 g, da die molare Masse von Na $22,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ respektive die relative Atommasse 22,99 beträgt. 1 mol N_2 entspricht 28,014 g, da N eine relative Atommasse von 14,007 hat und jedes N_2 -Molekül aus zwei N-Atomen besteht. 1 mol NaCl hat eine Masse von 58,44 g, da die Formelmasse $M(\text{NaCl}) = 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ beträgt.

1.1.2 Stöchiometrisches Rechnen

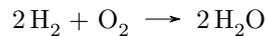
Eine der wesentlichen Grundlagen des stöchiometrischen Rechnens ist, die Tatsache, dass auch bei chemischen Reaktionen das Gesetz von der Erhaltung der Masse gilt. Beispielsweise reagieren bei der Reaktion



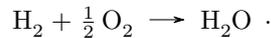
Eisen und Schwefel immer im Verhältnis ihrer relativen Atommassen 55,85 und 32,07, wobei eine Masse an Eisen(II)-sulfid gebildet wird, die der Masse der eingesetzten Ausgangsstoffe entspricht.

1.1.3 Ausgleichen

Für das stöchiometrische Rechnen wichtig ist, dass das Verhältnis, in dem die Ausgangsstoffe miteinander reagieren, bekannt ist. Beispielsweise reagieren bei der Knallgasreaktion Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle nicht im Verhältnis 1:1, sondern zwei Teile Wasserstoff reagieren mit einem Teil Sauerstoff:



beziehungsweise



Wasserstoff und Sauerstoff reagieren in der Knallgasreaktion immer im Verhältnis von 4 g (Wasserstoff) und 32 g (Sauerstoff), beziehungsweise im Verhältnis 1:8.

1.1.4 Molares Volumen

Die Knallgasreaktion lässt sich durch Anlegen eines Gleichstromes umkehren (Elektrolyse). Dabei entstehen aus 9 g Wasser 1 g Wasserstoff und 8 g Sauerstoff.

Bei der Durchführung der Elektrolyse stellt man fest, dass der Wasserstoff, der im Kathodenraum entsteht, ein doppelt so großes Volumen einnimmt wie der Sauerstoff, der im Anodenraum entsteht. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass Gase bei niedrigem Druck und ausreichend hoher Temperatur ein zu ihrer Stoffmenge proportionales Volumen einnehmen. Das Verhältnis zwischen Temperatur, Druck, der Stoffmenge des Gases und dem vom Gas eingenommenen Volumen ist durch dann durch die ideale Gasgleichung gegeben:

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

wobei R die ideale Gaskonstante mit $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ ist.

Der Atmosphärendruck in Bodennähe beträgt relativ genau 101,3 kPa. Nimmt man zusätzlich eine Temperatur von $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ („Normalbedingungen“) oder $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$ („Standardbedingungen“) an, so lässt sich das molare Volumen eines idealen Gases berechnen:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} \\ &= \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa}} = 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad \text{bei } 0^\circ\text{C} \\ &= \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 298,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa}} = 24,5 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Eine weitere interessante Eigenschaft von idealen Gasen ist, dass bei gegebener Temperatur ihre Dichte proportional zur molaren Masse ist. Ersetzt man in der idealen Gasgleichung die Stoffmenge n durch den Term $\frac{m}{M}$ und stellt dann nach der Dichte um, so ergibt sich:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot R \cdot T}{p}$$

1.1.5 Zusammensetzung von Stoffen

Um die Frage zu klären, aus welchen Elementen eine Verbindung besteht, gibt es mehrere Ansätze. Der aus chemischer Sicht natürlichste ist der über die Anzahl an Teilchen (und damit verbunden Stoffmengen) pro Molekül oder – wenn der entsprechende Stoff nicht aus Molekülen besteht – Formeleinheit. So besteht beispielsweise ein Mol Wasser (H_2O) aus zwei Mol Wasserstoff- und einem Mol Sauerstoffatomen. Ein Mol Kaliumnitrat (Salpeter, KNO_3) enthält ein Mol Kalium-, ein Mol Stickstoff- und drei Mol Sauerstoffatome.

Ein anderer Ansatz ist der über die Massen der enthaltenen Elemente. Dieser Ansatz hat vor allem deshalb Bedeutung, da sich die Massen von Stoffen leichter bestimmen lassen als die Anzahl an Atomen, die enthalten sind:

Beispiel Massenanteile der Elemente in KNO_3 :

K:	39,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	38,7 %
N:	14,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	13,8 %
3 O:	16,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	47,5 %
Summe:	101,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	100,0 %

1.1.6 Zusammensetzung von Stoffgemischen

Je nach Anwendungsgebiet gibt es verschiedene Möglichkeiten, um die Zusammensetzung von Stoffgemischen anzugeben.

- Molarität oder Stoffmengenkonzentration (gebräuchlich für Lösungen)
 $c = \frac{n_{\text{gelöster Stoff}}}{V_{\text{Lösung}}} \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- Massenkonzentration (gebräuchlich in der Medizin)
 $\beta = \frac{m_{\text{gelöster Stoff}}}{V_{\text{Lösung}}} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{L}}$
- Massenanteil (gebräuchlich für Lösungen und Feststoffe)
 $\omega = \frac{m_{\text{gelöster Stoff}}}{m_{\text{Lösung}}} \text{ in } \%$
- Volumenanteil (gebräuchlich für Gase)
 $\varphi = \frac{V_{\text{gelöster Stoff}}}{V_{\text{Lösung}}} \text{ in } \%$
- Stoffmengenanteil (gebräuchlich für Legierungen)
 $\chi = \frac{n_{\text{gelöster Stoff}}}{n_{\text{Lösung}}} \text{ in } \%$
- Molalität (hilfreich in der physikalischen Chemie)
 $b = \frac{n_{\text{gelöster Stoff}}}{m_{\text{Lösungsmittel}}} \text{ in } \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

Beispiel Welche Konzentration hat eine 10 %-ige Salzsäure?

Salzsäure ist eine Lösung von HCl-Gas in H₂O. Die Angabe 10 %-ig bezieht sich in der Regel auf den Anteil der Masse einer Komponente an der Gesamtmasse (Massenanteil). Die gesuchte Größe lässt sich wie folgt berechnen:

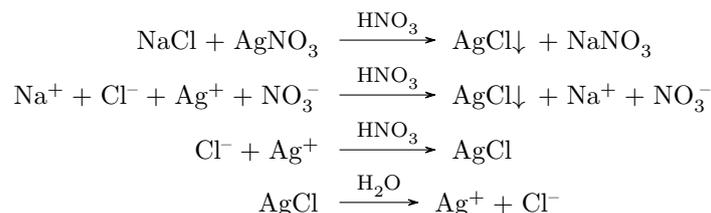
$$\begin{aligned} c &= \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Lösung}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{Lösung}}} = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot m_{\text{Lösung}}}{M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{Lösung}} \cdot m_{\text{Lösung}}} \\ &= \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{Lösung}}} \cdot \frac{m_{\text{Lösung}}}{V_{\text{Lösung}}} \cdot M_{\text{HCl}}^{-1} = \omega_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{Lösung}} \cdot M_{\text{HCl}}^{-1} \\ &= \frac{10\% \cdot 1,047 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{10\% \cdot 1047 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,87 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Für die Umrechnung von Massenanteile in Stoffmengenkonzentration und umgekehrt muss die Dichte bekannt sein. Bei sehr verdünnten Lösungen kann dabei von einer Dichte von $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ausgegangen werden.

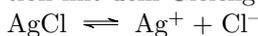
1.2 Löslichkeitsprodukt

1.2.1 Silberchlorid

Experiment Zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Natriumchlorid-Lösung wird Silbernitrat zugegeben:



Lösungsgleichgewicht Die letzten beiden Gleichungen lassen sich zusammenfassend als Gleichgewichtsreaktion mit dem Gleichgewichtspfeil \rightleftharpoons schreiben:



Dieses Gleichgewicht ist dynamisch, das heißt: Es geht ständig festes Silberchlorid in die Lösung über und gelöste Silber- und Chlorid-Ionen fallen als festes Silberchlorid aus. Die Gesamtkonzentration an Silber- und Chlorid-Ionen verändert sich jedoch (fast) nicht. Sie lässt sich wie folgt beschreiben:

$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

Frage Wie viel Silberchlorid löst sich in einem Liter Wasser?

In der Natur bilden sich keine spontanen Ladungsdifferenzen aus. Deshalb löst sich für jedes Ag^+ -Ion auch ein Cl^- -Ion, die beiden Konzentrationen sind also gleich:

$$\begin{aligned}K_L &= c^2(\text{Ag}^+) \\c(\text{Ag}^+) &= \sqrt{K_L} \\&= \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\end{aligned}$$

In einem Liter Wasser lösen sich $1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Silberchlorid, das entspricht 1,9 mg.

Frage Wie viel Silberchlorid löst sich in einem Liter einer Chlorid-Lösung mit $c(\text{Cl}^-) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$?

Da die Lösung vor der Zugabe von AgCl frei von Ag^+ -Ionen war, ist die Menge an gelöstem AgCl gleich der Menge an gleich der Menge an Ag^+ -Ionen. Außerdem ist die Konzentration an Cl^- -Ionen bereits so hoch, dass sich kaum noch AgCl löst. Es kann also angenommen werden, dass das zusätzlich gelöste AgCl die Cl^- -Konzentration nicht beeinflusst.

$$\begin{aligned}c(\text{Ag}^+) &= \frac{K_L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \\&= \frac{1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\end{aligned}$$

Allgemein gilt, dass ein gleichioniger Zusatz die Löslichkeit verringert.

1.2.2 Kaliumperchlorat

Kaliumperchlorat fällt besonders gut in der Kälte aus.

$$K_L(\text{KClO}_4) = c(\text{K}^+) \cdot c(\text{ClO}_4^-) = 2,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

Experiment Zu einer gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung wird 30 %-ige Perchlorsäure gegeben. Es entsteht ein Niederschlag, da durch die Zugabe von ClO_4^- -Ionen das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

Experiment Zu einer gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung wird Kaliumchlorid zugegeben. Durch die erhöhte Konzentration an K^+ -Ionen fällt ein weißer Niederschlag von KClO_4 aus.

Experiment Zu einer gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung wird Natriumchlorid zugegeben. Sowohl Na^+ - als auch Cl^- -Ionen sind fremde Ionen. Das Gleichgewicht wird durch die Zugabe der fremden Ionen nicht beeinflusst, sodass kein Niederschlag fällt.

1.2.3 Das Lösungsgleichgewicht als dynamisches Gleichgewicht

Bei dem Gleichgewicht



handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht, dessen Lage durch das Löslichkeitsprodukt K_L beschrieben wird. Gleichionige Zusätze verringern folglich die Löslichkeit. Fremdionige Zusätze erhöhen in der Regel die Löslichkeit infolge von Komplexbildung.

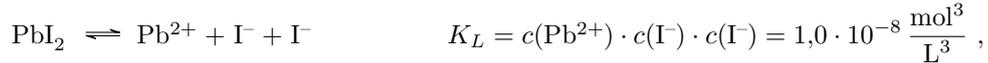
Der Term $c(\text{K}^+) \cdot c(\text{ClO}_4^-)$ wird auch als Ionenprodukt bezeichnet. Ist das Ionenprodukt gleich dem Löslichkeitsprodukt, so liegt eine gesättigte Lösung vor. Dies lässt sich dann erkennen, wenn ein Bodensatz vorliegt. Liegt kein Bodensatz vor, so kann man nicht sagen, ob eine gesättigte Lösung vorliegt. Kurzzeitig können auch übersättigte Lösungen vorliegen, langfristig wird sich aber ein Gleichgewicht einstellen.



Für Salze aus Ionen unterschiedlicher Ladungen wie Blei(II)-iodid, dass im Löslichkeitsgleichgewicht



steht, kann man auch schreiben



was die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Quadrat der I⁻-Konzentration erklärt. Ähnlich dazu hängt das folgende Gleichgewicht von der dritten Potenz der Hydroxid-Konzentration ab:



Experiment Zu einer wässrigen Kaliumiodid-Lösung wird Blei(II)-nitrat gegeben. Es bildet sich ein sattgelber Niederschlag.

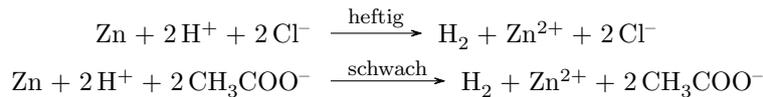
Experiment Zu einer wässrigen Nickel(II)-sulfat-Lösung wird Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim) gegeben. Es bilden sich himbeerrote Flocken.

1.3 Säuren und Basen

1.3.1 Einführung

Experiment In ein Gefäß mit Zinkgranalien wird Salzsäure (Essigsäure) gegeben. Es ist eine lebhafte (kaum eine) Gasentwicklung zu beobachten.

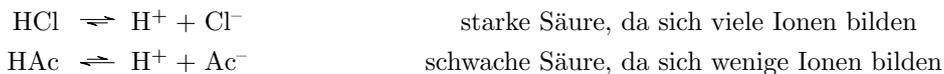
Auswertung Es bilden sich Wasserstoff und die Zinksalze der entsprechenden Säure. Da die Reaktion mit Salzsäure heftiger abläuft, scheint Salzsäure eine stärkere Säure zu sein.



Experiment Die Leitfähigkeit verschiedener Lösungen wird untersucht:

Medium	Stromstärke
vollentsalztes Wasser	0,0 μA
Leitungswasser	8,4 μA
NaCl-Lösung	410 μA
Essigsäure	15 μA
Salzsäure	2250 μA

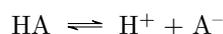
Auswertung In Säuren müssen gelöste Ionen vorliegen:



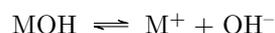
Kommentar H⁺-Ionen liegen in Lösung nicht frei vor, sondern als Komplexe mit H₂O-Molekülen, beispielsweise als H₃O⁺ oder H₉O₄⁺. Die Schreibweise H₃O⁺ verdeutlicht dies, ist jedoch nicht ganz korrekt, da H₃O⁺ nicht der einzige H⁺-H₂O-Komplex ist, der in Lösung vorliegt. In der Praxis wird oft auch die Schreibweise H⁺_(aq) verwendet, die deutlich machen soll, dass die H⁺-Ionen von H₂O-Molekülen umgeben sind. Sie hat außerdem den Vorteil, dass beim Umgang mit chemischen Gleichungen H⁺ übersichtlicher ist als H₃O⁺.

1.3.2 Definition nach Svante Arrhenius (1887)

Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in H⁺ und Anionen A⁻ dissoziieren:



Basen sind Verbindungen, die in Kationen und OH⁻ dissoziieren:



Die Theorie hat den Nachteil, dass sie nur auf wässrige System anwendbar ist und auch dort nicht umfassend gilt. So kann beispielsweise nicht erklärt werden, warum NH₃, Na₂CO₃ basisch reagieren.

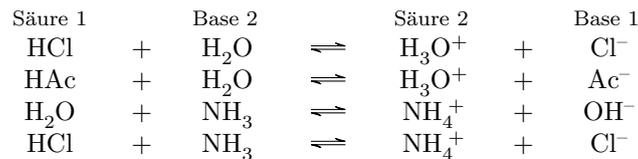
1.3.3 Definition nach Johannes Brønsted (1923)

Säuren enthalten H-Atome, die als H^+ -Ionen abgegeben werden können; sie sind H^+ -Donatoren. Basen haben freie Elektronenpaare, an denen H^+ -Ionen angelagert werden können; sie sind H^+ -Akzeptoren. Säure-Base-Reaktionen sind also Reaktionen, in denen H^+ -Ionen übertragen werden. Man bezeichnet solche Reaktionen als Protolysen.



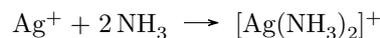
HA und A^- sowie B und HB^+ bezeichnet man als konjugierte (korrespondierende) Säure-Base-Paare.

Beispiele



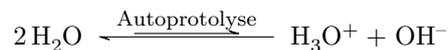
1.3.4 Definition nach Gilbert Lewis

Die Definition nach LEWIS ist eine Verallgemeinerung der Definition nach Brønsted. Basen sind auch nach LEWIS Stoffe mit freien Elektronenpaaren. LEWIS-Säuren sind dagegen nicht nur H^+ -Ionen, sondern allgemein Elektronenmangelverbindungen, deren Elektronenmangel durch Anlagerung an LEWIS-Basen ausgeglichen werden kann. Mit dem Säure-Base-Konzept von LEWIS lassen sich auch Komplexbildungsreaktionen erklären. Beispielsweise ist die folgende Komplexbildung eine Reaktion der LEWIS-Säure Ag^+ und der LEWIS-Base NH_3 , wobei ein LEWIS-Säure-Base-Addukt (der Diamminsilberkomplex) gebildet wird.



1.3.5 Autoprotolyse des Wassers

Wasser ist amphoter. Das bedeutet, dass es sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann. Stoffe, die amphoter sind, werden auch als Ampholyte bezeichnet. Die Reaktion



ist eine Gleichgewichtsreaktion mit

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)},$$

wobei die H_2O -Konzentration mit $55,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ so hoch ist, dass sie auch bei Zugabe größerer Mengen an Fremdstoff kaum ändert, sodass sie als konstant angenommen werden kann. Dies führt zur Autoprotolysekonstante K_w :

$$K_w = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}$$

Reines Wasser enthält aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung genauso viele H^+ - wie OH^- -Ionen. Deshalb folgt, dass die Konzentration an H^+ $1,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ beträgt.

1.3.6 Säure- und Basekonstante

Für die Reaktion der Säure HA mit Wasser gilt folgender Zusammenhang:



Dabei wird wiederum die Näherung der konstanten H_2O -Konzentration gemacht, sodass in diesem Zusammenhang $c(H_2O)$ nicht in der mathematischen Beschreibung auftaucht. Analog dazu gibt es für die Reaktion einer Base B mit Wasser folgenden Zusammenhang:



1.3.7 Neutralisation

Werden eine Lösung mit hoher H_3O^+ - und eine mit hoher OH^- -Konzentration zusammengegeben, so stellt sich das Autoprotolyse-Gleichgewicht wieder ein.



