

Mitschrift zur Vorlesung Experimentalchemie I
(Anorganische Chemie)
gehalten von Prof. R. Tacke

LaTeX 2 ϵ -Satz: Leonard Burtscher

14. September 2002

Hinweis:

Diese Mitschrift wurde von Prof. Tacke **nicht** als offizielles Vorlesungsskript freigegeben

1 Wichtige Begriffe

1.1 Stoff

Definition: Sammelbegriff für Körper, die sich nur in Größe und Gestalt voneinander unterscheiden, sonst aber in allen spezifischen Eigenschaften übereinstimmen (Vorsicht bei kleinen Teilchengrößen, da V/O kleiner wird!).

- **Homogene Stoffe:** einheitlich aufgebaut
- **Inhomogene Stoffe:** uneinheitlich aufgebaut

1.2 Phase

Definition: Homogener Anteil in einem heterogenen System. Zum Beispiel Quarz, Feldspat und Glimmer im Granit.

1.3 Dispersion

Definition: Ein aus zwei (oder mehreren) Phasen bestehendes System bei dem die eine Phase (**disperse Phase**) in der anderen Phase (**Dispersionsmittel**) fein verteilt (**dispergiert**) ist.

1.4 Systematik heterogener Systeme

KOMBINATION DER AGGREGATZUSTÄNDE	BEISPIEL	DISPERSIONSTYP
fest / fest	Granit	feste Suspension
fest / flüssig	Kalkmilch	Suspension
fest / gasförmig	Rauch	fester Schaum / Rauch
flüssig / flüssig	Milch	Emulsion
flüssig / gasförmig	Nebel	Nebel / Schaum
gasförmig / gasförmig	<i>stets homogen (!)</i>	

1.5 Verteilungs- / Dispersionsgrad

SYSTEM	DURCHMESSER DER DISPERSEN PHASE
molekulardispers	10 Å
kolloiddispers	100 – 1000 Å
grobdispers	> 10000 Å

$1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$

1.6 Auftrennung heterogener Systeme

Heterogene Systeme lassen sich in homogene Phasen überführen. Die homogenen Phasen sind entweder reine Stoffe oder Lösungen. Lösungen sind homogene Gemische reiner Stoffe. Es gibt feste (z.B. Eisenschmelze), flüssige (z.B. NaCl in Wasser) oder gasförmige Lösungen.

1.6.1 Auftrennung heterogener Systeme unterschiedlicher Teilchengrößen

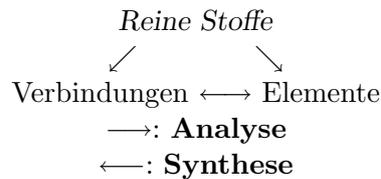
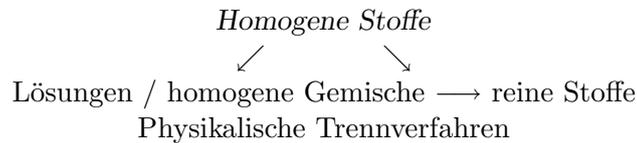
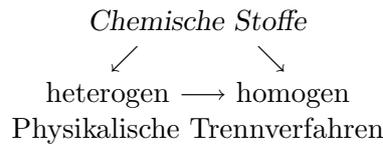
0

KOMBINATION DER AGGREGATZUSTÄNDE	TRENNMETHODE
fest / fest	Sieben
fest / flüssig	Filtrieren (Druck- oder Saugfiltration)
fest / gasförmig	Filtration (Wattefiltration)

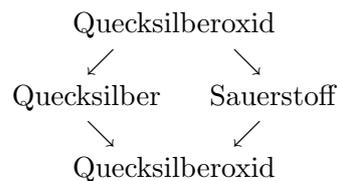
1.6.2 Auftrennung heterogener Systeme unterschiedlicher Dichten

KOMBINATION DER AGGREGATZUSTÄNDE	TRENNMETHODE
fest / fest	Sink-Schwimm-Aufbereitung (Flotation) ($\rho_{StoffA} < \rho_{Trennflüssigkeit} < \rho_{StoffB}$) Schlämmen (Trennung aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten) Windsichten ("Pusten")
fest / flüssig	Sedimentieren (evtl. Zentrifugieren), dann Dekantieren
flüssig / flüssig	Scheidetrichter

2 Element und Verbindung



Beispiel:



Fakten:

- Anzahl bekannter und genau definierter chemischer Verbindungen: $> 4 \cdot 10^6$
- Anzahl bekannter Elemente: 112 (und einiger weiterer, die aber in der Chemie keine Rolle spielen)

2.1 Nomenklatur chemischer Elemente

- nach Eigenschaften: z.B. Brom **Br** von gr. $\beta\rho\rho\mu\omicron\varsigma$ = Gestank; Chlor **Cl** von gr. $\chi\lambda\omicron\rho\varsigma$ = gelb-grün
- nach der Mythologie: z.B. Titan **Ti** nach dem Göttergeschlecht der Titanen; Thorium **Th** nach dem Donnergott Thor
- nach Objekten in der Astronomie: z.B. Uran **U** nach dem Planeten Uranus; Neptunium **Np** nach dem Planeten Neptun
- nach Namen: z.B. Einsteinium **Es** nach Albert Einstein; Fermium **Fm** nach Enrico Fermi
- nach geografischen Objekten: z.B. Germanium **Ge** nach Germania (Deutschland); Rhenium **Rh** nach dem Rheinland (lat. Rhenium)

2.2 Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Experimentalbefunde:

Lavoisier (1766-1844): Gesetz von der Erhaltung der Masse

Proust (1754-1826): *Gesetz der konstanten Proportionen:*

Das Massenverhältnis zweier sich zu einer Verbindung vereinigender chemische Elemente ist konstant.