Ersetzt man die H^+ - und die OH^- -Konzentration in der Autoprotolyse-Gleichung mithilfe der Gleichung für die Säure- und die Basekonstante, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K_w = \frac{c(\text{HA}) \cdot K_s}{c(\text{H}^+)} \cdot \frac{c(\text{B}) \cdot K_b}{c(\text{HB}^+)}$$

Nimmt man an, dass B die zu HA konjugierte Base ist, so ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Stärke einer Säure und der Stärke der korrespondierenden Base:

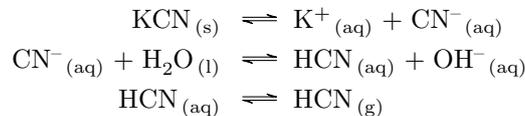
$$\begin{aligned} K_w &= \frac{c(\text{HA}) \cdot K_s}{c(\text{H}^+)} \cdot \frac{c(\text{A}^-) \cdot K_b}{c(\text{HA})} \\ &= K_s \cdot K_b = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \end{aligned}$$

Wendet man auf beide Seiten den negativen dekadischen Logarithmus an, so folgt für die logarithmischen Größen:

$$pK_w = pK_s + pK_b = 14$$

Dies bedeutet: je stärker eine Säure, umso schwächer ist die korrespondierende Base – je schwächer eine Säure desto stärker die korrespondierende Base.

Zusammen mit der Flüchtigkeit von HCN ist dies der Grund, aus dem KCN gefährlich ist. Da HCN eine sehr schwache Säure ist ($pK_s = 9,40$), ist die korrespondierende Base CN^- eine entsprechend starke Base. Selbst mit reinem Wasser kann das gelöste CN^- zu einer gewissen Menge an freier Blausäure reagieren:



Da das zweite Gleichgewicht in reinem Wasser sehr weit auf der linken Seite liegt, wird aus säurefreiem Wasser kein HCN-Gas freigesetzt. Jedoch reicht das Kohlendioxid, das sich unter realen Bedingungen immer in Wasser löst, aus, um HCN auszutreiben. Um dies zu verhindern, müssen Cyanide immer unter basischen Bedingungen gehandhabt werden.

1.3.8 Acidität und pH-Wert von sauren Lösungen

In wässrigen Lösungen von Säuren und Basen kann die H^+ -Konzentration in einem Bereich von etwa 14 bis 16 Zehnerpotenzen variieren, sodass die Angabe der H^+ -Konzentration als solche relativ unhandlich ist. Aus diesem Grund wurde der pH-Wert als Maß für die Acidität (Maß dafür, wie sauer eine Lösung ist) definiert:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol L}^{-1}} = -\lg\{c(\text{H}^+)\} \\ c(\text{H}^+) &= 10^{-\text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Neutrales Wasser hat also einen pH-Wert von 7. Saures Wasser hat eine höhere H^+ -Konzentration, der pH-Wert ist kleiner als 7. In basischem (alkalischem) Wasser ist der pH-Wert entsprechend größer als 7.

Der pH-Wert einer in Wasser gelösten Säure hängt ab von der Konzentration einer Säure und der Stärke der Säure (K_s / pK_s).

Starke Säuren

Für sehr starke Säuren mit $K_s \gg 1$ ($pK_s < 0$) kann angenommen, dass die Säure vollständig protolysiert. Die Stoffmenge an H^+ der Lösung ist dann gleich der gelösten Stoffmenge an Säure.

Säure	pK_s
HI	-10
HClO ₄	-9
HBr	-8
H ₃ SO ₄ ⁺	-7
HCl	-6
H ₂ SO ₄	-3
H ₃ O ⁺	-1,7
HNO ₃	-1,3

Schwache Säuren

Schwache Säuren dissoziieren nur geringfügig, sodass angenommen werden kann, dass die Stoffmenge an Säuremolekülen im Gleichgewicht nahezu der eingesetzten Stoffmenge an Säure entspricht ($c(\text{HA}) = c_0$). Ist gleichzeitig die Säurestärke noch hoch genug, dass die hinzugekommene Konzentration an H⁺-Ionen wesentlich größer ist als die H⁺-Konzentration aus der Autoprotolyse, so kann folgende Näherung verwendet werden ($c(\text{A}^-) = c(\text{H}^+)$):

$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0} \Rightarrow c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_s \cdot c_0}$$

Der pH-Wert ist folglich

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_s \cdot c_0} = -\frac{\lg(K_s \cdot c_0)}{2} = \frac{-\lg K_s - \lg c_0}{2} = \frac{pK_s - \lg c_0}{2}$$

Säure	pK_s
HF	3,14
CH ₃ COOH	4,76
H ₂ S	6,92
H ₂ PO ₄ ⁻	7,21
NH ₄ ⁺	9,21
HCN	9,40
C ₆ H ₅ OH	9,89

Mittelstarke Säuren

Für Säuren die zwischen den oben genannten liegen, kann nur die Näherung $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$ angenommen werden.

$$K_s = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0 - c(\text{H}^+)}$$

$$0 = c^2(\text{H}^+) + K_s \cdot c(\text{H}^+) - K_s \cdot c_0$$

$$c(\text{H}^+) = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_s}{2}\right)^2 + K_s \cdot c_0}$$

Säure	pK_s
CCl ₃ COOH	0,65
C ₆ H ₅ SO ₂ OH	0,7
H ₂ C ₂ O ₄	1,25
H ₂ SO ₃	1,81
HSO ₄ ⁻	1,92
H ₃ PO ₄	2,12
HF	3,14

1.3.9 Berechnung des pH-Wertes basischer Lösungen

Für basische Lösungen ist die H⁺-Konzentration sehr klein. Wesentlich größer ist dagegen die OH⁻-Konzentration. Analog zum pH-Wert lässt sich der pOH-Wert berechnen:

$$\text{pOH} = -\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol L}^{-1}} = -\lg\{c(\text{OH}^-)\}$$

Dieser hängt über das Autoprotolysegleichgewicht mit dem pH -Wert zusammen:

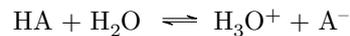
$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

$$-\lg\{K_w\} = \left(-\lg\{c(\text{H}^+)\}\right) + \left(-\lg\{c(\text{OH}^-)\}\right)$$

$$pK_w = pH + pOH$$

1.3.10 Puffer

Puffer sind Lösungen, die eine schwache Säure und ihre konjugierte schwache Base enthalten. Es stellt sich das Gleichgewicht ein:



beziehungsweise



Mit solchen Lösungen ist es möglich, den Einfluss zugegebener Säuren und Basen gering zu halten. Bei Zugabe einer Säure verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite, bei Zugabe von Base verschiebt es sich auf die rechte. Erst wenn die Konzentration an Säuremolekülen (Säurerestionen) klein genug ist, verändert sich der pH -Wert signifikant bei Zugabe von Base (Säure).

Indikatoren („Anzeiger“) sind Stoffe, die in Abhängigkeit vom pH -Wert in einer protonierten Form und einer deprotonierten Form vorliegen können. Die beiden Formen unterscheiden sich dabei in ihrer Farbe. Manche Indikatoren haben mehr als zwei Formen.

Universalindikator ist eine Mischung aus mehreren Indikatoren. Im sauren Milieu ist das Gemisch rot gefärbt, färbt sich dann im weniger Sauren über orange nach gelb im Neutralen. Wird die Lösung basisch, so färbt sich der Indikator erst grün, dann blau.

Für den Puffer gilt:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_s \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$-\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -\lg K_s - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Die letzte Form wird als HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung bezeichnet. Aus ihr lässt sich erkennen, dass der pH -Wert nicht von der Konzentration des Puffers abhängt, nur vom Verhältnis der Konzentrationen seiner beiden Komponenten.

Experiment Zu 200 mL neutralem Wasser werden 0,2 mL 1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ HCl (NaOH) zugegeben. Im Experiment wird eine Verfärbung des Universalindikators von gelb nach rot (blau) beobachtet.

Auswertung Salzsäure (Natronlauge) ist eine starke Säure. Der pH -Wert (pOH -Wert) kann deshalb mit der Näherung für starke Säuren (Basen) berechnet werden:

$$pH = -\lg\{c_0\}$$

$$= -\lg \left\{ \frac{0,2 \text{ mL} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{200 \text{ mL}} \right\}$$

$$= 3,00$$

Für Natronlauge ist dies der pOH -Wert, der pH -Wert ist folglich 11,00.

Experiment Jeweils 100 mL einer 0,2 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Essigsäure- und einer 0,2 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Natriumacetat-Lösung werden vermischt. Die Farbe ändert sich bei Zugabe des ersten Tropfens nicht. Erst Zugaben großer Mengen an Säure (Base) bringen das System zum Kippen.

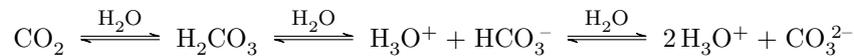
Auswertung Vor Zugabe des Tropfens enthält die Lösung so viele Säuremoleküle wie Säurerestionen. Der logarithmische Term in der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung ist folglich null und der pH-Wert ist gleich dem pK_s -Wert der Essigsäure (4,76). Nach Zugabe eines Tropfens einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Säure (Base) berechnet sich der pH-Wert zu:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_s + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \\ &= 4,76 + \lg \frac{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 100 \text{ mL} \mp 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ mL}}{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 100 \text{ mL} \pm 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ mL}} \\ &= 4,76 \mp 0,01 \end{aligned}$$

Puffer	pK_s
HAc/Ac ⁻	4,8
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	7,2
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,2

Blut-Puffer

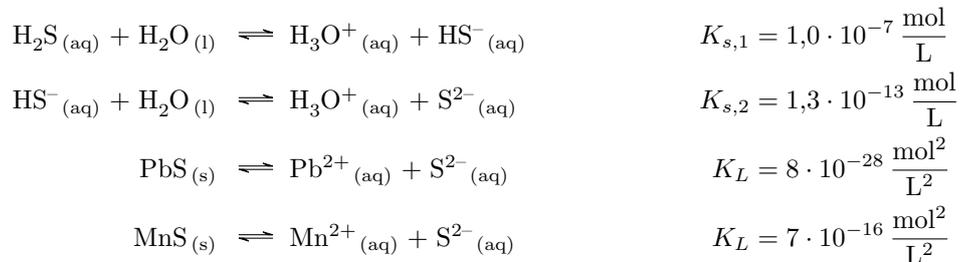
Blut muss einen pH zwischen 7,35 und 7,45 haben. Hier spielt neben dem Phosphat-Puffer auch der Kohlensäure-Puffer eine Rolle:



$$\begin{aligned} \text{pH} = 7,4 &= 6,1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ 1,3 &= \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ \frac{20}{1} &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \end{aligned}$$

Puffer bei der Fällung mit Sulfid

Bei der Sulfid-Fällung wird Schwefelwasserstoff in Wasser eingeleitet:



Die S²⁻-Konzentration hängt dabei vom pH-Wert ab. Die mathematische Beschreibung geht von der Definition der Säurekonstanten aus:

$$\begin{aligned} K_{s,1} &= \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} \\ K_{s,2} &= \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} \end{aligned}$$

Multiplikation liefert:

$$\begin{aligned} K_{s,1} \cdot K_{s,2} &= \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} \\ c(\text{S}^{2-}) &= c(\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{K_{s,1} \cdot K_{s,2}}{c^2(\text{H}^+)} \\ &= c(\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{K_{s,1} \cdot K_{s,2}}{\left(10^{-\text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} \\ &= c(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{s,1} \cdot K_{s,2} \cdot \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2} \cdot 10^{2\text{pH}} \end{aligned}$$

Eine gesättigte Lösung hat eine H_2S -Konzentration von $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, sodass sich eine Konstante $c(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{s,1} \cdot K_{s,2}$ ergibt:

$$c(\text{S}^{2-}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10^{2\text{pH}}$$

$$\approx \cdot 10^{2\text{pH}-21} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

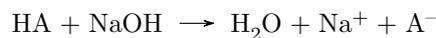
Damit lässt sich berechnen, in welchem Bereich ein Sulfid fällt. Zwar gibt es keine harten Grenzen, jedoch wird in der Regel davon ausgegangen, dass die Fällung bei einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ des Kations beginnt und bei $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ vollständig ist.

Sulfid	pK_L	pH-Fällungsbereich
HgS	52	< 0
CuS	40	< 0
PbS	27,1	< 0
CdS	26,1	< 0
Sb_2S_3	92,8	< 0
Bi_2S_3	71,8	< 0
FeS	18,4	1.2 ... 3.8
MnS	15,2	2.8 ... 5.4

Mangan müsste demzufolge bereits im Säuren zu fallen beginnen. Die Fällung von Sulfiden ist jedoch in der Praxis nicht nur von der Löslichkeit der Sulfide abhängig, sondern auch davon, wie schnell die Sulfide fallen und wie sehr die Salze zur Übersättigung neigen. Aus diesem Grund fällt Mangan nicht im Säuren und Cadmium fällt – obwohl die Fällung theoretisch bereits bei $\text{pH} < 0$ vollständig ist – erst im weniger Säuren quantitativ aus.

1.3.11 Titration

Die Säure-Base-Titration dient zur Bestimmung des Gehalts an Säure (oder Base) in einer Lösung.



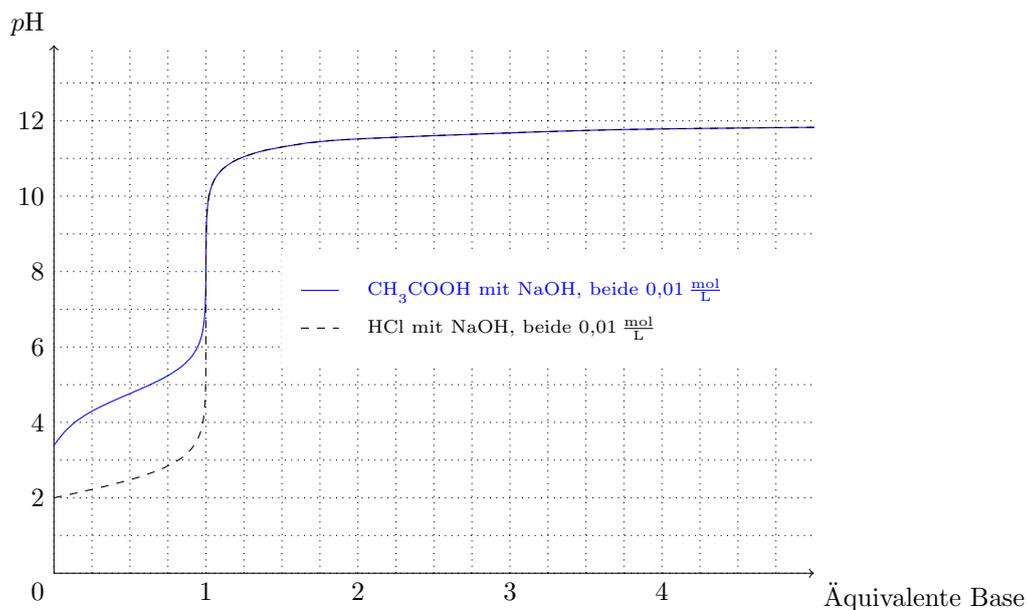
Es wird so viel Natronlauge zugegeben, bis die Säure (HA) vollständig neutralisiert ist (Äquivalenzpunkt). Wenn die Konzentration der Base bekannt ist und die Volumina an vorgelegter Säure und verbrauchter Base bekannt sind, kann die Konzentration der Säure berechnet werden:

$$n(\text{HA}) = n(\text{NaOH})$$

$$c(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$c(\text{HA}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HA})}$$

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes erfolgt mithilfe eines Indikators. Dabei haben die unterschiedlichen Indikatoren verschiedene Umschlagbereiche. Der richtige Indikator lässt mithilfe einer Titrationskurve bestimmen:



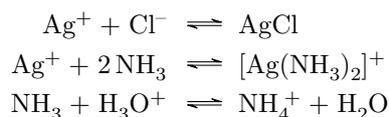
Wie an den Kurve zu erkennen ist, liegt der Umschlagbereich für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge bei $\text{pH} = 5 \dots 10$, der für die von Essigsäure mit Natronlauge bei $\text{pH} = 7 \dots 10$. Ein geeigneter Indikator für beide Titrationen ist Phenolphthalein (Umschlag bei $\text{pH} = 8 \dots 10$).

1.4 Komplexbildungsreaktionen

Komplexbildungsreaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen Komplexe (LEWIS-Säure-Base-Addukte) entstehen. Die komplexe Bindung wird auch als dative oder koordinative Bindung bezeichnet. Insbesondere Komplexe, die eine spezifische Farbe haben, die weder der Farbe des Zentralteilchens (LEWIS-Säure) noch der des Liganden (LEWIS-Base) entspricht, oder stark genug sind, um Niederschläge aufzulösen, werden auch in der qualitativen Analyse verwendet.

1.4.1 Komplexe in der qualitativen Analyse

Experiment Chloridhaltige Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, wonach mit Silbernitrat ausgefällt wird. Wird ammoniaklich gemacht (Zugabe von Ammoniak bis zur basischen Reaktion), so hellt sich die Lösung auf. Wird ein Überschuss an Salpetersäure zugegeben, fällt Silberchlorid wieder aus. Außerdem bildet sich ein weißer Rauch.

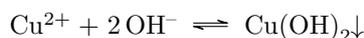


Silberchlorid ist schwerlöslich und fällt aus wässriger Lösung aus. Wird Ammoniak zugegeben, so wird die Konzentration an freien Silberionen so stark verringert, dass das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids nicht mehr erreicht wird. Wird durch Zugabe von Salpetersäure der Ammoniak protoniert und das Gleichgewicht der Komplexbildung auf die Seite der freien Silberionen verschoben. Da Salzsäure eine starke Säure ist, wird Chlorid auch im Säuren nicht protoniert. Silberchlorid fällt wieder aus. Bei dem Rauch handelt es sich um Ammoniumnitrat, das entsteht, da Ammoniak und Salpetersäure flüchtig sind und in der Gasphase zu fein verteiltem festen Ammoniumnitrat reagieren.

Experiment Zu einer Kupfersulfat-Lösung CuSO_4 wird Ammoniak zugegeben. Ammoniak reagiert nach dem Gleichgewicht



wobei Hydroxid entsteht, welches mit den Kupfer-Ionen ausfällt



Wird Ammoniak im Überschuss zugegeben, so entsteht der tiefblau gefärbte Tetraamminkupfer(II)-Komplex:

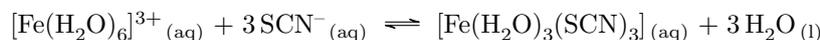


Experiment : Eine Eisen(III)-chloridlösung wird mit Thiocyanat (Rhodanid) versetzt. Das Gemisch hat eine tiefrote (fast schwarze) Färbung.

Erklärung: Eisen(III)-ionen bilden in wässriger Lösung einen Komplex mit sechs Wasser-Liganden, die auch als „Hydrathülle“ bezeichnet werden:

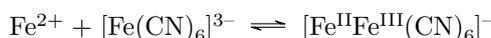


Bei Zugabe von Thiocyanat (Rhodanid) erfolgt ein Ligandenaustausch:

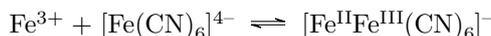


Neben $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3$ („ $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ “) liegen im Gleichgewicht andere Komplexe mit verschiedenen vielen SCN^- -Liganden vor. Um die Komplexität zu reduzieren, wird meist nur die Reaktion zum Neutralkomplex $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ formuliert, da dieser erklärt, warum sich auch eine gegebenenfalls über der wässrigen Phase stehende Ether-Phase rot färbt.

Experiment : Eine Eisen(II)-lösung wird mit Hexacyanoferrat(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ versetzt. Es bildet sich ein tiefblauer Komplex („Berliner Blau“):



Beim Versetzen einer Eisen(III)-lösung mit Hexacyanoferrat(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bildet sich der gleiche Komplex:

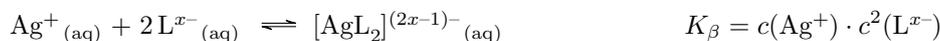


1.4.2 Silberhalogenide und -komplexe

Die Halogenide X^- bilden mit Ag^+ schwerlösliche Niederschläge nach



und mit NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und CN^- Komplexe nach



Niederschlag	K_L	Niederschlag	K_β
AgCl	$1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$10^7 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$
AgBr	$5 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$10^{13} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$
AgI	$8 \cdot 10^{-17} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$10^{21} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$

Anhand dieser Gleichgewichtskonstanten lässt sich ablesen, dass sich in Ammoniak ein Silberchlorid-Niederschlag auflöst, ein Silberbromid-Niederschlag nur bei hohen Ammoniakkonzentrationen. In Thiosulfat lösen sich Silberchlorid und -bromid, Silberiodid fast nicht. Erst in Cyanidlaugen lösen alle Niederschläge.

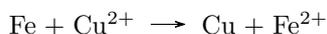
1.4.3 Komplexe in der Natur

Komplexe spielen auch in der Natur eine große Rolle. So ist beispielsweise der rote Blutfarbstoff Hämoglobin ein Eisenkomplex, der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll ein Magnesiumkomplex und das Cobalamin Vitamin B₁₂ ein Cobaltkomplex. In allen drei Fällen ist der Ligand ein Porphyrinderivat.

1.5 Redox-Reaktionen

1.5.1 Einführung

Experiment In eine CuSO_4 -Lösung wird ein Eisenblech eingetaucht. Das Blech überzieht sich mit einem dünnen Kupferfilm. Es hat eine Kupfer-Abscheidung stattgefunden.



Experiment In eine FeCl_3 -Lösung wird ein Kupferblech eingetaucht. Es ist keine Reaktion zu beobachten.

Auswertung Der „Elektronendruck“ von Eisen scheint größer zu sein als der von Kupfer.

Experiment In eine AgNO_3 -Lösung wird ein Kupferblech eingetaucht. Das Blech überzieht sich mit einer dünnen schwarzen Schicht. Es hat eine Silber-Abscheidung stattgefunden:



Auswertung Die Elemente können in einer Reihe geordnet werden, in der die rechts stehenden Elemente geneigt sind, sich abzuscheiden, die links stehenden bevorzugt in Lösung gehen: Zink, Eisen, Wasserstoff (siehe unten), Kupfer, Silber, Gold. Diese Reihe kann durch Angabe von Potentialen verfeinert werden (elektrochemische Spannungsreihe).

1.5.2 Elektrochemische Spannungsreihe

Experiment Ein Kupferblech wird in eine Kupfersulfat-Lösung, ein Zinkblech in eine Zinksulfat-Lösung getaucht. Zwischen den beiden Blechen wird eine Spannung von 0,00 V gemessen. Werden die beiden Lösungen durch eine Salzbrücke verbunden, die eine Wanderung von Sulfat-Ionen erlaubt, so ist eine Spannung von 1,05 V zwischen den beiden Blechen zu messen. Das Experiment wird wiederholt, wobei einmal die Kupfer-Elektrode und einmal die Zink-Elektrode durch eine in Silbersalz tauchende Silber-Elektrode ersetzt wird.

$$U(\text{Zn}-\text{Cu}) = 1,11 \text{ V}$$

$$U(\text{Cu}-\text{Ag}) = 0,45 \text{ V}$$

$$U(\text{Zn}-\text{Ag}) = 1,56 \text{ V}$$

1.5.3 Bezugspunkt

Da das System additiv ist (siehe oben), stellt sich die Frage nach dem Bezugspunkt. Hierfür wurde die Standard-Wasserstoff-Elektrode verwendet. In dieser liegt eine Salzsäurelösung mit $\text{pH} = 0$ vor. Eine platinierete Platinelektrode wird in die Lösung getaucht und mit Wasserstoffgas bei einem Druck von $p(\text{H}_2) = 1013 \text{ hPa}$ umspült. Für diese Elektrode wird ein Potential von 0,000 V festgelegt. Um das Potential anderer Elektroden zu bestimmen, werden diese gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode gemessen.

1.5.4 Galvanische Elemente

Daniell-Element

Ein einfaches galvanisches Element ist das DANIELL-Element. Es besteht aus zwei Kammern: in einer taucht eine Kupfer-Elektrode in eine Kupfersulfatlösung, in der anderen eine Zink-Elektrode in eine Zinksulfatlösung. Werden die Elektroden mit einem Draht und die Lösungen mit einer Salzbrücke verbunden. An der Zink-Elektrode findet eine Oxidation des metallischen Zinks zu Zink-Ionen statt:



Dabei werden Elektronen frei, die an den Draht abgegeben werden, sodass es sich bei der Elektrode um den Minus-Pol handelt. Da bei dem Prozess Elektronen abgegeben werden herrscht in der Elektrode leichter Elektronenmangel und die Elektrode ist leicht positiv geladen. Sie zieht folglich Anionen aus der Lösung an und wird deshalb als Anode bezeichnet.

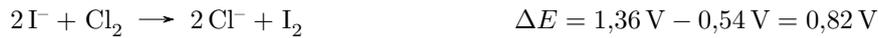
Die Elektronen fließen zur Kupferelektrode – dem Plus-Pol – die dadurch zur Kathode wird. Dort werden Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer reduziert. Im Gegenzug dazu werden Sulfat-Ionen über die Salzbrücke vom Kathodenraum in den Anodenraum übertragen. Die Spannung zwischen den beiden Halbzellen (elektromotorische Kraft) berechnet sich nach:

$$EMK = \Delta E = E_{red} - E_{ox} = (0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

1.5.5 Definitionen

Reduktionsmittel können andere Stoffe reduzieren. Sie geben dabei Elektronen ab, werden also oxidiert. Das Potential ihres Redoxsystems ist dabei negativer (oder weniger positiv) als des Stoffes, den sie reduzieren. Oxidationsmittel können andere Stoffe oxidieren. Sie nehmen dabei Elektronen auf, werden also dabei reduziert. Das Potential ihres Redoxsystems ist positiver (oder weniger negativ) als das des zu oxidierenden Stoffes. Reaktionen zwischen Reduktions- und Oxidationsmittel werden als Redox-Reaktionen bezeichnet. Sie sind Elektronen-Übertragungsreaktionen. Reduktion und Oxidation laufen gekoppelt ab. Eine Oxidation kann nur stattfinden, wenn gleichzeitig eine Reduktion stattfindet und umgekehrt.

Experiment Iodid wird oxidiert und indirekt als Iod nachgewiesen. Oxidiert werden kann beispielsweise mit Chlor:

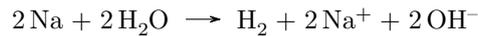


Dann wird mit Chloroform ausgeschüttelt (extrahiert), wobei sich ein Gleichgewicht ausbildet:

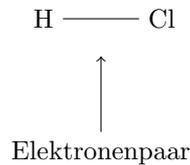


1.5.6 Oxidationszahlen

In Reaktionen wie



in der bei einem Redox-Vorgang (hier: Reduktion) keine echten Ionen beteiligt sind, ist die Bestimmung des entsprechenden Vorganges nicht so einfach. Hierfür wurden die Oxidationszahlen erfunden. Die Oxidationszahl eines Atoms in einer Verbindung ist eine fiktive (nicht messbare) Ladung, die aus dem Formalismus entsteht, dass in kovalenten Bindungen die Bindungselektronen jeweils dem elektronegativeren Partner zugeordnet werden. Dabei ist die Elektronegativität ein Maß für die Anziehung der Bindungselektronen. Im Periodensystem steigt die Elektronegativität von links nach rechts und von unten nach oben.



Oxidationszahlen können als römische Zahlen dargestellt werden, müssen aber nicht. Römische Zahlen haben jedoch den Vorteil, dass sie nicht mit echten Ladungen verwechselt werden können.

Zuordnung von Oxidationszahlen

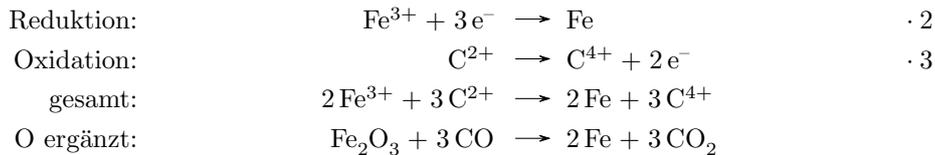
- Im elementaren Zustand ist die Oxidationszahl ± 0 .
- Fluor in Verbindungen hat die Oxidationszahl -1 .
- Sauerstoff hat fast immer die Oxidationszahl -2 (Ausnahme: H_2O_2 mit -1).
- Wasserstoff hat fast immer die Oxidationszahl $+1$ (Ausnahme: NaH mit -1).
- Elemente der 1. Hauptgruppe haben in Verbindungen die Oxidationszahl $+1$.
- Elemente der 2. Hauptgruppe haben in Verbindungen die Oxidationszahl $+2$.
- Die maximal denkbare Oxidationszahl eines Elementes ist seine Hauptgruppennummer.
- Die minimal denkbare Oxidationszahl ist seine Hauptgruppennummer minus acht.

Beispiele

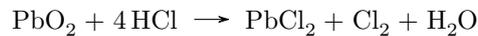
- $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$
- $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_2}$
- $\overset{+1}{\text{H}}\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}_3}$
- $\overset{+5}{\text{N}}\overset{-2}{\text{O}_3}^-$
- $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{-2}{\text{O}} + \overset{\pm 0}{\text{H}_2} \rightarrow \overset{\pm 0}{\text{Cu}} + \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}}$
- $\overset{+3}{\text{Fe}_2}\overset{-2}{\text{O}_3} + \overset{+2}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}} \rightarrow \overset{\pm 0}{\text{Fe}} + \overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_2}$

1.5.7 Ausgleichen von Redoxgleichungen

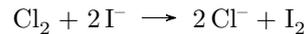
1. Oxidationszahlen bestimmen
2. Teilgleichungen für Oxidation und Reaktion bestimmen
3. Teilgleichungen auf das kgV bringen
4. Teilgleichungen addieren
5. Ausgleichen
6. Kontrolle: Ladungsbilanz, Stoffbilanz



Experiment Blei(IV)-oxid wird mit Salzsäure versetzt. Die Lösung entfärbt sich von grau-blau nach gelb. Dabei läuft folgende Reaktion ab:

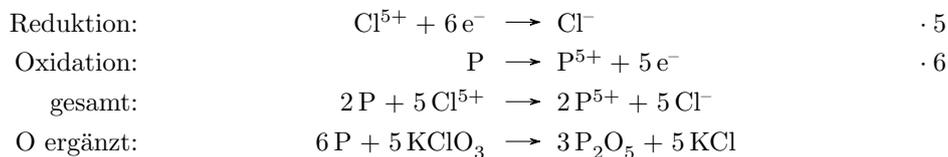


Das entstehende Chlor geht in die Gasphase über und löst sich an einem angefeuchteten Kaliumiodid-Stärke-Papier. Das gelöste Chlor reagiert mit dem Iodid:

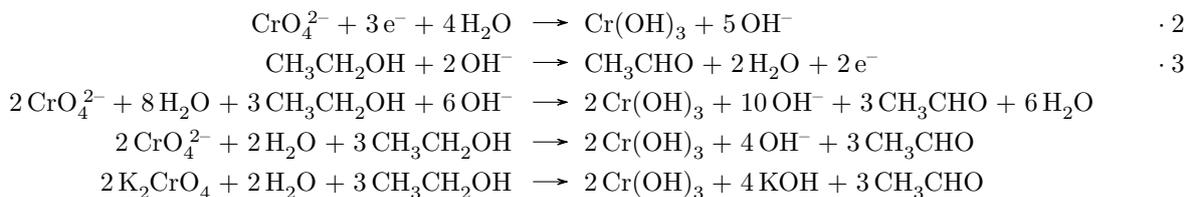


Das Iod bildet einen tiefblau gefärbten Komplex mit der Stärke.

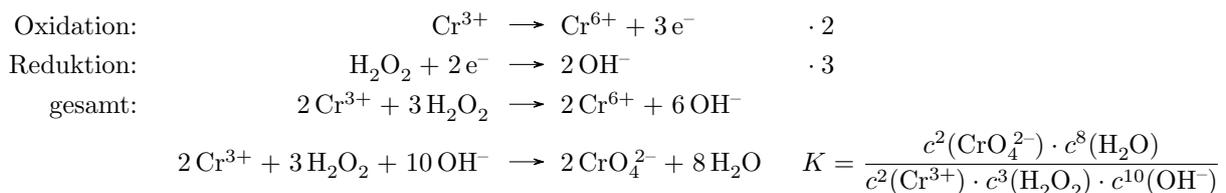
Experiment Roter Phosphor wird mit Kaliumchlorat versetzt und durch Schlag gezündet. Es kommt zu einer lauten Detonation:



Experiment Auf Chrom(VI)-oxid wird Alkohol getropft. Der Alkohol verbrennt spontan.

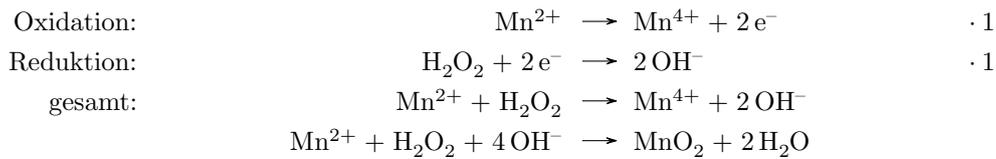


Experiment Alkalischer Sturz: Grüne Chrom(III)-Lösung wird zu einer $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ -Lösung gegeben. Die Lösung wird gelb.



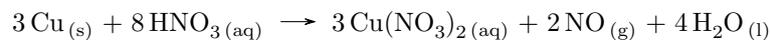
Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, ist die Reaktion stark von der OH^- -Konzentration abhängig. Sie läuft nur im stark Basischen und nicht im Sauren ab.

Experiment Alkalischer Sturz: Mangan(II)-Lösung wird zu einer $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ -Lösung gegeben. Es bildet sich ein brauner Niederschlag.



Anwendung der Spannungsreihe für Voraussagen

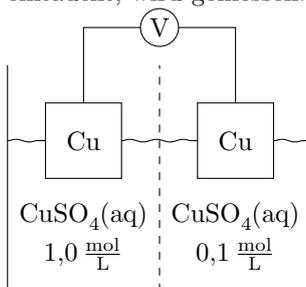
Die Spannungsreihe kann herangezogen werden, um eine Aussage darüber zu treffen, ob eine Redoxreaktion stattfinden kann. Beispielsweise kann ausgeschlossen werden, dass Salzsäure mit Kupfer reagiert, da das Elektrodenpotential des Kupfersystems $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ mit $+0,35\text{ V}$ größer ist als das des Wasserstoffsystems $\text{H}^+|\text{H}_2$ mit $0,00\text{ V}$. Ebenso greift verdünnte Salpetersäure, die vorwiegend als Säure reagiert, Kupfer nicht an. Ausreichend konzentrierte Salpetersäure reagiert dagegen nicht nur als Säure, sondern insbesondere auch als starkes Oxidationsmittel. Sie greift Kupfer unter Bildung von Stickoxiden an, da das Potential des Systems $\text{HNO}_3|\text{NO}$ mit $+0,96\text{ V}$ größer ist als das des Kupfers.



Ist das Potential des zu oxidierenden Systems (etwa $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$) größer als das des zu reduzierenden (etwa $\text{H}^+|\text{H}_2$), so kann sicher ausgesagt werden, dass eine Reaktion nicht stattfindet. Ist dagegen das Potential des zu reduzierenden System größer, kann es trotzdem sein, dass die Reaktion aufgrund von kinetischer Hemmung nicht stattfindet. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion über einen Zwischenzustand erfolgt, der energetisch nicht erreichbar ist. So greift konzentrierte Salpetersäure kein Eisen ($E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44\text{ V}$) an, obwohl die Potentiale dies erwarten ließen. Wird die Salpetersäure auf die halbe Konzentration verdünnt, setzt eine sehr heftige Gasbildung ein. Grund dafür ist die Passivierung durch eine Oxid-Schicht. Ein Extremfall ist der des Magnesiums, welches bei Luftkontakt sofort in Flammen aufgehen müsste, jedoch aufgrund der Ausbildung einer Oxidschicht erst bei stark erhöhter Temperatur (Brenner) reagiert. Auch Aluminium passiviert sich mit einer Oxid-Schicht, die technisch (Eloxal-Verfahren) auf das Tausendfache verstärkt werden kann. Kleine Spuren von Quecksilber legieren jedoch das Aluminium und zerstören so die Schutzschicht, sodass es bereitwillig reagiert.