Beispiel:

2g Wasserstoff + 16g Sauerstoff = 18g Wasser.

20g Wasserstoff + 160g Sauerstoff = 180g Wasser.

Dalton (1766-1844): *Gesetz der multiplen Proportionen:*

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

Beispiel:

Verschiedene Verbindungsmöglichkeiten von Stickstoff **N** mit Sauerstoff **O**: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

Die Massenverhältnisse sind dabei wie folgt: $1 : (1 \cdot 0,571)$, $1 : (2 \cdot 0,571)$, $1 : (3 \cdot 0,571)$, $1 : (4 \cdot 0,571)$, $1 : (5 \cdot 0,571)$.

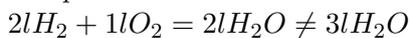
2.3 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Experimentalbefunde:

Gay-Lussac (1778-1850): *Chemisches Volumengesetz:*

Das Volumenverhältnis gasförmiger an einer chemischen Umsetzung beteiligter Stoffe lässt sich bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben.

Beispiel:



2.4 Dalton'sche Atomhypothese

John Dalton (1808): Es gibt kleinste nicht mehr teilbare Teilchen ($\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$ (gr.) = unteilbar).

Damit einfache Deutung der experimentellen Befunde: $aA + bB = A_aB_b$; $a, b \in \mathbf{N}$

2.5 Avogadro'sche Molekülhypothese

Avogadro (1811): Einführung des Begriffs **Molekül**. Moleküle (bzw. **Molekeln**) sind Atomverbände.

Satz von Avogadro: $2lH_2 + 1lO_2 = 2lH_2O \neq 3lH_2O$

Damit einfache Deutung der experimentellen Befunde: $aA + bB = A_aB_b$; $a, b \in \mathbf{N}$

2.6 Relative Atom- und Molekülmasse

Bestimmung der relativen Atommassen A_r anhand chemischer Formeln.

Dalton (1805): Festsetzung: $A_r(H) = 1$

Analyse von H_2O : $1gH_2 : 7,936gO_2$

$\Rightarrow A_r(O) = 15,872$

Aber: Nicht alle Elemente reagieren mit Wasserstoff! Daher keine (direkte) Bestimmung der relativen Molekülmassen dieser Moleküle möglich. Neue Basis: Sauerstoff O (1865).

Dann kamen die Physiker

1961: Neue Festsetzung: $^{12}C = 12u$

Relative Molekülmasse = Summe der am Molekül beteiligten relativen Atommassen. Zum Beispiel: $M_r(H_2) = 2 \cdot M_r(H) = 2 \cdot 1,008u = 2,016u$.

2.7 Atombau

Bohr'sches Atommodell:

- Erste anschauliche Atomvorstellung!
- Atomkern besteht aus Nukleonen: Neutronen, Protonen, der von Elektronen umkreist wird.

2.8 Isotope

- Schreibweise: ${}^Y_Z \text{Element}$; Y = Nukleonenzahl, Z = Ordnungs- / Kernladungszahl; Beispiel: ${}^{16}_8\text{O}$ ist der „normale“ Sauerstoff mit 8 Protonen und 8 Neutronen (und damit 16 Nukleonen).
- Isotope des Wasserstoffs: ${}^1_1\text{H}$ ist das auf der Erde mit abständig am häufigsten vorkommende Wasserstoff-Isotop und wird auch **Protium** genannt; ${}^2_1\text{H} = {}^2_1\text{D}$ ist das **Deuterium**; ${}^3_1\text{H} = {}^3_1\text{T}$ ist das radioaktive **Tritium**. Relative Häufigkeiten ${}^1_1\text{H} : {}^2_1\text{H} : {}^3_1\text{H} = 1 : 16 \cdot 10^{-4} : 10^{-18}$
- Physikalische Isotopeneffekte: Isotope haben gleiche chemische Eigenschaften, unterscheiden sich aber in ihren physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt oder Dichte; Beispiel: H_2O vs. D_2O : $\Delta_{\text{Schmelzpunkt}} = 4^\circ\text{C}$
- Temperatur des Dichtemaximums: $\text{H}_2\text{O} : \text{ca. } 4^\circ\text{C}$; $\text{D}_2\text{O} : \text{ca. } 11^\circ$
- Unterschiede beim Wasser am stärksten ausgeprägt, wg. größtem Masseunterschied (H - D)
- Natürliche Isotopenverteilung beim Uran: Es gibt viel mehr U-238 als U-235, Verbinden von Uran mit Fluor zu Uranhexafluorid und dann Anreicherung des leichteren ${}^{235}\text{UF}_6$ durch Gasdiffusion