1.5.8 Konzentrationsketten

Experiment Die elektromotorische Kraft eines Elementes aus einer Halbzelle, in der ein Kupferblech in eine $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Kupfersulfatlösung eintaucht, und einer Halbzelle, in der ein Kupferblech in eine $1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Kupfersulfatlösung eintaucht, wird gemessen: $0,02\text{ V}$.



Auswertung Es lässt sich feststellen, dass das Elektronenpotential konzentrationsabhängig ist. Dabei gilt die Nernst-Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

mit dem Standardpotential E° , der idealen Gaskonstante $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$, der absoluten Temperatur T (in Kelvin), der Anzahl der übertragenen Elektronen z , der FARADAY-Konstante $F = 96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ den Konzentrationen der oxidierten Form c_{ox} und der reduzierten Form c_{red} . Fügt man alle Konstanten zusammen und nimmt $T = 298,15\text{ K}$ an, so ergibt sich:

$$E = E^\circ + \frac{0,059\text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Beispiele

- Potential einer 1,0 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Säure

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{p(\text{H}_2)} \right\}$$

$$= E^\circ = 0,00 \text{ V}$$

- Potential einer 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Säure

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2}{p(\text{H}_2)} \right\}$$

$$= E^\circ + 0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot (-2)$$

$$= -0,059 \text{ V}$$

- Potential der Konzentrationskette aus dem Experiment

$$\Delta E = E_{\text{kat}} - E_{\text{an}}$$

$$= (E^\circ) - \left(E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c_{\text{an}}(\text{Cu}^{2+})\} \right)$$

$$= -\frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c_{\text{an}}(\text{Cu}^{2+})\}$$

$$= -\frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1$$

$$= 0,03 \text{ V}$$

- Ag|AgCl in KCl-Lösung ($c(\text{KCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$):

$$E = E^\circ + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Ag}^+)\}$$

$$= E^\circ + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left\{ \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} \right\}$$

$$= E^\circ + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left\{ \frac{8 \cdot 10^{-10}}{0,1} \right\}$$

$$= 0,32 \text{ V}$$

Das Potential der Elektrode ist konstant, da sich die Silberkonzentration nicht ändert. Solche Elektroden mit der Eigenschaft, dass das Potential von einem an der Redoxreaktion nicht beteiligten Ion abhängt, nennt man „Elektroden zweiter Art“. Sie eignen sich gut als Referenzelektroden (Bezugselektroden). Beispiele sind die Ag|AgCl-Elektrode in KCl-Lösung mit $E = 0,22 \text{ V}$ und die Hg|Hg₂Cl₂-Elektrode in KCl-Lösung mit $E = 0,24 \text{ V}$.



- MnO₄⁻|Mn²⁺ in Abhängigkeit vom pH-Wert:

$$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$$= E^\circ + 0,012 \text{ V} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{Mn}^{2+})} - 0,095 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

1.5.9 Die elektromotorische Kraft (EMK)

Die *EMK* berechnet sich nach

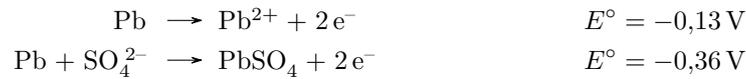
$$EMK = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

Ist sie positiv, so läuft die Redoxreaktion freiwillig ab (galvanisches Element). Ist sie null oder negativ, so läuft die Reaktion nicht freiwillig ab. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann die Reaktion dennoch erzwungen werden (Elektrolyse). Die angelegte Spannung muss dabei die negative elektromotorische Kraft überkompensieren. Manchmal muss eine erheblich größere Spannung angelegt werden. Die Spannung, die mindestens zusätzlich angelegt werden muss, wird als Überspannung bezeichnet. Sie entspricht der Aktivierungsenergie.

1.5.10 Blei-Akkumulator

Entladevorgang

Oxidation



Reduktion



Gesamtgleichung



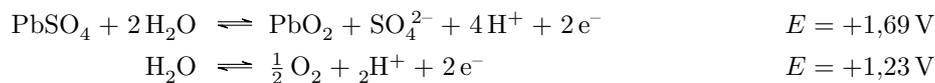
Die elektromotortische Kraft beträgt unter Standardbedingungen 2,05 V. Im geladenen Zustand beträgt die Konzentration der Schwefelsäure zwischen $c = 2,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \dots 4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ($\omega = 20\% \dots 30\%$ und $\rho = 1,15 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \dots 1,22 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$).

Ladevorgang

Beim Ladevorgang konkurrieren an der Anode zwei Reaktionen:



An der Kathode konkurrieren folgende Reaktionen:



Beim Aufladen müsste theoretisch Wasserstoff gebildet werden, da das Potential des Wasserstoffs höher ist. Die Bildung von Wasserstoff-Gas ist jedoch kinetisch gehemmt, was zu einer Überspannung führt. Zur Reduktion von Wasserstoff ist tatsächlich eine höhere Elektrolysespannung erforderlich als nach den Tabellenwerten erwartet. Die Überspannung des Systems $2\text{H}^+ - \text{H}_2$ an einer Blei-Elektrode liegt bei etwa $-0,7 \text{ V}$. Der genaue Wert hängt von der Konzentration und der Stromdichte ab. An anderen Elektrodenmaterialien (etwa Platin) weißt Wasserstoff eine wesentlich geringere Überspannung auf. Spuren von Edelmetallen wie Platin oder Kupfer können Blei-Akkumulatoren deshalb zerstören.

Die Überspannung von Sauerstoff an Blei liegt bei $+0,64 \text{ V}$ bei $1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, wodurch sich erklärt, warum bevorzugt PbO_2 entsteht.

Merke: Beim Betrachten des Ladevorgangs im Gegensatz zum Ladevorgang vertauschen sich Kathode und Anode. Plus- und Minuspol bleiben gleich.

Experiment Landoltsche Zeitreaktion. Natriumhydrogensulfid NaHSO_3 , Kaliumiodat KIO_3 und Stärke werden zusammengegeben. Nach 45 s tritt plötzlich eine dunkelblaue Färbung auf.

Experiment Wasserstoffperoxid-Lösung wird vorgelegt. Dazu werden Kaliumiodat-Lösung, Schwefelsäure und Malonsäure gegeben. Es tritt eine Gelbfärbung durch das Iod auf. Die Färbung verschwindet und es wird Stärkelösung hinzugegeben. Es tritt eine Blaufärbung auf, die nach einiger Zeit wieder verschwindet, um dann periodisch immer wieder auftritt. Es handelt sich um eine sogenannte oszillierende Reaktion, die so lange oszilliert bis eine der Komponenten endgültig verbraucht ist.

Experiment Kaliumchlorat wird in einem Reagenzglas geschmolzen. In das geschmolzene Chlorat wird ein Haribo-Gummibärchen hinzugegeben. Das Gummibärchen verbrennt spontan in einer Kalium-violetten Farbe.

1.6 Das chemische Gleichgewicht

1.6.1 Einführung

Je nach Bedingungen können alle Reaktionen grundsätzlich in beide Richtungen ablaufen. Dabei scheinen manche Reaktionen vollständig ablaufen, während sich bei anderen offensichtlich ein Gleichgewicht ausbildet:



Beispiel $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

Reaktion:	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Start	$1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		$1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		0
oder:	0		0		$2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$
Gleichgewicht bei 490 °C:	$0,228 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		$0,228 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$		$1,544 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$

Es handelt sich um ein dynamisches Gleichgewicht, in dem Hin- und Rückreaktion sich in ihrem Umfang ausgleichen. Dieses Gleichgewicht wird durch die Gleichgewichtskonstante beschrieben, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz (1867, GULDBERG und WAAGE) ergibt:

$$K = \frac{[\text{X}]^x \cdot [\text{Y}]^y}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{1,544^2}{0,228 \cdot 0,228} \approx 46$$

K erhält unterschiedliche Indices in Abhängigkeit von der Angabe von $[\text{X}]$:

- Stoffmengenkonzentration c : K_c
- Partialdruck p : K_p
- Molenbruch χ : K_χ

Im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$$

- $K \gg 1 \Rightarrow$ Reaktion läuft weitestgehend vollständig ab



- $K \approx 1 \Rightarrow$ vergleichbare Konzentrationen

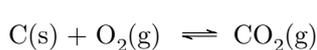


- $K \ll 1 \Rightarrow$ Rückreaktion läuft weitestgehend vollständig ab

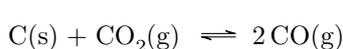


Die Zersetzung von NO ist allerdings kinetisch gehemmt.

Merke Das Massenwirkungsgesetz (MWG) ist immer auf homogene Systeme zu beziehen!



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}$$

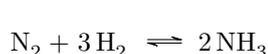


$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$\Delta H = +172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (BOUDOUARD-Gleichgewicht)}$$



$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$



$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$$

$$\Delta H = -92,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

1.6.2 Verschiebung von Gleichgewichtslagen

Prinzip von Henry Le Châtelier (Prinzip vom kleinsten Zwang), 1888

Übt man auf ein System im Gleichgewicht durch Änderung von Konzentration, Druck oder Temperatur einen Zwang aus, so verschiebt sich die Gleichgewichtslage so, dass das diesem Zwang ausgewichen wird.

Temperatur-Einfluss

- endotherme Reaktion ($\Delta H > 0$)
⇒ T -Erhöhung begünstigt (Hin-)Reaktion
- exotherme Reaktion ($\Delta H < 0$)
⇒ T -Erhöhung begünstigt Rückreaktion

VAN 'T HOFFSche Gleichung

$$\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Druckerhöhung

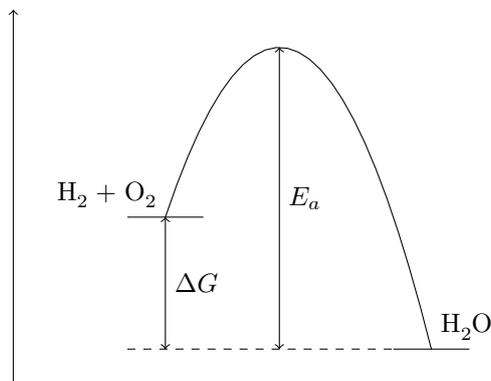
Eine Erhöhung des Drucks begünstigt diejenige Reaktion, bei der die dichteren Stoffe entstehen. Bei Reaktionen mit gasförmigen Stoffen bedeutet dies, dass die Seite der Reaktion bevorzugt wird, auf der weniger gasförmige Teilchen vorhanden sind.

Konzentrationseinfluss

Wird allein die Konzentration einer Komponente verringert, so wird diese Komponente nachgebildet. Wird umgekehrt allein die Konzentration einer Komponente erhöht, so wird diese verbraucht.

1.6.3 Metastabile Systeme

Metastabile Systeme sind Mischungen, die stabil zu sein scheinen, aber nur kinetisch gehemmt sind. Bei Zufuhr von Energie (Wärme, Licht) läuft die Reaktion ab.



Katalysatoren

Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie, beschleunigen dadurch die Reaktion (durch Eröffnung eines anderen Reaktionsweges). Katalysatoren werden nicht dabei verbraucht. Sie liegen nach Ablauf der Reaktion genauso vor wie vor der Reaktion.

2 Atombau

2.1 Stöchiometrische Gesetze

Stöchiometrie ist die Lehre von den Zusammensetzungen chemischer Verbindungen und den Masse-, Volumen- und Ladungsverhältnissen chemischer Reaktionen.

2.1.1 Grundlagen

- Gesetz von der Erhaltung der Masse
1760 LOMONOSSOW
1774 Antoine L. LAVOISIER
- Gesetz der äquivalenten Proportionen: Zwei Elemente verbinden sich stets im Verhältnis ihrer Äquivalentmassen (=Atommassen).
1791 J. B. RICHTER
- Gesetz der konstanten Proportionen: Die Massenverhältnisse zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigenden Elemente ist konstant.
1799 J. L. PROUST
- Gesetz der multiplen Proportionen: Die Massenverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigenden Elemente stehen im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen zueinander.
1803 John DALTON
- Chemisches Gasvolumengesetz: Das Volumenverhältnis gasförmiger, an einer chemischen Umsetzung beteiligter Stoffe lässt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben (ideales Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$)
1808 J. L. GAY-LUSSCAC

2.1.2 John Daltons Atomtheorie von 1808

- Chemische Elemente bestehen aus Atomen (griechisch *atomos* „unteilbar“)
- Atome eines Elements sind identisch in ihren physikalischen Eigenschaften
- Atome bilden Verbindungen in Verhältnissen einfacher ganzer Zahlen
- Aufstellen chemischer Formeln (wie A_xB_y) möglich

2.1.3 Amedeo Avogadro's Hypothese von 1811

- Gase enthalten Moleküle (*molecula* „kleine Masse“)
- Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl an Molekülen (gleiche Volumina)

Beispiel: $\varrho(\text{H}_2) : \varrho(\text{O}_2) = 0,0899 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} : 1,429 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1 : 16$

2.1.4 Festlegung von relativen Atommassen

- 1805 DALTON: $A_r(\text{H}) = 1$
 $\Rightarrow A_r(\text{C}) = 11,916$
 $\Rightarrow A_r(\text{N}) = 13,896$
- 1860 CANNIZARRO: $A_r(\text{O}) = 16$
 $\Rightarrow A_r(\text{H}) = 1,008$
 $\Rightarrow A_r(\text{C}) = 12,012$
 $\Rightarrow A_r(\text{N}) = 14,008$
 $\Rightarrow A_r(\text{F}) = 18,999$
- 1961 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC):
 $A_r(^{12}\text{C}) = 12$ (natürliche Häufigkeit 98,893 %)
 $\Rightarrow A_r(\text{H}) = 1,00794$
 $\Rightarrow A_r(\text{C}) = 12,011$
 $\Rightarrow A_r(\text{N}) = 14,007$
 $\Rightarrow A_r(\text{O}) = 15,999$
 $\Rightarrow A_r(\text{F}) = 18,998$

2.1.5 Das Mol

Ein Mol einer Substanz ist die Stoffmenge eines Systems, die aus ebensoviele Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen) besteht, wie Atome in exakt 12 g des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C enthalten sind.

- molare Masse $M_m(\text{H}) = 1,00794 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
- absolute Masse $m(\text{H}) = \frac{M_m(\text{H})}{N_A} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,00794 \text{ u}$
- Formelmasse $M_m = \sum M_m(\text{Atome})$

2.1.6 Avogadro-Konstante $N_A \leftrightarrow$ Loschmidt-Zahl

Die Avogadrokonstante gibt an, wie viele Teilchen einem Mol entsprechen:

$$N_A = 6,022\,045\,3 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \leftrightarrow N_L = 6,022\,045\,3 \cdot 10^{23}$$

- Elektrolyse: Die FARADAY-Konstante entspricht der Elementarladung multipliziert mit der AVOGADRO-Konstante. Sind Elementarladung und FARADAY-Konstante bekannt, so kann die AVOGADRO-Konstante berechnet werden.
- Kristallografie
- Kinetische Gastheorie
- Gesetz der schwarzen Strahlung
- Farbe des Himmels
- Radioaktivität

Beispiel: Wieviele Atome enthält ein Kubikzentimeter Natrium?

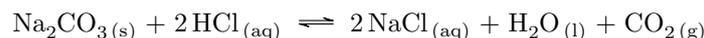
Natrium hat eine Dichte von $0,97 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und eine molare Masse von $22,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ Natrium entspricht deshalb $0,0422 \text{ mol}$ oder anders gesagt $2,54 \cdot 10^{22}$ Natrium-Atomen.

Beispiel: Wieviel Moleküle enthält ein Atemzug Luft?

Nimmt man ein Volumen von einem halben Liter, einen Luftdruck von $101\,325 \text{ Pa}$ und eine Temperatur von 310 K (37°C) an, so ergibt sich. Anhand der idealen Gasgleichung:

$$\begin{aligned} N &= N_A \cdot n \\ &= N_A \cdot \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \\ &= 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \frac{101\,325 \text{ Pa} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 310 \text{ K}} \\ &= 1,2 \cdot 10^{22} \text{ Moleküle} \end{aligned}$$

Beispiel: Wieviel Gas entsteht bei der Reaktion von einem Gramm Soda mit Salzsäure bei 295 Kelvin?



Das bei der Reaktion entstehende Gas ist Kohlendioxid. Es gilt:

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ \frac{p \cdot V(\text{CO}_2)}{R \cdot T} &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \\ V(\text{CO}_2) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot \frac{R \cdot T}{p} \\ V(\text{CO}_2) &= \frac{1 \text{ g}}{105,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 295 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} \\ V(\text{CO}_2) &= 228 \text{ mL} \end{aligned}$$

2.2 Bausteine der Atome

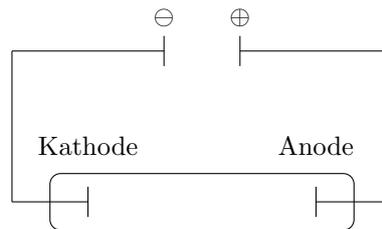
2.2.1 Elementarteilchen

Die für die Chemie bedeutenden Elementarteilchen sind:

1. Proton p^+ (Nukleon)
2. Neutron n (Nukleon)
3. Elektron e^-

Atomkerne sind leichter als die isolierten Nukleonen, aus denen sie bestehen. Dieses Phänomen wird als Massendefekt bezeichnet und so erklärt, dass die fehlende Masse nach $\Delta E = \Delta m c^2$ der Kernbindungsenergie entspricht.

2.2.2 1897 J. J. Thomson



Bei einem Druck von etwa 10^{-2} bar beobachtet man eine leuchtende Gasentladung (Kanalstrahlen M^+). Die Farbe hängt vom Gas ab. Bei einem Druck von 10^{-5} bar und weniger beobachtet man eine dunkle Gasentladung (Kathodenstrahlen e^-). Die Kathodenstrahlen gehen von der Kathode aus und sind im magnetischen und elektrischen Feld leicht ablenkbar.

$$\frac{q}{m} = \frac{-e}{m_e} = -1,7588 \cdot 10^{-8} \frac{C}{g}$$

$$m \cdot \frac{v^2}{r} = B \cdot q \cdot v$$
$$\frac{q}{m} = \frac{v}{B \cdot r}$$

$$m_{H^+} = 1836 m_e$$

2.3 Radioaktivität und Kernreaktionen

2.3.1 Messung von Radioaktivität

- 1896 H. BECQUEREL: 1 Bq entspricht einem Zerfall pro Sekunde
- M. und P. CURIE: 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq entspricht der Aktivität von 1 g Ra
- GRAY: 1 Gy entspricht einer Energiedosis von einem Kilojoule pro Kilogramm
- SIEVERT: 1 Sv ist die gewichtete Energiedosis

Beispiele für Größenordnungen

- natürliche Strahlung: $3 \frac{mSv}{a}$, davon
 - kosmische Strahlung: $0,3 \frac{mSv}{a}$
 - ^{14}C : $0,1 \frac{mSv}{a}$
 - ^{40}K : $0,1 \frac{mSv}{a}$
- typische Röntgenaufnahme: 20 mSv
- therapeutische Bestrahlung: 1 Sv pro Anwendung
- maximale Zusatzbelastung für Zivilisten laut Strahlenschutzordnung: $1,0 \frac{mSv}{a}$
- maximale Zusatzbelastung für berufliche Strahlenexposition: $20 \frac{mSv}{a}$

- 486,3 nm (blau)
- 434,2 nm (violett)
- 410,3 nm (violett)

Im kontinuierlichen Spektrum des Sonnenlichts fallen diese Linien dagegen durch ihr Fehlen auf.

Quantitative Betrachtung

Aufgrund der Quantelung des Lichts kann aufgrund der Wellenlänge (beziehungsweise der Frequenz) der Linien eine Aussage über eine Energie getroffen werden.

$$\begin{aligned}
 E &= h \cdot \nu \\
 &= \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{mit } c = 2,997\,92 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{und } h = 6,626\,07 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\
 &= \frac{1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J m}}{\lambda}
 \end{aligned}$$

Für die oben betrachteten Wellenlängen gilt außerdem

$$E = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 3, 4, 5, \dots$$

Dabei ist R_H die Rydberg-Konstante, die sich wie folgt berechnet:

$$R_H = \frac{m_e \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = 1,097\,37 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{m}}$$

Weitere Serien

Neben der BALMER-Serie, die im sichtbaren Bereich liegt, gibt es noch weitere Serien:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\lambda} &= R_H \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 2, 3, 4, \dots \quad (\text{LYMAN-Serie}) \\
 \frac{1}{\lambda} &= R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 3, 4, 5, \dots \quad (\text{BALMER-Serie}) \\
 \frac{1}{\lambda} &= R_H \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 4, 5, 6, \dots \quad (\text{PASCHEN-Serie}) \\
 \frac{1}{\lambda} &= R_H \cdot \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 5, 6, 7, \dots \quad (\text{BRACKET-Serie}) \\
 \frac{1}{\lambda} &= R_H \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{mit } n = 6, 7, 8, \dots \quad (\text{PFUND-Serie})
 \end{aligned}$$

Allgemein lassen sich die Linien für das ${}_1\text{H}$ -Atom allgemein beschreiben als

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

2.4.2 Verallgemeinerungen

Dies lässt sich für Eielektronensysteme ${}_Z\text{A}^{(Z-1)+}$ verallgemeinern:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Für Mehrelektronensysteme ist der Zusammenhang ein wenig komplizierter. Hier gilt das MOSELEYSche Gesetz:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M}} \cdot Z_{eff}^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Dabei ist M die Kernmasse und Z_{eff} die effektive Kernladung. Diese ist kleiner als die tatsächliche Kernladung, da Elektronen zwischen dem Kern und den reagierenden Elektronen die Kernladung teilweise abschirmen. Die exakte Berechnung der effektiven Kernladung ist jedoch kompliziert, da die Abschirmung, die ein Elektron bewirkt nicht genau der Ladung eines Protons entspricht, sondern auch von der Orbitalform abhängt.

2.4.3 Folgerungen

Die Elektronen bewegen sich in „Schalen“ bestimmter Energie, wobei die Energiedifferenz als Strahlung abgegeben oder aufgenommen wird. Im Widerspruch zur klassischen Physik erfolgt diese Elektronenbewegung ohne Energieverlust.

2.4.4 Bohrsche Postulate (Niels Bohr, 1913)

1. Das Elektron kann sich auf ganz bestimmten Kreisbahnen um den Atomkern strahlungsfrei bewegen.

Der Bahndrehimpuls des Elektrons ist ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ („Quantelung des Bahndrehimpulses“) mit dem PLANCKSchen Wirkungsquantum $h = 6,626\,07 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$$L = m \cdot v \cdot r \quad \text{klassische Definition}$$

$$L = \frac{n \cdot h}{2\pi} \quad \text{Definition nach Bohr}$$

2. Es gibt nur ganz bestimmte Energiezustände, die durch die Quantenzahl n festgelegt sind. Die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen wird in Form von Lichtenergie aufgenommen oder abgegeben.

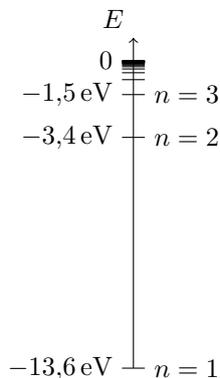
$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu$$

Rechnet man mit diesen Postulaten und unter Verwendung von Gleichungen aus der klassischen Physik, so ergibt sich:

$$r = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e \cdot e^2} \cdot n^2 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$v = 2,18 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad \text{für } n = 1$$

$$E = \frac{-13,6 \text{ eV}}{n^2}$$



Experiment „Diesen Nachweis [Flammenfärbung von Barium] wollen wir jetzt etwas effizienter gestalten.“ In einem Gaskolben mit Bariumchlorat wird mit Brenngas die Luft verdrängt, dann mit einem Brenner das Bariumchlorat verflüssigt und das Brenngas angezündet. Dann wird die Gaszufuhr zurückgestellt, die Flamme schlägt zurück und das Chlorat reagiert mit dem Brenngas. Das Reaktionsgemisch zeigt intensiv die grüne Flammenfärbung des Bariums.

2.4.5 Anwendungen

Die Linien sind für jedes Element spezifisch. Aufgrund der Linien können die Elemente in einer Probe identifiziert werden. Wichtige Anwendungen hierfür sind die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und die Emissionsspektroskopie.

2.5 Quantenmechanische Betrachtung des H-Atoms Welle-Teilchen-Dualismus

2.5.1 Einleitung

Das BOHRsche Atommodell passt gut für H, He⁺, ... Bei Atomen mit mehr als einem Elektron treten jedoch Wechselwirkungen der Elektronen untereinander auf, sodass die Anwendung des Modells problematisch

wird. Der Durchbruch in diesem Themengebiet gelang 1925. Große Beiträge kamen dabei von Erwin R. J. A. SCHRÖDINGER, Paul A. M. DIRAC, Werner K. HEISENBERG . . .

Die Quantenmechanik (Wellenmechanik) betrachtet die Welleneigenschaften des Elektrons. Bei dieser Betrachtung wird das Elektron mithilfe des mathematischen Modells der komplexen Wellenfunktion Ψ beschrieben.

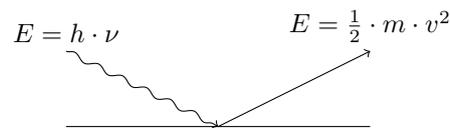
Zusammenhang zwischen Welle und Teilchen

Nach Louis DE BROGLIE (1924) gilt folgender Zusammenhang zwischen Impuls eines Teilchens und der Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

2.5.2 Klassische Experimente

Photoelektrischer Effekt, 1905



Für die Deutung dieses Effekts erhielt Albert EINSTEIN 1905 den Nobelpreis. Die Erklärung ist, dass für den Prozess eine Mindestenergie erforderlich ist. Diese benötigt das Elektron, um die Anziehung durch das Metall zu überwinden. Da eine Wechselwirkung zwischen einem Elektron und mehr als einem Photon sehr unwahrscheinlich ist, muss diese Energie von einem einzelnen Photon getragen werden. Hat das einfallende Photon eine größere Energie, so wird die überschüssige Energie in kinetische Energie des Elektrons umgesetzt:

$$h \cdot \nu = W + \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Für Na liegt beispielsweise die Austrittsarbeit W bei $183 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was 1,9 eV entspricht oder einer Wellenlänge von 650 nm entspricht.

Compton-Effekt, 1922

Davison und Gerner, 1927

Elektronen, die auf eine Goldfolie geschossen werden, gehen teilweise geradlinig durch und werden teilweise abgelenkt. Die Elektronen kommen auf ganz bestimmten Abständen zum erwarteten Punkt an (konzentrische Kreise). Es handelt sich um einen Beugungseffekt, der von RÖNTGEN-Strahlung bekannt ist. Das Ergebnis ist, dass auch Elektronen Wellencharakter haben.

2.5.3 Zusammenfassung

Das Elektron kann sowohl als Teilchen (THOMSON-Röhre: Kathodenstrahl, MILLIKAN-Versuch) als auch als Welle (DAVISON-GERNER-Experiment) betrachtet werden. Gleiches gilt für Licht, dessen Wellennatur sich beispielsweise in der Beugung und der Interferenz zeigt. Sein Teilchencharakter kann beispielsweise beim COMPTON-Effekt und beim photoelektrischen Effekt betrachtet werden kann. Dies ist als Welle-Teilchen-Dualismus bekannt: Jedes bewegte Teilchen besitzt Welleneigenschaften.

2.5.4 Rechenspielerien

Für das Elektron im H-Atom gilt nach DE BROGLIE

$$\lambda(n = 1) = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} = 333 \text{ pm}$$

Diese Wellenlänge entspricht dem Umfang der Kreisbahn des Elektrons um das Wasserstoffatom.

Elektronenwellen sind stabile Zustände, wenn die Elektronenwelle zeitlich unveränderlich ist (stehende Welle). Die Quantelung des Drehimpulses (aus dem BOHRschen Postulat) ergibt sich als Folge der Wellennatur des Elektrons (stehende Welle).

2.6 Elektronen: Teilchen und Welle

Aus dem Welle-Teilchen-Dualismus des Elektrons ergibt sich eine gewisse Unbestimmtheit, aufgrund welcher sich Ort und Impuls nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen lassen. Der Zusammenhang zwischen der Unbestimmtheit des Ortes Δx und der Unbestimmtheit des Impulses Δp ist dabei:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{HEISENBERG'sche Unschärferelation}$$

Für ein Elektron mit der Masse $m_e = 9,10938 \cdot 10^{-28}$ g, das sich mit einer Geschwindigkeit von $2,18 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ auf der K-Schale eines Wasserstoffkerns bewegt, ist – vorausgesetzt die Unbestimmtheit der Geschwindigkeit beträgt 1% der Geschwindigkeit – die Unbestimmtheit des Ortes:

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{h}{4\pi \cdot \Delta p} \\ &= \frac{6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{4 \cdot 3,14159 \cdot 9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 1\% \cdot 2,18 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}} \\ &= 2655 \text{ pm} \\ &= 50,2 r_0 \end{aligned}$$

Die Unbestimmtheit des Aufenthaltsortes des Elektrons ist also sehr groß. Genau genommen ist das Atom unendlich groß. Die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat das Elektron jedoch bei $r_0 = 52,9$ pm.

2.6.1 Schrödinger-Gleichung

Der Wellencharakter des Elektrons wird näherungsweise durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$E\Psi = H\Psi,$$

wobei Ψ die Wellenfunktion und E die Energie ist. H ist der HAMILTON-Operator, der auf Ψ angewendet werden muss, um die Energie zu erhalten. Ψ ist eine stetige, differenzierbare und normierte Funktion. Sie ist nur für bestimmte Energiewerte

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{h^2 \cdot n^2}$$

lösbar.

2.6.2 Elektronenkonfiguration

- Besetzung der Orbitale mit Elektronen nach steigender Energie
- PAULI-Prinzip: Zwei Elektronen im gleichen Atom müssen sich in mindestens einer Quantenzahl n , l , m_l , m_s unterscheiden.
- HUNDSche Regel: Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, dass die Zahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung maximal ist.

He	$1s^2$						
Li	$1s^2 2s^1$	=	[He]	$2s^1$			
Be	$1s^2 2s^2$	=	[He]	$2s^2$			
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	=	[He]	$2s^2 2p^1$			
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	=	[He]	$2s^2 2p^2$	=	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \square$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	=	[He]	$2s^2 2p^3$	=	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	=	[He]	$2s^2 2p^4$	=	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	=	[He]	$2s^2 2p^5$	=	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	=	[He]	$2s^2 2p^6$	=	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

2.6.3 Aufbauprinzip

Das sogenannte „Aufbauprinzip“ („Aufbau principle“) beschreibt den Aufbau der Elektronenhülle der Atome. Die Reihenfolge, in der Elektronen die Orbitale besetzen, kann aus dem Periodensystem abgelesen werden. In der 1. und 2. Hauptgruppe werden jeweils die s -, in der 3. bis 8. Hauptgruppe die p - und in den Nebengruppen die d -Orbitale besetzt.

$3d$ - und $4s$ -Orbitale haben nahezu die gleiche Energie. In freien Atomen sind die $4s$ -Orbitale immer höher als die $3d$ -Orbitale, in Verbindungen ist es andersherum, sodass bei der Ionenbildung die $4s$ -Elektronen leichter abgegeben werden.

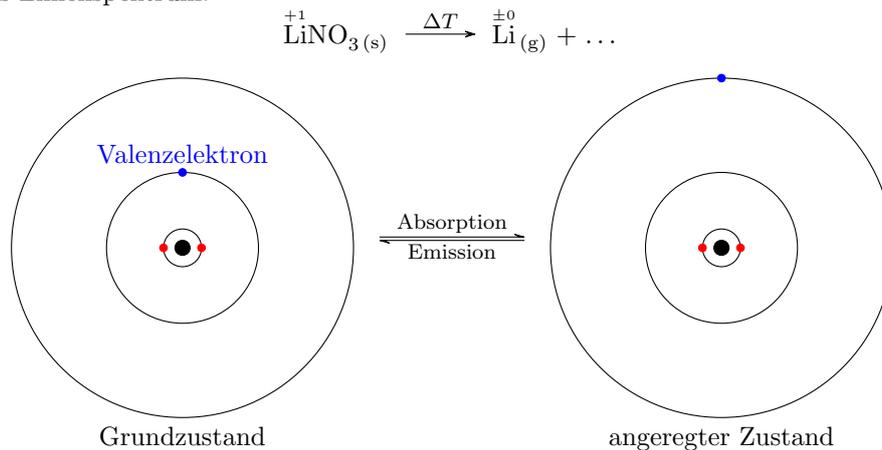
Beispiel Eisen

- Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 = [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
- Fe^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$
- Fe^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$

2.7 Elektronenstruktur der Atome – Atomspektren

Vorlesung 28.11.2012
Prof. Dr. Berthold Kersting

Wenn Gase oder Dämpfe von chemischen Substanzen hocherhitzt werden, leuchten sie. Das emittierte Licht lässt sich in ein Linienspektrum zerlegen. Jede Linie hat eine definierte Wellenlänge und jedes Element zeigt ein charakteristisches Linienspektrum.



2.7.1 Bohrsches Atommodell

BOHR hat sein Atom-Modell entwickelt, um die Spektren zu erklären.

- e^- auf Bahnen (Energieniveaus)
Bezeichnung $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (K, L, M, N, ...)
- Die Energie steigt mit n (K-Niveau hat niedrigste Energie, Grundzustand für ${}_1\text{H}$ -Atom)
- Energiezufuhr führt zu einem angeregten Zustand
- Rückkehr in den Grundzustand liefert Licht einer bestimmten Frequenz (Energie)

$$\Delta E = h \cdot \nu = E(n_2) - E(n_1)$$

$$E(n) = -\frac{c}{n^2} \quad \text{Rydberg-Gleichung mit } c = 2,179 \cdot 10^{-8} \text{ J}$$

Die völlige Abtrennung eines e^- vom Atom ($n_2 = \infty$) nennt man Ionisierungsenergie.

- Mit der BOHR-Theorie lässt sich nur das ${}_1\text{H}$ -Atom (sowie andere Systeme aus einem Kern und einem Elektron) beschreiben.

2.7.2 Schrödinger-Gleichung

Die Unzulänglichkeiten des BOHRschen Atommodells führten zur Entwicklung der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\Rightarrow E\Psi = H\Psi \quad \text{SCHRÖDINGER-Gleichung}$$

Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung sind mathematische Funktionen mit den Variablen n , l , m und s . Die Wellenfunktion kann dabei als Produkt eines radialen und eines winkelabhängigen Faktors dargestellt werden.

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = N \cdot R_{n,l}(r) \cdot \chi_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Die Schrödinger-Gleichung ist Bestandteil der Wellenmechanik, deren Grundaussage ist, dass Elektronen Welleneigenschaften besitzen und sich wie stehende Wellen verhalten, die stationäre Schwingungen ausführen. Die Wellenfunktionen sind mathematische Gleichungen, die diese stehenden Wellen beschreiben.

Die Wellenfunktionen geben uns Informationen über die Aufenthaltsbereiche (Orbitale) der Elektronen im Atom. Um dies zu veranschaulichen, zeichnet man oft eine Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit, eine Grenzflächenfunktion.

Beispiel: 90 % der e^- -Gesamtladung befinden sich in einer Kugel mit $r = 2,66 r_0 = 141 \text{ pm}$.

2.7.3 Quantenzahlen

Der Zustand eines Elektrons in einem Atom kann mit vier Quantenzahlen beschrieben werden.