2.9 Neutronen-/Protonen-Verhältnis

- Bis Calcium **Ca** (Ordnungszahl 20) gilt für die stabilsten und häufigsten Kerne:

$$\frac{\text{Anzahl der Neutronen}}{\text{Anzahl der Protonen}} = 1$$

; z.B. Calcium; $20/20 = 1$

- Ab Calcium steigt die Zahl der Neutronen im Verhältnis zur Zahl der Protonen zunehmend an; z.B. Rhenium **Rh**: 1,3 oder Uran **U** = 1,6
- **Nuklid**: Eine bestimmte Atomart, die durch ihre Ordnungszahl und Massenzahl definiert ist.
- **Mischelemente**: Ein Element von dem mehrere natürlich vorkommende Isotope existieren; z.B.: Calcium **Ca** (6 Isotope); Relative Häufigkeiten: Calcium-40: 96,97 %; Calcium-44: 2%; andere Isotope: $\approx 1\%$
- **Reinelemente**: Ein Element, von dem nur ein natürlich vorkommendes Isotop existiert. Dies sind folgende 20 Atomarten:

– Beryllium Be	– Aluminium Al	– Mangan Mn
– Fluor F	– Phosphor P	– Kobalt Co
– Natrium Na	– Scandium Sc	– Arsen As

– Yttrium Y	– Cäsium Cs	– Thulium Tm
– Niob Nb	– Praesodym Pr	– Gold Au
– Rhodium Rh	– Terbium Tb	– Wismut Bi
– Iod I	– Holmium Ho	

Die 20 Reinelemente (mononuklide Elemente) sind mit Ausnahme von Beryllium durch eine ungerade Ordnungszahl und eine ungerade Massenzahl, gekennzeichnet. \Rightarrow gerade Neutronenzahl!

2.10 Element, Kernladungszahl, Ordnungszahl

- Ein Element ist durch die Zahl der Protonen im Kern (Kernladungszahl) charakterisiert.
- Die Kernladungszahl **Z** ist gleich der Ordnungszahl, welche die Stellung eines Elementes im Periodensystem angibt.
Ein Kern mit 6 Protonen ist also beispielsweise immer ein Kohlenstoff-Atom!

2.11 Kerndurchmesser

- ca. 10^{-14} m
- Der Kerndurchmesser entspricht etwa $\frac{1}{1000}$ eines Atomdurchmessers.
- Bsp.: He-Atom: $d_A : 2 \cdot 10^{-10} \text{m} = 2 \text{\AA}$
- Annahme: Kerndurchmesser: 10 cm \Rightarrow Atomdurchmesser: 2 km! Die ganze Materie ist „fast nichts“!

2.12 Kerndichte

- Die Masse des Elektrons entspricht etwa $\frac{1}{1838}$ der Masse eines Protons.
- Relative Masse des Elektrons: 0.0005485 u \Rightarrow \approx 99,5 % der Masse eines Atoms ist im Atomkern vereinigt \Rightarrow Große Dichte im Kern!
Beispiel: Eisenwürfel mit Kantenlänge 10m $\Rightarrow V = 1000 \text{m}^3$, $m = 7860 \text{t}$, $N_{Fe-Atome} = 8,47 \cdot 10^{31}$; Das Gesamtvolumen von 10^{32} Fe-Kernen betrüge aber nur: $0,5 \text{mm}^3 \Rightarrow 0,5 \text{mm}^3$ Kernmaterie (Fe) wiegen $7850 \text{t} \Rightarrow \rho_{Fe-Kern} = 1,6 \cdot 10^{16} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Siehe auch Neutronensterne (sehr hohe Dichte!)

2.13 Massendefekt

- Masse eines Nuklids $<$ Summe der Nukleonenmassen, Massendefekt = Differenzbetrag
- Beim Aufbau eines Kerns aus Nukleonen wird Energie frei.
- Die freigesetzte Energie ist dem Massendefekt äquivalent.
- $E = m \cdot c^2$ (Einstein)
- Beispiel: ${}^4\text{He} : A_r = 4,0015 \text{u}$; Massendefekt: $0,0304 \text{u} \Rightarrow 28 \text{MeV}$.

2.14 Die Entwicklung der Atomtheorie

- Demokrit
- Dalton
- Rutherford (Versuch mit α -Strahlen)

2.15 Radioaktivität

Arten von radioaktiver Strahlung:

- α : Alpha-Strahlung
- β : Beta-Strahlung
- γ : Gamma-Strahlung

Beispiele:

- Alpha-Zerfall: $^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4\text{He} + E_{kin}$
- Beta-Zerfall: $^{40}\text{K} \longrightarrow ^{40}\text{Ca} + \beta + \bar{\nu}_e + E_{kin}$

2.16 Kernphysik

- Erzeugung überschwerer Kerne
- Rydberg / Wasserstofflinien
- Bohr'sche Postulate

1. In einem Atom bewegt sich ein Elektron nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf diskreten Bahnen mit den Energien E_n . Es gilt: $F_Z = F_e$
2. Die Bewegung des Elektrons erfolgt strahlungsfrei. Beim Übergang wird Energie in Form eines Photons frei. Für die Frequenz des emittierten Photons gilt: $f = \frac{E_a - E_e}{h}$, E_a ist Ausgangszustand, E_e ist Endzustand mit $E_a > E_e$
3. Der Drehimpuls eines Elektrons nimmt nur die diskreten Werte $p \cdot r = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar$, $n \in \mathbb{N}$ an. Korrekt eigentlich: $\vec{p} \cdot \vec{r} = \frac{n\hbar}{2\pi} = n\hbar$, $n \in \mathbb{N}$ und damit: [Vektor] = [Skalar]. Rein mathematisch also widersprüchlich. Trotzdem physikalisch sinnvoll!