	Quantenzahl	Werte	Bedeutung
n	Hauptquantenzahl	$1, 2, 3, \dots$	Größe des Orbitals
l	Nebenquantenzahl	$0, 1, \dots, n - 1$ auch: s, p, d, f, ...	Form des Orbitals
m	Magnetquantenzahl	$-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$	Orientierung des Orbitals
s	Spinquantenzahl	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	Elektronenspin

Kombinationsmöglichkeiten

n	l	m	Bezeichnung
1	0	0	1s-Orbital
2	0	0	2s-Orbital
2	1	-1, 0, +1	2p-Orbitale
3	0	0	3s-Orbital
3	1	-1, 0, +1	3p-Orbitale
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d-Orbitale

Elektronenkonfiguration

Als Elektronenkonfiguration wird die Verteilung der e^- eines Atoms auf die verschiedenen Orbitale bezeichnet. Nach dem PAULI-Prinzip dürfen in einem Atom keine zwei e^- in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Atom	1s	2s	2p
H	\uparrow		
He	$\uparrow\downarrow$		
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \square \square
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \square
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \uparrow
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

3 Das Periodensystem

3.1 Historische Entwicklung

- 1829 Triadenregel (J. W. DÖBEREINER): S – Se – Te; Cl – Br – I
- 1824 Gesetz der Oktaven (J. H. R NEWLANDS, Edelgase damals unbekannt)
- 1860 Kurzperiodensystem (J. L. MEYER, D. I. MENDELEJEV)
- 1871 fehlendes Element vorhergesagt (C. Winkler fand es 1886: Ge)

Ordnungskriterium ist die Ordnungszahl (Anzahl der Protonen) oder auch die Elektronenkonfiguration. Früher wurde die Masse als Kriterium herangezogen, aber dies gab Unstimmigkeiten: $M(\text{Ar}) = 39,948 > M(\text{K}) = 39,098$ und $M(\text{Te}) = 127,60 > (\text{I}) = 126,90$ sowie $M(\text{Co}) = 58,93 > M(\text{Ni}) = 58,69$ (kompliziert). Die Reihenfolge von Cobalt und Nickel kann mithilfe des Linienspektrums (MOSELEYSches Gesetz) bestimmt werden.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot (Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Dabei ist $Z - 1$ die effektive Kernladung für K-Linien gilt ($n = 1$)

3.2 Identifikation der Atome: Moseleysches Gesetz

...

3.3 Periodische Eigenschaften: Trends und Tendenzen im Periodensystem

3.3.1 Atomradien

Beim Übergang von einer Periode zur nächsten wird eine neue Hauptschale (Quantenzahl n) mit Elektronen besetzt, weshalb der Atomradius steigt.

Beim Übergang von einer Gruppe zur nächsten kommt in eine schon teilweise besetzte Hauptschale ein Elektron hinzu, gleichzeitig steigt die Ordnungszahl Z (und damit auch die effektive Kernladung Z_{eff}) und somit die Anziehungskraft des Kerns auf die Elektronen, sodass der Atomradius sinkt.

Lanthanoiden-Kontraktion

Die $4f$ -Elektronen schirmen die zusätzliche Kernladung, die bei den Lanthanoiden hinzukommt, nur unvollständig ab. Die effektive Kernladung erhöht sich deshalb, sodass die Eigenschaften der Elemente Zr und Hf (und anderer) sehr ähnlich sind.

3.3.2 Ionisierungsenergie

Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die benötigt wird, um aus einem neutralen Atom ein Elektron zu entfernen.



Dabei ist IE_1 die 1. Ionisierungsenergie. Sie ist auch ein Maß für die Festigkeit, mit der ein Elektron gebunden ist:

$$\begin{aligned} E_c &= -\frac{1}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{q \cdot Q}{r} \\ &= +\frac{1}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot Z_{eff} \cdot \frac{e^2}{r} \end{aligned}$$

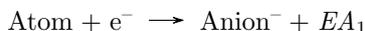
Innerhalb einer Gruppe nimmt der Radius zu, sodass die Ionisierungsenergie sinkt.

Innerhalb einer Periode sinkt der Radius und die effektive Kernladung steigt, sodass die Ionisierungsenergie steigt. Aber auch die Stabilität voll- und halbbesetzter Schalen spielt eine Rolle.

	Na	Mg
IE_1	496 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	738 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
IE_2	4562 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	1451 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3.3.3 Elektronenaffinität

Die Elektronenaffinität ist die Energie, die beim Übertragen eines Elektrons auf ein neutrales Atom frei wird. (Nach IUPAC gilt: Energie wird frei wenn $EA > 0$ – manche Lehrbücher sehen das aber anders!)



Edelgase haben eine negative Elektronenaffinität: $EA < 0$

Halogene

Halogene haben die höchsten Elektronenaffinitäten. Dabei hat Chlor die höchste Elektronenaffinität. Die Elektronenaffinität von Chlor ist höher als die von Fluor, da es aufgrund seiner Größe die Ladung besser verteilen kann. Gleichzeitig ist es noch klein genug, um das Elektron stark genug anziehen zu können. Berücksichtigt man jedoch, dass Fluormoleküle leichter dissoziieren als Chlormoleküle, so erklärt sich, dass Fluor reaktiver ist.

Andere Beispiele

Lithium hat eine positive Elektronenaffinität, Beryllium eine negative. Bei Lithium entsteht bei Aufnahme eines Elektrons eine stabile $1s^2 2s^2$ -Konfiguration, bei Beryllium die instabile $1s^2 2s^2 2p^2$ -Konfiguration.



Sauerstoff hat eine positive zweite Elektronenaffinität:



3.4 Elektronegativität

Die Elektronegativität ist ein Maß dafür, wie stark ein Atom in einem Molekül die Bindungselektronen an sich zieht. Nach PAULING (1932) ist sie definiert über:

$$\begin{aligned} \Delta EN &= \sqrt{\frac{\Delta E}{\text{eV}}} \\ EN(\text{F}) &= EN(\text{Cl}) + 0.73 \\ EN(\text{F}) &= 4.00 \quad \text{willkürliche Festlegung} \end{aligned}$$

Bei Verbindungen spielt die Differenz der Elektronegativitäten eine große Rolle. Bindungen mit höher Elektronegativitätsdifferenz sind dabei polarer und aufgrund der zusätzlichen elektrostatischen Anziehung der Partialladungen auch stärker. Ein Beispiel ist die Interhalogenverbindung ClF:

	$\Delta_{diss} H$	
F-F	156 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
Cl-Cl	240 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
Cl-F	198 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	berechnet
Cl-F	249 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	beobachtet

3.4.1 Aussagen zur Polarität einer Bindung



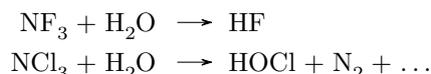
Es liegt ein Dipolmoment von $p = e \cdot d = 1,08 \text{ D}$ vor (Vergleich: $p(\text{HF}) = 1,82 \text{ D}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,84 \text{ D}$). Einheit des Dipolmomentes ist das Debye (nach Peter DEBYE), wobei $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$

3.4.2 Aussagen zur Reaktivität

NaH (Natriumhydrid) besteht aus Na^+ -Ionen und H^- -Ionen. Es ist klar, welche Reaktion stattfindet:



Fluor ist elektronegativer als Stickstoff, Chlor ist dagegen weniger elektronegativ. Deshalb reagiert H_2O anders mit NF_3 als mit NCl_3 .



3.4.3 Bestimmung von Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl eines Atoms ist die Ladung, die das Atom haben würde, wenn die Bindungselektronen jeweils dem stärker elektronegativen Partner zugeordnet werden.

3.5 Wertigkeit der Hauptgruppenelemente

Li	Be	B	C	N	O	F	He
Li^+	Be^{2+}	B^{+III}	$\text{C}^{+IV} \dots -IV$	$\text{N}^{+V} \dots -III$	O^{2-}	F^-	He

3.6 Edelgaskonfiguration und Oktettregel

Atome mit wenigen Valenzelektronen lassen sich vergleichsweise leicht ionisieren. Atome mit vielen Valenzelektronen nehmen leicht Elektronen auf. Die Edelgase sind sehr reaktionsträge.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die Elektronenkonfiguration eines Edelgases (Edelgaskonfiguration, Achterschale, Elektronenoktett) besonders günstig ist. Auch andere Atome streben diese Konfiguration durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen an. Dies ist als Edelgasregel bekannt.

Verwandt damit ist die Oktettregel, die besagt: Atome der Hauptgruppenelemente können maximal acht Valenzelektronen in ihrer äußersten Schale unterbringen.

4 Die chemische Bindung

4.1 Bindungstypen

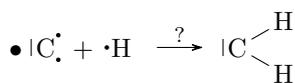
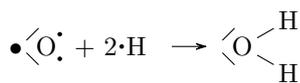
Unpolare (homöopolare) kovalente Bindung	H ————— H
Polare kovalente Bindung	$\begin{array}{ccc} 2,2 & & 3,0 \\ \text{H} & \text{—————} & \text{Cl} \\ \delta\oplus & & \delta\ominus \end{array}$
Ionische Bindung	$\begin{array}{ccc} 1,0 & & 3,0 \\ \text{Na}^+ & & \text{Cl}^- \end{array}$

Daneben gibt es die metallische Bindung und die VAN-DER-WAALS-Bindung.

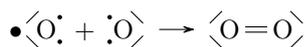
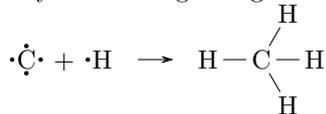
4.2 Kovalente Bindung: Valenzstrichformeln

Im Unterschied zu den ionischen Bindungen zählen bei kovalenten Bindungen die bindenden Elektronen zu beiden Atomen.

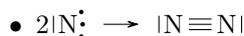
- $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{H}$
- $|\underline{\text{F}}\cdot + \cdot\underline{\text{F}}| \rightarrow |\underline{\text{F}}-\underline{\text{F}}|$
- $\text{H}\cdot + \cdot\underline{\text{F}}| \rightarrow \text{H}-\underline{\text{F}}|$



Hier entstehen durch Promotion (Anregung eines e^- aus dem $2s$ - auf das $2p$ -Niveau, $\Delta E = 406 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und Hybridisierung vier gleichwertige sp^3 -Orbitale.



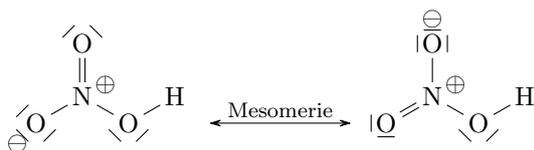
Problem der Formel ist, dass die zwei ungepaarten Elektronen nicht erklärt werden können.



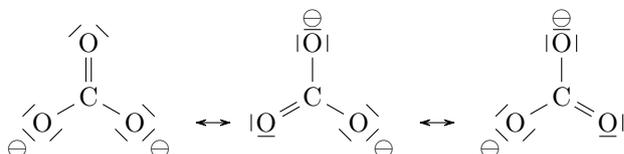
4.2.1 Doppelbindungsregel

Mehrfachbindungen treten nur bei Elementen der 2. Periode (C, N, O) auf (ausnahmsweise auch bei P).

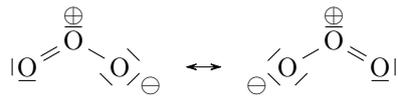
- Salpetersäure HNO_3 :



- Carbonat CO_3^{2-} :

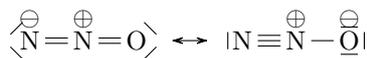


- Ozon O_3 :

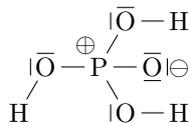


O—O: 148 pm
 O=O: 120 pm
 in O_3 : 128 pm

- Lachgas N_2O :



- Phosphorsäure $OP(OH)_3$:



Die Oktettregel darf nicht verletzt werden.

- Im XeF_2 liegt keine typische Elektronenpaarbindung vor, sondern eine 3-Zentren-Bindung.



- Im NO kann die Edelgasregel nicht erfüllt werden. Hier ist lediglich die Oktettregel bindend.



Der Mesomeriepfeil \leftrightarrow bedeutet, dass die Wirklichkeit zwischen den beiden mesomeren Grenzstrukturen liegt.

4.2.2 Zusammenfassung: Allgemeine Regeln

- Oktettregel
- Doppelbindungsregel
- Edelgasregel
- möglichst geringe Formalladungen

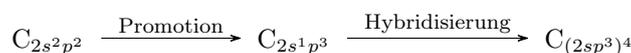
4.3 VSEPR-Konzept

Das VSEPR-Modell (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ist ein einfaches Modell, um die Struktur von Komplexen und Molekülen zu beschreiben. Es geht davon aus, dass die Liganden, die an ein Zentralteilchen gebunden sind, und die freien Valenzelektronenpaare des Zentralteilchens alle gleich weit vom Zentralteilchen entfernt sind und sich aufgrund ihrer freien Elektronenpaare gegenseitig abstoßen, sodass die voneinander die größtmögliche Entfernung einnehmen. Dabei beanspruchen freie Elektronenpaare mehr Platz als bindende, da die bindenden Elektronen sich in den Orbitalen sowohl des Zentralteilchens als auch des Liganden aufhalten, die freien Elektronen jedoch nur in denen des Zentralteilchens. Obwohl das Modell von physikalisch falschen Annahmen ausgeht, sind die Vorhersagen, die es trifft, sehr genau.

Anzahl der Liganden	Anzahl freier Elektronenpaare	Struktur
1	beliebig	linear
2	0	linear
2	1	gewinkelt $\lesssim 120^\circ$
3	0	trigonal planar
2	2	gewinkelt $\lesssim 109^\circ$
3	1	trigonal pyramidal $\lesssim 109^\circ$
4	0	tetraedrisch
2	3	linear
3	2	T-förmig $\lesssim 90^\circ$
4	1	wippenförmig $\lesssim 90^\circ$ und $\lesssim 120^\circ$
5	0	trigonal bipyramidal
2	4	linear
4	2	quadratisch planar
5	1	quadratisch pyramidal
6	0	oktaedrisch

4.4 Valenzbindungstheorie

Das Modell von MEITLER, PAULING et al. geht davon aus, dass die chemische Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen (Bildung von Elektronenpaaren) zustande kommt.



Hybridisierungen und deren Struktur

sp	2 Elektronenpaare	linear	180°
sp^2	3 Elektronenpaare	trigonal planar	120°
sp^3	4 Elektronenpaare	tetraedrisch	$109,5^\circ$
sp^3d	5 Elektronenpaare	trigonal bipyramidal	$120^\circ, 90^\circ$
sp^3d^2	6 Elektronenpaare	oktaedrisch	90°

Achtung! Obwohl die Valenzbindungstheorie die d -Orbitale miteinbezieht, sind diese an der Bindung nicht beteiligt, da ihre Energie höher ist als die der dazugehörigen s - und p -Orbitale. Bei Verwendung der Molekülorbitaltheorie kommt man unter Berücksichtigung der Orbitale des Liganden auch dazu, dass die d -Orbitale an der Bindung nicht beteiligt sind.

4.5 Molekülorbital-Theorie

Bei der MO-Theorie (R. S. MULLIKAN, F. HUND) handelt es sich um die zurzeit beste Beschreibung der chemischen Bindung.

- VB: chemische Bindung durch Überlappung von Atomorbitalen
- MO: einheitliches Elektronensystem des gesamten Moleküls
Atomorbitale bilden Molekülorbitale

Die Molekülorbital-Theorie sagt aus, dass die Kombination von Atomorbitalen zu einem einheitlichen Elektronensystem (Molekülorbital) des Moleküls führt. Für eine bindende Wechselwirkung bedarf es der Überlappung gleicher Vorzeichen der Wellenfunktion (konstruktive Überlappung), eine antibindende Wechselwirkung folgt aus Überlappung ungleichnamiger Vorzeichen der Wellenfunktion.

Im Beispiel der H–H-Bindung sind die Orbitale rotationsymmetrisch, man spricht von einem σ -Orbital für das bindende und von einem σ^* -Orbital für das antibindende Orbital. Ein Molekülorbital, das nicht rotationsymmetrisch ist, aber eine Knotenebene (zwei Knotenebenen für antibindende) hat, wird als π -Orbital (π^* -Orbital) bezeichnet.

LCAO-Methode und MO-Diagramme

Die einfachste Näherung der MO-Theorie ist die LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*). Sie sei am Beispiel des H_2^+ -Ions erläutert. Im H_2^+ -Ion ist die Wellenfunktion

$$\Psi = c_a \cdot \Psi_{1s,a} + c_b \cdot \Psi_{1s,b}$$

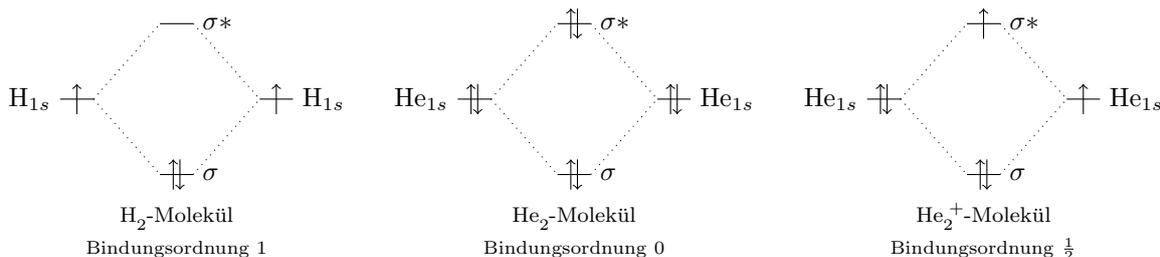
c_a^2 und c_b^2 beschreiben dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des H-Atoms a und des H-Atoms b . Da die beiden H-Kerne gleich sind, muss $c_a^2 = c_b^2$ gelten, wofür es zwei Lösungen gibt ($c_a = c_b$ und $c_a = -c_b$). Es lassen sich also zwei Wellenfunktionen aufstellen:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= N_+ \cdot (\Psi_{1s,a} + \Psi_{1s,b}) \\ \Psi_2 &= N_- \cdot (\Psi_{1s,a} - \Psi_{1s,b})\end{aligned}$$

Es ergeben sich die Energien

$$\begin{aligned}E_1 &\approx q_a + \beta \\ E_2 &\approx q_b - \beta\end{aligned}$$

Dabei sind q_a und q_b die COULOMB-Integrale der Wasserstoffatome und β das Resonanzintegral.