Damit ergeben sich folgende Formeln:

Für den Radius der n-ten Bahn eines Elektrons im Wasserstoffatom ergibt sich mit 1) und 3):

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2}$$

Der Radius der ersten Bahn des Elektrons ist damit $r = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{m} = 52,9 \text{pm}$

Für die Gesamtenergie ($= E_{kin} + E_{pot}$) des Elektrons auf der n-ten Bahn gilt:

$$E = \frac{-m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 \hbar^2}$$

Die Energie des ausgesandten Photons ist gleich der Energiedifferenz des Elektrons zwischen zwei Bahnradien:

$$hf = \Delta E = E_j - E_i = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right], i, j \in \mathbb{N}, i < j$$

Nach de Broglie (Welle-/Teilchen-Dualismus) gilt für das Elektron:

$$mv = p = \frac{h}{\lambda}$$

Aus: $E = mc^2 = hf \Leftrightarrow mc = h \frac{f}{c}$ und damit für Teilchen mit Ruhemasse $m_0 = 0$: $p = \frac{h}{\lambda}$

Die so berechnete Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ wird **de Broglie-Wellenlänge** des Elektrons genannt.

3 Quantenmechanik

3.1 Die Schrödinger-Differentialgleichung

Nach Erwin Schrödinger

3.1.1 Zeitabhängige Schrödinger-Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

- Ψ : Wellenfunktion (Amplitude)
- x, y, z : Ortskoordinaten (vom Atomkern aus gesehen)

3.1.2 Zeitunabhängige Schrödinger-Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Bemerkungen:

- Für $(x, y, z) \rightarrow \infty : \Psi \rightarrow 0$
- Die Summe aller Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ist 1
- Es gibt mehrere Lösungen (sog. **Eigenwerte**)
- Passt mit dem Bohr'schen Atommodell überein

3.2 Das Wasserstoff-Atom

Die Emissionslinien des Wasserstoffatoms heißen Lyman-, Balmer- und Paschen-Serie und gehören zu den Quantensprüngen auf die Hauptenergieniveaus 1, 2 bzw 3.

3.3 Quantenzahlen

- Hauptquantenzahl n , $n \in \mathbb{N}$, grobes Maß für die Energie des Elektrons in dem AO (AO = Atomorbital), effektives Volumen des AO
- Nebenquantenzahl l , $l \leq n - 1$, geometrische Form (Symmetrie) des AO
- Magnetische Quantenzahl m , $-l < m < l$, Orientierung des AO im Raum (z.B. bezogen auf die Richtung eines Magnetfeldes)
- Spin s , $s = \pm 1/2$, Drehimpuls

3.4 Orbitale

Mit einem Orbital wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons (mehrerer Elektronen) um den Atomkern beschrieben.

3.4.1 Orbitalformen

- $l = 0 \rightarrow$ **s-Orbital**, kugelsymmetrisch
- $l = 1 \rightarrow$ **p-Orbital**, hantelförmig
- $l = 2 \rightarrow$ **d-Orbital**, doppelhantelförmig
- $l = 3 \rightarrow$ **f-Orbital**, „beliebig kompliziert“

Allgemein: Anzahl der Elektronen in n-ter Schale = $2n^2$.

Anzahl der Unterschalen = $4l + 2$.

Ein Orbital besitzt: $n - 1$ Knotenflächen, davon sind l ebene oder kegelförmige Knotenflächen und $n - l - 1$ kugelförmige Knotenflächen. Diese bestimmen die Symmetrie des Orbitals! An einer Knotenfläche besitzt das Elektron keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, es kann aber dennoch durch die Knotenfläche hindurchtreten.

Schrödinger-Gleichung (1926)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

$m = m_e$ x,y,z sind die Raumkoordinaten

$|\Psi|^2$ ist Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons

$|\Psi|^2/r$ -Diagramm $\sim \frac{1}{x}$ -Graph.

Bewertung des Modells:

- hohe Leistungsfähigkeit
- Postulate im Sinne von Bohr nicht mehr erforderlich
- aber: unanschaulich
- Schrödinger-Gleichung ist nur für das H-Atom lösbar (dann: numerisch, numerische Genauigkeit heute schon sehr gut!)

$n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow 1s$ (1 Stck.)

$n = 2 \rightarrow l = 0 \rightarrow 2s$ (1 Stck.), $l = 1 \rightarrow 2p$ (3 Stck.) (2s ; 2p, 2p-2s ; 2s-1s)

$n = 3 \rightarrow l = 0 \rightarrow 3s$, $l = 1 \rightarrow 3p$, $l = 2 \rightarrow 3d$ (5 Stck.)