Die Bindungsordnung ergibt sich aus der Differenz der Anzahl der bindenden Elektronenpaare und der Anzahl der antibindenden Elektronenpaare. Im H₂-Molekül ist das σ -Orbital bindend und das σ^* -Orbital antibindend, sodass sich eine Bindungsordnung von $1 - 0 = 1$ ergibt. Im Wasserstoffmolekül ist der Bindungsabstand $d_{\text{H-H}} = 74 \text{ pm}$ und die Bindungsenergie ist $\Delta_{\text{diss}}H = 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Im He₂ wäre die Bindungsordnung $1 - 1 = 0$, weshalb es keine Heliummoleküle gibt. Im Weltraum gibt es jedoch He₂⁺-Ionen mit der Bindungsordnung $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ sowie $\Delta_{\text{diss}}H = 251 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $d_{\text{He-He}} = 108 \text{ pm}$.

Merke

- Atomorbitale können nur bei geeigneter Symmetrie der Wellenfunktionen (passendes Vorzeichen) bindende Wechselwirkungen eingehen.
- Die Zahl der Orbitale bleibt gleich: Aus zwei Atomorbitalen bilden sich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital.
- Eine signifikante Wechselwirkung resultiert nur bei Atomorbitalen ähnlicher Energie.
- Jedes Molekülorbital enthält maximal zwei Elektronen.
- Die Elektronenkonfiguration eines Moleküls ergibt sich durch die Besetzung der Molekülorbitale nach steigender Energie.
- Energie entartete Molekülorbitale werden entsprechend der HUNDSchen Regel besetzt.
- Die Bindungsordnung in einem zweiatomigen Molekül ergibt sich aus der Differenz der bindenden und der antibindenden Elektronenpaare.

5 Chemie der Hauptgruppenelemente

5.1 Chemie des Wasserstoffs

Wasserstoff kommt in der Erdkruste zu 0,14%, in der Atmosphäre kaum, im Weltall zu 90% vor. ¹H macht dabei 99,985% aus, ²H 0,015%, ³H nur 10⁻¹⁶%. Tritium liegt in der Natur im Gleichgewicht vor:



Anders als bei den schwereren Elementen, hat die Anzahl der Neutronen bei Wasserstoff einen relativ großen Einfluss auf die Eigenschaften. Dies ist damit zu erklären, dass ein Deuterium-Atom (²₁H) doppelt so schwer ist wie ein Protium-Atom (¹₁H). Bei schwereren Elementen ist ein solcher Effekt dagegen nicht mehr so ausgeprägt.

	M_m	T_b	$\Delta_{\text{diss}}H$
H ₂	2,02 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20,4 K	436 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
HD	3,02 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22,1 K	439 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
D ₂	4,03 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23,7 K	443 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
T ₂	6,03 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	25,2 K	447 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Wasserstoff hat bei 0 °C eine Dichte von 0,09 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$ (Luft: 1,29 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$, sodass infolge der Differenz von $\Delta\rho = 1,20 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) Wasserstoff einen großen Auftrieb hat. Eine weitere Folge ist eine sehr hohe mittlere Teilchen- beziehungsweise Schallgeschwindigkeit von $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} \approx 1309 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ bei 20 °C (Luft 331 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$).

5.1.1 Darstellung von Wasserstoff

- unedles Metall und Säure
 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$
- Kohlevergasung (Wassergasreaktion)
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000\text{ °C}} \text{CO} + \text{H}_2$ mit $\Delta H = +131 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 autotherm durch Kopplung von $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
- Konvertierung
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{Cr}_2\text{O}_3]{\text{Fe}_2\text{O}_3, 360\text{ °C}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ mit $\Delta H = -41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- Partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen
 $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 5\text{H}_2$
- Steam-Reforming
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Ni}]{800\text{ °C}} \text{CO} + \text{H}_2$ mit $\Delta H = +206 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- Elektrolyse (Traum: gleiche Reaktion photochemisch)
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- Nebenprodukt von Dehydrierungen
- Nebenprodukt Chlor-Alkali-Elektrolyse
 $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

90 % der jährlichen H₂-Produktion (entsprechend $3,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{kg}}{\text{a}}$) werden mittels partieller Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und Steam-Reforming gewonnen.

5.1.2 Wasserstoff als Energieträger?

Die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger hat den Vorteil, dass bei seiner Verbrennung nur Wasser entsteht. Jedoch ist der Platzbedarf hoch und momentan wird Wasserstoff größtenteils aus fossilen Energieträgern hergestellt.

5.1.3 Verwendung von H₂

- katalytische Hydrierung ungesättigter Fettsäuren
- Darstellung verschiedener Metalle ($\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$)
- Fischer-Tropsch-Synthese
- Ammoniak-Synthese
- Energieträger
- Knallgas-Gebläse-Brenner
- Langmeier-Schweißen (Arcatom-Verfahren)
 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ (bei 3000 K 7,8 % dissoziiert)
 $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (mit $-436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis zu 4000 °C)

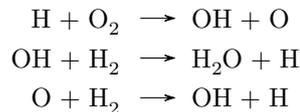
5.1.4 Knallgasreaktion

Wasserstoff/Luft-Gemische sind bei 6%...67% H₂ explosiv. Bei der Reaktion handelt es sich um eine radikalische:

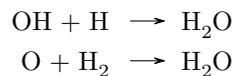
- Startreaktion (Initiation)



- Kettenfortplanzungsreaktion (Propagation)



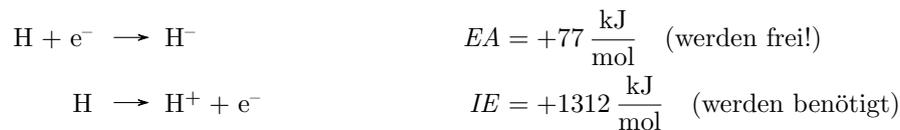
- Kettenabbruch (Rekombination)



Bei der Reaktion ist auch die Gefäßwand beteiligt (durch eigene Reaktion beziehungsweise Katalyse).

5.1.5 Wasserstoff in Verbindungen

Nimmt ein Wasserstoff-Atom ein Elektron auf, so wird Energie frei (beachte die Vorzeichenkonvention für die Elektronenaffinität). Für die Abgabe eines Elektrons wird dagegen eine große Menge an Energie benötigt:



Die resultierenden Ionen unterscheiden sich dabei stark in ihren Eigenschaften. So ist das H⁻ aufgrund seines hohen Ionenradius von etwa 120 pm extrem polarisierbar. Das H⁺ ist dagegen ein nackter H⁺-Kern und wirkt somit extrem polarisierend. So polarisiert es benachbarte Basen (wie etwa Wasser), wobei sich entsprechende Addukte bilden:



Die hohe Energie, die bei der Anlagerung frei wird, erklärt, warum die Bildung von H⁺ trotz der hohen Ionisierungsenergie von H-Atomen häufig trotzdem günstiger ist als die von H⁻.

Drei Arten von Wasserstoffverbindungen sind bekannt:

- ionische Hydride (LiH, NaH, MgH₂)
Die Verbindungen sind relativ gut handhabbar.
- metallische Hydride (mit Cr, Ni, Pd, Cu, Zn)
Hier sind Wasserstoff-Atome in Metallstruktur eingelagert.
- komplexe Hydride (NaBH₄, LiAlH₄, ReH₉²⁻)
Hier lagert eine Elektronenmangelverbindung BH₃ oder AlH₃ ein Hydrid-Ion an.
- kovalente Wasserstoffverbindungen (BeH₂, CH₄, NH₃, H₂O, HF)

5.1.6 Wasserstoffbrückenbindungen

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
Bindungswinkel	109,5°	106,8°	104,5°	
Siedetemperatur	-161,5 °C	-33,4 °C	100,0 °C	19,5 °C
Stärke der Wasserstoffbrücken		mittel	hoch	sehr hoch
Anzahl der Wasserstoffbrücken	0	2	4	2

Die Verbindungen HF, H₂O und NH₃ weichen vom allgemeinen Trend der mit der Molekülmasse steigenden Siedetemperatur ab, da die Elemente Fluor, Sauerstoff und Stickstoff relativ hohe Elektronegativitätswerte aufweisen und es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen kommt, die den Zusammenhalt der Teilchen untereinander stärken und somit den Siedepunkt erhöhen.

Die Wasserstoffbrücken sind im Fluorwasserstoff am stärksten. Jedoch kann ein HF-Molekül im Mittel nur zwei Wasserstoffbrücken ausbilden, da es zwar drei e⁻-Paare, jedoch nur ein H-Atom aufweist. Im Wasser sind die Wasserstoffbrücken etwas schwächer, dafür hat jedes H₂O-Molekül zwei e⁻-Paare und zwei H-Atome, sodass pro Molekül bis zu vier Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können und eine vernetzte dreidimensionale Struktur möglich ist, die einen sehr hohen Zusammenhalt bewirkt. Im Ammoniak ist die Situation umgekehrt der im HF-Molekül, nur dass die N-Atome weniger elektronegativer und weniger hart (nach HSAB) sind, sodass die Wasserstoffbrücken weniger stark sind. Ammoniak hat deshalb die niedrigste Siedetemperatur.

5.1.7 Eigenschaften von Wasser

Dichte des Wassers

Experiment Ein beidseitig beschwerter Draht (hängende Masse 15 kg) wird über einen Eisblock gelegt. Nach etwa einer Stunde fällt der Draht zusammen mit den Gewichten auf den Boden, der Eisblock ist jedoch unbeschädigt. Die Erklärung hierfür ist die Dichteanomalie des Wassers: flüssiges Wasser ist dichter als Eis und somit die (bei gleicher Temperatur) unter Druck günstigere Erscheinungsform. Die große Masse, die auf die sehr kleine Auflagefläche wirkt, bewirkt einen hohen Druck, sodass das Eis bei höherer als sonst üblicher Temperatur schmilzt. Der Draht kann dann durch das verflüssigte Eis gleiten, woraufhin der Druck sich wieder normalisiert und das Wasser hinter dem Draht wieder gefriert.

Ursache für diese Dichteanomalie ist die durch Wasserstoffbrücken bedingte dreidimensionale Netzstruktur (β -Tridymit-Struktur, einer Struktur des SiO₂) im Eis, in der Hohlräume eingeschlossen sind. Beim Schmelzen brechen etwa 15 % der Wasserstoffbrücken auf, wodurch die Hohlräume teilweise besetzt werden und eine dichtere Packung erreicht wird. Die Dichte steigt dabei von 0,916 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ im Eis auf 0,9998 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ 0 °C warmen Wasser. Wird das flüssige Wasser erhitzt, so brechen weitere Wasserstoffbrücken auf, sodass die Dichte weiter zunimmt. Dieser Effekt überlagert sich mit der für alle Stoffe bekannten Wärmedehnung, weshalb es zur Ausbildung eines Maximums bei 3,98 °C (1,0000 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) kommt.

Tripelpunkt

Der Tripelpunkt des Wassers liegt bei 0,11 °C und 610 Pa. Am Tripelpunkt liegen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht vor.

Kritischer Punkt

Der kritische Punkt des Wassers liegt bei 374 °C und 221 bar. Bei Annäherung an den kritischen Punkt ähneln sich die flüssige und die gasförmige Phase des Wassers immer mehr, bis sie am kritischen Punkt gar nicht mehr unterscheidbar sind.

5.2 Chemie der Edelgase

5.2.1 Historisches

1785 ließ H. CAVENDISH Luft in einem geschlossenen Gefäß unter Funkenschlag mit Sauerstoff reagieren. Das entstehende NO₂ löste sich dabei in einer Lauge. CAVENDISH stellte fest, dass dabei 1 % des Ausgangsvolumens zurückblieb.

1868 wurden bei der Beobachtung einer Sonnenfinsternis die Spektrallinien des Heliums zufällig entdeckt. Auf der Erde wurde das Element erst 1895 in Uran-Erzen (Alpha-Strahler) gefunden.

1894 bestimmte Lord RAYLEIGH die Dichte von aus der Luft isoliertem Stickstoff und stellte fest, dass diese mit 1,2567 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ höher ist als die von reinem Stickstoff, den er durch Zersetzung von NH₄NO₂ erhalten hatte (1,2505 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$).

Ab 1896 wurden Neon, Krypton und Xenon im LINDE-Verfahren aus verflüssigter Luft hergestellt. Die Luft wird dabei durch isotherme Kompression und anschließende adiabatische Expansion so weit abgekühlt, dass die flüssig wird. Der Effekt, dass Gase bei adiabatischer Expansion abkühlen wird als JOULE-THOMSON-Effekt bezeichnet. Er rührt daher, dass das Gas bei Expansion die intermolekulare Anziehung überwinden muss und dadurch thermische Energie verliert. Er lässt sich beschreiben durch den JOULE-THOMSON-Koeffizienten:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Praktisch beträgt der Druckunterschied etwa 200 bar, wobei sich eine Abkühlung um etwa 45 K ergibt.

5.2.2 Begriff der Edelgase

Die Edelgase werden als solche bezeichnet, da sie zunächst keine chemischen Reaktionen gezeigt haben. Sie waren aber für das Verständnis der Chemie sehr wichtig („Edelgasregel“).

1933 vermutete L. PAULING allerdings die Existenz von XeF_6 . N. BARLETT hatte 1962 aus Sauerstoff und Platin(VI)-fluorid PtF_6 eine Verbindung $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$ synthetisiert. Als er eine Reaktion von Xenon mit PtF_6 feststellte, vermutete er, XePtF_6 hergestellt zu haben. Dies stellte sich jedoch als falsch heraus. 1962 synthetisierte HOPPE das thermodynamisch stabile, jedoch extrem reaktive XeF_2 . Im Jahr darauf gelang die Synthese von XeF_4 und XeF_6 . Es folgten XeO_3 , $\text{Na}_2\text{XeO}_4 \dots$ 2000 gelang die Darstellung einer Argonverbindung HArF , die bereits bei -250°C zerfällt.

5.2.3 van-der-Waals-Wechselwirkungen

Als VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen bezeichnet man nicht-kovalente anziehende Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Teilchen (intermolekulare Wechselwirkungen). Drei Arten werden unterschieden:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung („Richteffekt“): Vorhandene (permanente) Dipole richten sich so aus, dass sie sich gegenseitig anziehen.
- Wechselwirkung zwischen Dipol und induziertem Dipol („Induktionseffekt“): Ein vorhandener (permanenter) Dipol induziert einen (temporären) Dipol. Diese Dipole ziehen sich an.
- fluktuierender Dipol („Dispersionseffekt“): Obwohl Edelgasatome im zeitlichen Mittel überall elektrisch neutral sind, kann es durch Fluktuationen zu temporären Dipolen kommen, die dann in Nachbaratomen Dipole induzieren, die zu einer Anziehung führen.

5.3 Chemie der Alkalimetalle

Experiment Proben von Lithium ($\rho = 0,534 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), Natrium ($\rho = 0,968 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) und Kalium ($\rho = 0,856 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) werden auf je ein Filterpapier gegeben, das in einem mit Wasser (und einem Tropfen Phenolphthalein) gefüllten Gefäß schwimmt. Lithium löst sich langsam auf, während Natrium und Kalium sehr schnell reagieren und sich der gebildete Wasserstoff aufgrund der hohen Temperatur entzündet.

5.3.1 Vorkommen

Lithium kommt im Mineral Spodumen $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, Natrium als Steinsalz NaCl (Förderung $1,50 \cdot 10^{11} \frac{\text{kg}}{\text{a}}$), Chilesalpeter NaNO_3 , Natronfeldspat $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und im Meerwasser (3% NaCl), Kalium als Sylvin KCl (Förderung $45 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{a}}$ zur Düngemittelherstellung), Kalifeldspat $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor. Rubidium und Caesium sind selten (Pollux $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

5.3.2 Lithium

Lithium hat mit $-3,04\text{V}$ das geringste Elektrodenpotential und mit $0,53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ die geringste Dichte aller Elemente. Es ist aufgrund der Dichte als Legierungsmetall sehr interessant (Legierung LA 141 für Flugzeuge mit 14% Li , 1% Al und 85% Mg hat eine Dichte von $\rho = 1,35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). In der Medizin ist Lithium interessant als Antidepressivum, das Verhältnis von letaler zu Wirkdosis ist jedoch extrem gering. Es findet außerdem in Lithium-Ionen-Batterien Verwendung. In der metallorganischen Chemie werden Verbindungen wie Methyllithium $(\text{LiCH}_3)_4$ als Alkylierungsmittel verwendet.

Darstellen lässt sich elementares Lithium nur elektrochemisch (Spannungen bis $6,5\text{V}$) aus einer LiCl -Schmelze (schmilzt bei 610°C , bei Zugabe von KCl bei 450°C) oder aus Pyridin.

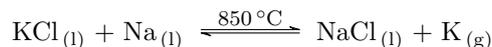
5.3.3 Natrium

Die Darstellung von Natrium erfolgt elektrolytisch aus NaCl (801°C). Problematisch ist dabei, dass bei der hohen Temperatur das gebildete Natrium sich in der Natriumchlorid-Schmelze fein verteilt löst. Ausweg ist eine Schmelze aus 20% NaCl ($E = -2,71\text{V}$), 49% CaCl_2 ($E = -2,87\text{V}$) und 31% BaCl_2 ($E = -2,92\text{V}$), die bei 580°C schmilzt. Die Elektrolyse findet in einer DOWNS-Zelle bei Spannung um 7V statt.

Natrium ist ein wichtiges Reduktionsmittel zur Darstellung von Metallen wie Titan, Zirconium und Tantal. Im Labor wird es als Trocknungsmittel für Ether (Bildung von Natriumhydroxid, welches ausfällt) genutzt (nicht zur Entwässerung von halogenhaltigen Lösungsmitteln, da diese bei Kontakt mit Natrium explodieren). Natriumperoxid ist als Wasch- und Bleichmittel verbreitet. In Natrium-Dampflampen verursacht es die gelbe Farbe. In Kernkraftwerken (schnelle Brüter) wird flüssiges Natrium als Kühlmittel verwendet.