$n = 4 \rightarrow l = 0 \rightarrow 4s$, $l = 1 \rightarrow 4p$, $l = 2 \rightarrow 4d$, $l = 3 \rightarrow 4f$ (4s ; 3d !)

5s ; 4d

Besetzung der Orbitale, die drei Regeln zur Auffüllung der AOs eines Atoms der Kernladung $Z \cdot e$ mit Z Elektronen:

- **Energie-Regel:** Die AO werden in der Reihenfolge zunehmender Energie besetzt
- **Pauli-Prinzip:** Das AO-System eines Atoms darf keine zwei Elektronen enthalten, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen; d.h. ein bestimmtes AO kann maximal 2 Elektronen aufnehmen, die dann durch $s = \pm \frac{1}{2}$ charakterisiert sind (antiparallele Spins); das Pauli-Prinzip lässt keine Ausnahmen zu
- **Hund'sche Regel:** Die entarteten (d.h. energiegelichen) AOs gleicher Nebenquantenzahl werden nur mit Elektronen besetzt, deren Spinquantenzahlen gleiches Vorzeichen besitzen (parallele Spins), Hund'sche Regel lässt für angeregte Zustände gewisse Ausnahmen zu.

Elektronenkonfigurationen:

Regel: $[Hauptquantenzahl][Art des Orbitals]^{[Anzahl der Elektronen, die diesen Zustand besetzen]}$

Beispiel: ${}^3Li : 1s^2 2s^1$ ${}^{11}Na : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (sprich: „Eins s zwei, zwei s zwei, ...“)

Abkürzende Schreibweise: Benutzung von Edelgaskonfigurationen als Rumpf.

Beispiel: ${}^3Li : [He]2s^1$ ${}^{11}Na : [Ne]3s^1$ ${}^{17}Cl : [Ne]3s^2 3p^5$ ${}^{21}Sc : [Ar]3d^1 4s^2$

4 Das Periodensystem der Elemente

4.1 Allgemeines

Die Anordnung der Elemente im Periodensystem erfolgt in einer Weise die die periodische Wiederkehr ähnlicher Elektronenkonfigurationen erkennen lässt (chemisch sinnvoll).

Chemische Eigenschaften werden durch die Elektronenkonfiguration der äußersten Elektronenschale bestimmt.

Das Periodensystem ist aufgebaut aus sog. Gruppen und Perioden.

Gruppe z.B. H, Li, Na, ... (Alkalimetalle); Periode z.B.: H, He.

Der Beginn einer neuen Periode entspricht dem Beginn des Aufbaus einer neuen Hauptschale (diese wird jedoch nicht unbedingt bis zur Maximalzahl aufgefüllt).

Periode	Elektronenkonfiguration	Anzahl der Elektronen in dieser Periode
1	$1s^1$	2
2	$2s^2$	6
3	$3s^2$	8
4	$4s^2$	18

4.2 Gliederung des Periodensystem

s-/p-/d-/f-Elemente: Bereiche, in denen die s-, p-, d- und f-Orbitale aufgefüllt werden.

Vor den 3d-Orbitalen werden die 4s-Orbitale besetzt!

Geordnete Anordnung der Elemente (praktische Gründe), daher Actinide und Lanthanide separat

Hauptgruppen-Elemente (repräsentative Elemente): s- und p-Elemente

Nebengruppen-Elemente (nicht-rep. Elemente, Übergangsmetalle); d- und f-Elemente

4.2.1 Elektronenkonfiguration der Hauptgruppen-Elemente

s-Elemente (n=1)

Gruppe	Elektr.konf.	Art
1	$n \cdot s^1$	Alkalimetalle (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
2	$n \cdot s^2$	Erd-Alkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

p-Elemente ($n \geq 1$)

Gruppe	Elektr.konf.	Art
3	ns^1np^1	Erdmetalle
4	ns^2np^2	Kohlenstoff-Gruppe
5	ns^2np^3	Stickstoff-Gruppe
6	ns^2np^4	Chalkogene
7	ns^2np^5	Halogene
8	ns^2np^6	Edelgase

Sonderstellung: H: $1s^1$, He: $1s^2$

4.2.2 Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)

d-Elemente: $[E](n-1)d^1ns^2 \Rightarrow [E](n-1)d^{10}ns^2$

$[E]$ Elektronenkonfiguration des entsprechenden Edelgases

-i Einbau von d-Elektronen

f-Elemente: $[E](n-2)f^1ns^2 \Rightarrow [E](n-2)f^{14}ns^2$

-i Einbau von f-Elektronen

Kein völlig systematischer Gang beim Einbau der d- und f-Elektronen (scheinbare Abweichungen von der Energie-Regel).

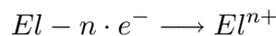
Besondere Stabilität voll- und halbbesetzter Unterschalen (siehe z.B. Cr und Cu).

1. d-Block

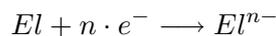
Z	Element	Elektronenkonfiguration
21	Sc	
22	...	$[Ar]3d^24s^2$
23	...	
24	Cr	$[Ar]3d^54s^2$ nicht $[Ar]3d^44s^1$ (Erfolg (halbvolle d-Schale) auf Kosten einer vollen s-Schale)
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$
27	...	
28	...	
29	Cu	nicht: $[Ar]3d^94s^2$, sondern: $[Ar]3d^{10}4s^1$
30	...	

4.3 Ionisationsenergie / Elektronenaffinität

Die einfachste Art einer chemischen Veränderung ist die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen (Bildung positiver bzw. negativer Ionen)



Elementkation



Elementanion

Die Ionisationsenergie (Ionisationspotential) ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vollständig aus einem Atom zu entfernen.

Die Elektronenaffinität ist die Energie, die aufgenommen oder abgegeben wird, wenn ein Elektron der kinetischen Energie Null aus unendlicher Entfernung in ein im Grundzustand befindliches Atom eingebracht wird (meistens wird hierbei Energie frei, d.h. Elektronenaffinität ist negativ).

Ionisationsenergie [eV/Atom]

ns^1 Li 5,4 Cs 3,9

ns^2 Be 9,3 Ba 5,2

ns^2np^4 O 13,6 Po 8,4

ns^2np^5 F 17,4 At 9,8

-; Abnahme der Ionisationsenergie mit zunehmender Periode

-; Zunahme der Ion.E nach „rechts“ (Richtung Edelgas), aber Ausnahmen (z.B. Sauerstoff), aufgrund besonderer Stabilität halb und ganz besetzter Unterschalen.

1. Ionisierungsenergie ; 2. Ionisierungsenergie ; 3. Ionisierungsenergie (Beispiel: Lithium)

4.4 Abschirmung der Kernladung durch „innere Elektronen“

Beispiel He-Atom

Elektronen in Konfiguration $1s^12s^1$ spüren im Vergleich zu $1s^2$ Kernabschirmung.

Die auf das Elektron 2 wirkende effektive Kernladung Z_{eff} wird zunehmend kleiner (Abschirmung der positiven Kernladung $Z = 2$ durch das Elektron!).

$1s^12s^1$ $Z_{eff} = 1,08$

$1s^12p^1$ $Z_{eff} = 1,03$

4.5 Elektronenaffinität

Alkalimetalle nehmen Elektronen unter Energieabgabe auf. ($ns^1 \rightarrow ns^2$ vollständig besetzte Unterschale; energetisch günstiger)

Um Erdalkalimetallen Elektronen hinzuzufügen, muss allerdings Energie aufgewandt werden.

Bor-Gruppe: Negativ

C-Gruppe: ≈ 0

N-Gruppe: unterschiedlich

Edelgase: Positiv

4.6 Bedeutung der effektiven Kernladung für die Atomradien

Ionenradius nimmt zu mit zunehmender Ordnungszahl (H: 37 pm, Ca: 262 pm), d.h.: die effektive Kernladung nimmt ab.

Ionenradius nimmt ab mit zunehmender Gruppe (Li: 152 pm, F: 84 pm)

4.7 Grund für den Ablauf chemischer Reaktionen

Edelgase: sehr stabile Elektronenkonfigurationen (chemisch inert, einatomige Gase), „sind zufrieden“ mit ihrer Elektronensituation, höchste Ionisierungsenergie in einer Periode, Elektronenaffinität ≈ 0 (es muss Energie aufgewendet werden, um den Edelgasen ein Atom hinzuzufügen), es gibt auch Verbindungen von Edelgasen (z.B.: XeF u.a. Ausnahmen!), seit 1960er Jahre.

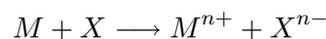
Chemische Reaktionen sind Prozesse, bei denen Elektronen von einem Atom zu einem anderen übergehen, um zu Edelgaskonfigurationen zu gelangen. (Bsp.: $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}$)

4.8 Idealtypen chemischer Bindungen

Ionenbindung (heteropolare Bindung) Kovalenz Metallisch Van-der-Waals

4.8.1 Die Ionenbindung

Allgemein:



Von jedem Atom (bzw. Molekül) geht mindestens ein Elektron vollständig auf ein anderes Atom (bzw. Molekül) über.

Kationen und Anionen lagern sich unter dem Einfluss elektrostatischer Kräfte zu einem Kristallgitter zusammen, wobei die sogenannte Gitterenergie frei wird.

Aufbau des Kristallgitters: Kationen sind bevorzugt von Anionen umgeben (und umgekehrt) angestrebt wird ein Minimum an potentieller Energie

Anziehung zwischen Kationen und Anionen gemäß dem Coulomb'schen Gesetz.

$$F_{el} = \frac{Z_{Kationen}e \cdot Z_{Anionen}e}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Elektrostatische Kraft ist ungerichtet (in allen Raumrichtungen wirksam).

Die meisten Ionen, die von Elementen der Hauptgruppen gebildet werden, haben Edelgaskonfiguration.

Die Zusammensetzung ionischer Verbindungen ist abhängig von der Ionenladung der Kationen und Anionen (elektrisch neutrale Verbindung).

abhängig von Formeln und Verhältnissen.

4.8.2 AB-Gittertypen

Natriumchlorid-Typ: Jedes Na^+ -Ion ist von $6Cl^-$ -Ionen oktaedrisch koordiniert; jedes Cl^- -Ion ist von $6Na^+$ -Ionen oktaedrisch koordiniert.