5.3.4 Kalium

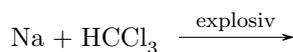
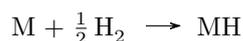
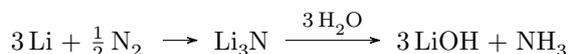
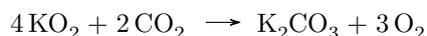
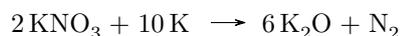
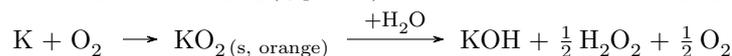
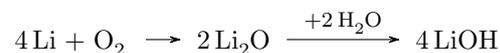
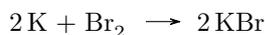
Die elektrolytische Darstellung von Kalium (wie auch die von Rubidium und Caesium) aus einer KCl-Schmelze ist mit den gleichen Problemen wie beim Natrium. Sie erfolgt deshalb mittels Reduktion durch Natrium:



Obwohl Natrium das weniger negative Potential hat, kann es für den Vorgang verwendet werden, wenn man Kalium bei 850 °C abdestilliert und Natrium immer wieder zugibt.

5.4 Reaktionen

Alle Alkalimetalle haben eine geringe erste und eine sehr hohe zweite Ionisierungsenergie. Einige Reaktionen seien hier exemplarisch aufgelistet:



Experiment Festes Natrium wird erhitzt und mit Chlorgas zur Reaktion gebracht. Die Reaktion ist stark exotherm, läuft aber nicht so heftig ab wie die von festem Kalium mit flüssigem Brom. Bei der Reaktion kommt es neben der Abgabe einer großen Menge an Wärme auch zu einem natriumgelben Leuchten.

Experiment Natriumperoxid wird mit Sägespänen vermengt. Ein Tropfen Wasser führt nach wenigen Sekunden zu einer heftigen Verbrennungsreaktion. Die Flamme hat eine starke typisch natriumgelbe Färbung.

Natrium-Kalium-Legierung

Natrium und Kalium bilden eine bei Raumtemperatur flüssige Legierung, die extrem reaktiv ist.

5.4.1 Entsorgung

Die Entsorgung von Natrium und Kalium erfolgt mittels Alkoholen (etwa iso-Propanol und tert-Butanol). Weniger geeignet sind primäre Alkohole, da diese zu reaktiv sind.

5.5 Solvay-Verfahren

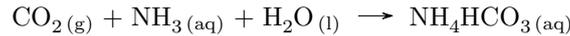
Das Solvay-Verfahren verläuft nach folgender Bruttogleichung:



Diese Reaktion läuft nicht freiwillig ab und muss deshalb in mehrere Teilreaktionen zerlegt werden. Dazu wird zunächst Kalk gebrannt:



Das entstehende Kohlendioxid wird dann in ammoniakalische Lauge eingeleitet und reagiert mit diesem zu Ammoniumhydrogencarbonat:



Bei Zugabe von großen Mengen an Natriumchlorid fällt zuerst Natron aus:



Beim Erhitzen (praktisch etwa 200°C) zersetzt sich das Natron:



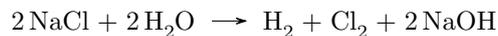
Schließlich wird Ammoniak durch Reaktion mit dem gebrannten Kalk wiedergewonnen:



Natriumhydrogencarbonat wird in Pulverlöschern verwendet, Natriumcarbonat wird für die Glasindustrie gebraucht, Calciumchlorid wird als Streusalz verwendet.

5.5.1 Chloralkali-Elektrolyse

Bei der Chloralkali-Elektrolyse wird eine wässrige Natriumchlorid-Lösung elektrolysiert. Theoretisch können Natrium ($E = -2,71 \text{ V}$) und Wasserstoff ($E = -0,41 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 7$) reduziert, Chlor ($E = 1,36 \text{ V}$) und Sauerstoff ($E = 0,81 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 7$, aber an Graphit hohe Überspannung) oxidiert werden. Praktisch läuft folgende Gesamtgleichung ab:



Diaphragma-Verfahren

Hier werden eine Graphit-Anode (oder Titan-Anode) und eine Stahl-Kathode verwendet. In den Anodenraum wird eine Natriumchlorid-Lösung gepumpt, die Ionen wandern durch das Diaphragma in den Kathodenraum, wo eine Natronlauge ($130 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, mit $190 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ Natriumchlorid abgepumpt werden kann. Durch Eindampfen kann die Lauge auf 50 % Natronlauge und 1 % Natriumchlorid aufkonzentriert werden. Eine derartige Anlage produziert pro Tag etwa hundert bis tausend Tonnen Chlor, wofür eine Leistung von etwa 60 Megawatt benötigt wird.

Membran-Verfahren

Hierbei handelt es sich um eine Verbesserung des Diaphragma-Verfahrens. Im Gegensatz zum Diaphragma ist die Membran praktisch undurchlässig für Chlorid-Ionen, nur Natrium-Ionen werden durchgelassen. Das Katholyt (Natronlauge) ist deshalb sehr rein (33 % Natriumhydroxid, 0,007 % Natriumchlorid), aber auch die eingesetzte Natriumchlorid-Lösung muss sehr rein sein, da Erdalkali-Ionen die Membran verstopfen würden.

Amalgam-Verfahren

Eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung wird hergestellt, indem Wasser durch einen unterirdischen Steinsalz-Stollen gepumpt wird. Es wird Luft durch die Lösung gepumpt und Fremdsalze entfernt, woraus eine etwa 27 %-ige Kochsalz-Lösung entsteht, an Graphitanoden und (flüssigen) Quecksilberkathoden zersetzt wird. Das Quecksilber bewirkt eine extrem hohe Überspannung bei der Wasserstoff-Bildung, sodass stattdessen ein Natriumamalgam mit $\omega(\text{Na}) \approx 0,2\%$ entsteht, welches dann an einer Graphitelektrode mit Wasser zu Natronlauge (50 % NaOH und 0,006 % NaCl) und Quecksilber umgesetzt wird.

Aufgrund der Trennung von Kathodenraum und Natronlaugeherstellung ist die Natronlauge sehr rein. Die Umweltverschmutzung aufgrund des Quecksilbers hat jedoch dazu geführt, dass das Verfahren heute kaum noch eingesetzt wird.

5.6 Struktur und Bindung im Festkörper

5.6.1 Eigenschaften von Metalle

Wichtige metallische Eigenschaften sind der metallische Glanz, die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die Duktilität (Verformbarkeit).

Die Schmelztemperaturen der Metalle gehen von -39 °C (Hg) bis 3410 °C , die Dichten von $0,53\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (Li) bis $22,65\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (Ir), für beide Merkmale gibt es deshalb keinen für Metalle typischen Bereich.

5.6.2 1900: Elektronengas-Modell (Doude und Lorentz)

5.6.3 Bändermodell

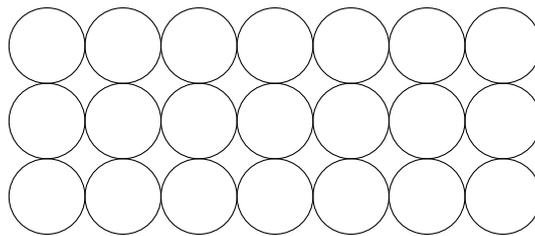
Aus der MO-Theorie folgt das Bändermodell. Aus den Atomorbitalen entsteht dabei ein nahezu kontinuierliches Band von Orbitalen.

5.6.4 Räumliche Struktur von Metallen – Kugelpackung

Um die Anordnung der Metallatome im Metall zu beschreiben wird im einfachsten Fall das Modell der Kugelpackung angesetzt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Atome kugelförmig sind und sich regelmäßig anordnen, sodass sie möglichst wenig Platz einnehmen.

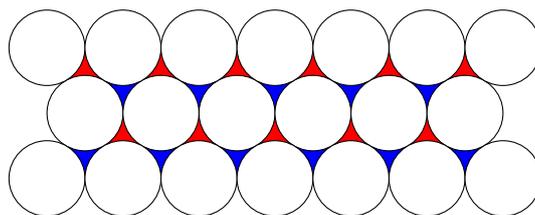
Quadratisch dichtest gepackte Schicht

Eine denkbare Möglichkeit wäre eine quadratisch dichtest gepackte Schicht. Dabei entstehen jedoch relativ große Hohlräume. Die quadratisch dichtest gepackte ist deshalb in den meisten Fällen nicht als Grundlage der Struktur eines Metalls anzutreffen. (In den wenigen Fällen, in denen sie auftritt, spielen kovalente Wechselwirkungen keine vernachlässigbare Rolle mehr.)



Hexagonal dichtest gepackte Schicht

Eine dichter gepackte Schicht ist die hexagonal dichtest gepackte Schicht:



In der Darstellung sind die Kugeln in der Schicht („Schicht A“) sowie zwei Klassen von Hohlräumen (blau und rot, „Schicht B und C“) zu erkennen.

Auf Grundlage dieser Schichten kann nun eine dreidimensionale Struktur aufgebaut werden. Je nachdem ob sich dabei zwei Schichten abwechseln (ABABAB...) oder alle drei Schichten (ABCABC...) vertreten sind, spricht man von der kubisch dichtesten Kugelpackung (AB), die sich formal auch von einer würfelförmigen Halbzelle ableiten lässt, oder einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (ABC), die sich nicht auf eine würfelförmige Halbzelle zurückführen lässt, sondern nur auf ein sechseitiges gerades Prisma.

5.6.5 Salze

Treibende Kraft der Bildung von Salz-Strukturen

Obwohl die Strukturen, die in Salzen beobachtet werden, teilweise denen ähnlich sind, die in Metallen vorgefunden werden, unterscheidet sich die Triebkraft für die Bildung eines Salzkristalls von der Triebkraft für die Bildung eines Metallkristalls, da im Salz die Elektronendichte heterogener verteilt ist.

Kommt sich ein Ionen-Paar aus M^+ und X^- näher, so wird die COULOMB-Energie frei:

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{q_{M^+} \cdot q_{X^-}}{r^2}$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{z_{M^+} \cdot z_{X^-} \cdot e^2}{r}$$

Im Kristall gibt es viele derartige Wechselwirkungen. In der Natriumchlorid-Struktur hat (fast) jedes Natrium-Atom 6 Cl^- -Atome im Abstand r , 12 Na^+ -Atome im Abstand $\sqrt{2} \cdot r$, 8 Cl^- -Atome im Abstand von $\sqrt{3} \cdot r$, 6 Na^+ -Atome im Abstand $\sqrt{4} \cdot r$, 24 Cl^- -Atome im Abstand $\sqrt{5} \cdot r$, ...

$$E \stackrel{!}{=} E_C \cdot \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \right) = E_C \cdot A$$

$$E \approx E_C \cdot 1.74756 \dots$$

Lagert sich ein Kristall aus unendlichem Abstand zusammen, wird die Gitterenergie frei:

$$U_{Gitter} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{d} \cdot z_{M^+} \cdot z_{X^-} \cdot N_A \cdot A \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Der Korrekturfaktor $\left(1 - \frac{1}{n} \right)$ wurde von 1918 von BORN und LONDÉ begründet und hängt mit der Abstoßung der Elektronenhüllen zusammen (PAULI-Abstoßung).

Experiment Eisen(II,III)-oxid wird mit Aluminium zur Reaktion gebracht (zur Zündung wird Bariumperoxid mit Magnesium genutzt):



Mit dieser Reaktion, deren Triebkraft die wesentlich höhere Gitterenergie von Aluminiumoxid (im Gegensatz zu der von Magnetit) ist, sind Temperaturen bis 2400 °C erreichbar (H. GOLDSCHMIDT, 1897).

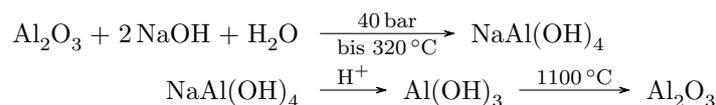
5.7 Chemie der Erdalkalimetalle

...

5.8 Chemie der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13, Bor-Gruppe)

5.8.1 Aluminium

Aluminium ist nach Eisen das wichtigste Metall, es werden pro Jahr etwa 41 Millionen Tonnen pro Jahr produziert und weitere 8 Millionen Tonnen recycelt. Eine bedeutende Eigenschaft ist die Dichte von $2,70 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Aluminium weist eine hohe Leitfähigkeit auf und ist trotz seines Potentials von $E^\circ(\text{Al}^{3+}|\text{Al}) = -1,67 \text{ V}$ beständig, da es sich durch eine Al_2O_3 -Schicht passiviert. Die Reaktion mit Halogenen ist heftig, erfordert jedoch eine gewisse Zeit bis die Passivierung gebrochen ist. Aufgrund der kubisch-flächenzentrierten Struktur ist es außerdem leicht verarbeitbar. Dargestellt wird Aluminium durch Elektrolyse aus Bauxit, wobei aufgrund der hohen Schmelztemperatur von 2050 °C als Lösungsmittel Kryolith Na_3AlF_6 (Schmelzpunkt 960 °C) verwendet wird. Da Verunreinigungen das Verfahren unwirtschaftlich machen (beispielsweise kann Eisen im Hochofen billiger reduziert werden), wird das Bauxit vorher nach dem BAYER-Verfahren gereinigt:



Die Erzeugung von einem Kilogramm Aluminium erfordert zwei Kilogramm Aluminiumoxid aus Bauxit, ein halbes Kilogramm Kohle und etwa 15 Kilowattstunden Energie.

Eloxal-Verfahren

Hier wird Aluminium in verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch oxidiert, wodurch sich eine 10 μm . . . 20 μm dicke Aluminiumoxid-Schicht bildet (tausendfache Verstärkung gegenüber der natürlichen Oxidschicht).

5.9 Chemie der Elemente der 4. Hauptgruppe (Gruppe 14, Kohlenstoff-Gruppe)

5.9.1 Kohlenstoff

1772 verbrannte LAVOISIER öffentlich Diamanten, um zu zeigen, dass sie aus Kohlenstoff bestehen. Er wurde später geköpft.

Kohlenstoff ist ein sehr wichtiges Element, dem aufgrund seiner Vielseitigkeit im Bindungsverhalten die Organik als eigenständiges Teilgebiet der Chemie gewidmet wurde.

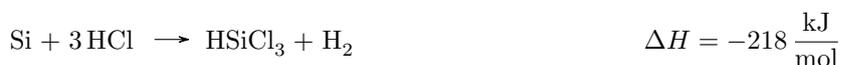
5.9.2 Silicium

Silicium hat eine Bandlücke von 1,1 eV. Die Leitfähigkeit ist bei Raumtemperatur gering, steigt aber mit der Temperatur. Phosphor-Atome haben höhere besetzte Orbitale, sodass im Fall der *n*-Dotierung mit Phosphor-Atomen die Bandlücke zum Leitungsband verringert wird. Im Fall der *p*-Dotierung mit Bor-Atomen gibt es unbesetzte Orbitale, die weniger hoch sind als das Leitungsband des reinen Siliciums, sodass die Anregung in ein nicht mehr so hohes Leitungsband erfolgt.

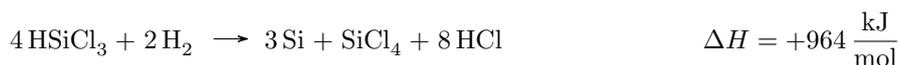
Silicium wird hergestellt durch Reduktion mit Kohlenstoff:



Das gebildete Silicium ist mit Carbiden verunreinigt und wird bei 600 °C mit Chlorwasserstoff gereinigt:



Es folgt Destillation und Reduktion mit Wasserstoff bei 1400 °C



Darauf folgt das Zonenschmelzen (CZOCHRABSKI-Verfahren).

Experiment Siliciumdioxid wird mit metallischem Magnesium zur Reaktion gebracht. Magnesiumsilicid bildet mit Wasser Monosilan, welches spontan mit Luftsauerstoff reagiert. Magnesiumbrände dürfen deshalb nicht mit Sand gelöscht werden.

6 Anhang

„Wir haben noch ein paar Versuche vorbereitet, die überhaupt nichts damit zu tun haben.“

Experiment Ein Magnet wurde in flüssigen Stickstoff getaucht. Beim Herausnehmen tropft der Stickstoff sofort herunter.

Experiment Ein Magnet wurde in flüssigen Sauerstoff getaucht. Beim Herausnehmen bleibt eine dicke Schicht Sauerstoff am Magneten kleben.

Experiment Schwefel wird an der Luft entzündet und dann in einen Kolben mit einer Sauerstoffpütze gehalten. Er verbrennt mit lebhafter blauer Flamme.

Experiment Eine Rose wird in flüssigen Stickstoff getaucht. Nach dem Herausnehmen lässt sie sich einfach zerbröseln.

Experiment Ein Gummiball wird in flüssigen Stickstoff getaucht. Danach wird er an die Wand geworfen und zerspringt.

Experiment Ein Apfel wird in flüssigen Stickstoff getaucht. Danach ist er hart genug, um einen Nagel in ein Stück Holz zu treiben.

Experiment Flüssiger Stickstoff wird in einen Hut gegossen und fließt durch.

Experiment Kekse werden in flüssigen Stickstoff getaucht und gegessen.

Experiment Ein Gummischlauch wird mit einem Ende in flüssigen Stickstoff gehalten. Aus dem anderen Ende sprüht gasförmiger Stickstoff, der durch kondensierendes Wasser sichtbar wird. Danach wird mit einem Hammer auf den Schlauch gehauen und der Schlauch zerspringt.

Experiment Ein Stück Watte wird angezündet. Die Verbrennung läuft relativ langsam ab.

Experiment Ein Stück Watte wird in flüssigen Sauerstoff gehalten und angezündet. Sie verbrennt schlagartig. Die Geschwindigkeit der Reaktion reicht aus, um eine Styropor-Kugel-Kanone

Experiment „Rauchen beruht darauf, dass man Tabak mit Luftsauerstoff verbrennt. Dieser Vorgang ist ziemlich ineffizient, den kann man beschleunigen. Man kann damit sogar schweißen. Der Vorteil beim Rauchen mit flüssigem Sauerstoff ist, dass keine schädlichen Stoffe entstehen, kein lästiger Rauch.“

Experiment „Wir werden Ihnen nun zeigen, wie man den Vorgang des Grillens beschleunigen kann.“ Holzkohle wird in flüssigen Sauerstoff getaucht. Mit einem langen Brennerschlauch wird das Stück Holzkohle entzündet und verbrennt innerhalb von weniger als einer Sekunde nahezu vollständig.