Allgemein: Jedes A^+ -Ion ist von $6B^+$ -Ionen oktaedrisch koordiniert, jedes B^+ -Ion ist von $6A^-$ -Ionen oktaedrisch koordiniert.

Anderes Beispiel: CsCl: kubisch (8/8-Koordination) wg. unterschiedlicher Ionenradien – u.a.

Kristallgitter-Typ ionischer Verbindungen wird bestimmt durch: - Formeltyp (AB , AB_2 , etc.) - Verhältnis der Ionenradien

AB-Gittertypen: z.B. NaCl

Neuer AB-Gittertyp: Zinkblende-Typ (ZnS, Zinksulfid): Jedes Zn-Atom ist von 4 S-Atomen tetraedrisch koordiniert, jedes S-Atom ist von 4 Zn-Atomen tetraedrisch koordiniert.

6/6: oktaedrisch 8/8: kubisch 4/4: tetraedrisch

Wurtzit-Typ (ebenfalls ZnS): Ähnlich aufgebaut wie der Zinkblende-Typ, andere geometrische Form.

ZnS tritt in den Modifikationen Zinkblende und Wurtzit auf (Polymorphie)

weiteres Beispiel für Polymorphie: Kohlenstoff (Graphit, Diamant).

AB = ein Kation - ein Anion

4.8.3 AB_2 -Gittertypen

z.B.: $A^{2+} + B^- + B^-$.

Fluorit-Typ: Jedes Ca^{2+} -Ion ist von 8 Fluorid-Ionen kubisch koordiniert, jedes F^- -Ion ist von $4Ca^{2+}$ -Ionen tetraedrisch koordiniert. (8/4)

Rutil-Typ (Rutil: TiO_2): Jedes Ti^{4+} -Ion ist von $6O^{2-}$ -Ionen verzerrt oktaedrisch koordiniert; jedes Sauerstoff-Ion ist von 3 Titan-Ionen nahezu trigonal koordiniert. (6/3)

Christobalit-Typ: Jedes Si (SiO_2)-Atom ist von 4 O-Atomen tetraedrisch koordiniert, jedes Sauerstoff-Atom ist von 2 Si-Atomen linear koordiniert. (4/2)

4.9 Ionenradius

Der Ionenradius eines bestimmten Ions stellt bei einer gegebenen Koordinationszahl (KZ) in 1. Näherung eine konstante Größe dar.

$$\text{Ionenradius} \propto \text{Koordinationszahl}$$

4.10 Radienquotient

Die Koordinationsverhältnisse in einem Ionenkristall werden meistens von den Kationen (Kationen meist kleiner als Anionen) bestimmt.

Die Koordinationszahl eines Kations hängt vom Radiusquotienten (r_{Kation}/r_{Anion}) ab.

Tabelle Radienquotienten -j Gittertyp

$$\frac{r_k}{r_a} \propto KZ$$

4.11 Gitterenergie

Die Gitterenergie von Ionenkristallen ist die Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus dem Unendlichen einander nähern und zu einem Ionenkristall ordnen.

Die Gitterenergie wird im Wesentlichen vom Betrag der Coulomb-Energie bestimmt, d.h. sie ist abhängig von Ionenladung und Ionengröße (weiterer Energie-Anteil: van-der-Waals-Energie).

Die Größe der Gitterenergie bestimmt viele physikalische Eigenschaften. Bsp.: Härte, Schmelzpunkt, Löslichkeit.

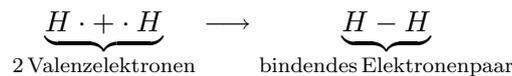
Härte: Mohs'sche Skala (Ritz-Härte). Diamant ≈ 10 . Schmelzpunkt: (Thermische) Energie, um die Gitterenergie aufzuwenden

Wichtig: Je größer das Anion, desto größer die Summe aus r_k und $r_a \approx$ Gitterenergie nimmt ab \approx Schmelzpunkt wird niedriger!

4.12 Kovalente, Atom- oder Heteropolare Bindung

Bei einer kovalenten Bindung erfolgt der Zusammenhalt zwischen zwei Atomen durch ein (mehrere) Elektronenpaare), das (die) beiden Atomen gemeinsam gehört (gehören). (Lewis, 1916)

Beispiel: H_2



Elektronenkonfiguration des Heliums für beide Atome

Ebenso: Chlor Cl_2

Unterscheidung zwischen bindendem (für Kovalenz, beiden Atomen zugehörig) und nicht-bindenden (nach wie vor einzelnen Atomen zuordenbar) Elektronenpaaren.

Lewis-Formeln enthalten die bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaare der Valenzschalen und geben die Struktur...

- Ebenso zwischen mehreren Atomen
- Einfach-/Doppel-/Mehrfachbindung
- Beispiel für Doppelbindung: CO_2

Oktett-Regel (gilt für die 1. Achterperiode streng, für die anderen annäherend)

Ionenbindung zwischen ausgeprägt metallischen und ausgeprägt nichtmetallischen Elementen (zwischen Elementen, die eine große Elektronegativitäts-Differenz aufweisen)

Kovalente Bindung zwischen nichtmetallischen Elementen (zwischen Elementen, die keine große oder so stark ausgeprägte Elektronegativitäts-Differenz aufweisen)

Realfall der kovalenten Bindung zwischen verschiedenen Elementen

- polarisierte kovalente Bindung (Wasserstoff H_2 : unpolar, aber HCl : polar, Chlor-Atom hat δ^- , Wasserstoff-Atom: δ^+) - kovalente Bindung mit Ionencharakter

4.13 Elektronegativität

Ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer kovalenten Bindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen.

Die Elektronegativität ist nützlich für die Beurteilung des polaren Charakters einer Bindung. Elektronegativität von Pauling (1932) u.a.

Aktuell: Die auf die Elektronen einer Bindung wirksame Coulomb-Kraft $\propto \frac{Z_{eff}}{r}$.

Durch Wahl passender Koeffizienten anpassung an die Pauling-Werte.

Elektronegativität steigt innerhalb einer Gruppe, sinkt innerhalb einer Periode.

Fluor: Elektronegativstes Element mit 4,10 (Alfred-Rochow).

Ionischer Charakter einer Bindung (Pauling)

fließender Übergang ionische Bindung \rightarrow kovalente Bindung.

4.14 Der Wasserstoff

Wo kommt H_2 vor?

Betrachtung von Lithosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Atmosphäre.

- Häufigstes Element im Kosmos (ca. 2/3 der Gesamtmasse des Weltalls besteht aus Wasserstoff) - jedes sechste Atom aller am Aufbau der Erdrinde beteiligten Elemente ist ein Wasserstoff-Atom (Gewichtsanteil aber nur ca. 1%) - In der Atmosphäre nur $5 \cdot 10^{-5}\%$ - Wasserkreislauf
- Diffusionsvermögen von H_2 größer als das von Luft

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Diffusion (lat. diffundere = ausbreiten): Die ohne Einwirkung äußerer Kräfte allmählich eintretende Vermischung von verschiedenen, miteinander in Berührung befindlichen gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen. (Ursache: Brown'sche Molekularbewegung)

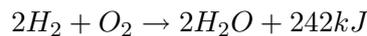
- Wärmeleitvermögen von H_2 wesentlich höher als das von Luft
- Löslichkeit in Wasser sehr gering, dafür in Metallen (z.B. Palladium) recht hoch

Chemische Eigenschaften

Die homolytische Dissoziation von H_2 -Molekülen erfordert einen Energieaufwand von ca. 440 kJ/mol

Bei 6000K liegt Wasserstoff im Wesentlichen atomar vor.

Knallgas-Reaktion



Mechanismus:

4.15 Oxidationszahlen

Die Oxidationszahl ist eine nützliche (fiktive) Größe zur Beschreibung von Bindungsverhältnissen.

Bestimmung von Oxidationszahlen

4.15.1 Elemente

Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist null

4.15.2 Ionisationsverbindungen

In Ionenverbindungen ist die Oxidationszahl eines Elementes identisch mit der Ionenladung z.B.:

4.15.3 Kovalente Verbindungen

Gedanklicher Aufbau kovalenter Verbindungen aus Ionen in der Weise, dass die Bindungselektronen dem elektronegativen Partner zugeordnet werden (**heterolytische Trennung, Heterolyse**) bei Bindungen zwischen Atomen des gleichen Elements erfolgt **homolytische Trennung**. \sum Oxidationszahlen = 0. (neutrale Verbindungen).

Beispiele:

Verbindung	Lewis-Formel	fiktive Ionen	Ox. Zahlen
HCl	H-Cl	H+Cl-	H(+1) Cl (-1)
HF	H-F	H+F-	H(+1) F (-1)
H_2O	H-O-H	2H+ O2-	H_2 (+1) O (-2)
NH_3	H-N-H (—H)	3H+ N3-	N(-3) H_3 (+1)
H_2	H-H	2H (neutral)	H_2 (0)
H_2O_2	H-O-O-H	2H+ O-	H_2 (+1) O (-1)
SF_6	S(—6F)	S6+ 6F-	S (+6) F_6 (-1)

Oxidationszahlen sind bezogen auf ein Element keine Konstante sondern abhängig vom Bindungspartner.

5 Edelgase

Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon

5.0.4 Zusammensetzung der Luft

Stoffe Vol. % Stickstoff 78 Sauerstoff 21 Edelgase ca. 1 Kohlendioxid 0,03

Vorkommen der Edelgase in der Luft

Edelgas Vol. % Helium ; 0,001 Neon ; 0,001 Argon ca. 0,93 Krypton ; 0,001 Argon ; 0,001 Radon ; 10^{-18}

Radon ist radioaktiv. Durch zu seltenes Lüften kann sich Radon konzentrieren.

Gewinnung von Edelgase durch Veflüssigen des Luftgemisches, anschließend Trennung aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte.

Edelgas gr. dt. Farbe

Helium	helios	Sonne	gelb / violett
Neon	neos	neu	scharlachrot
Argon	argos	?	?
Krypton	kryptos	verborgen	?
Xenon	zenos	fremd	?
Radon	radon	strahlend	hellweiß

5.0.5 Eigenschaften der Edelgase

rel. Atommasse, Dichte, Schmelzpunkt nehmen mit Ordnungszahl zu

6 Bindungen

Kovalente Bindungen resultieren aus der Überlagerung von Atomorbitalen.

Energie als Funktion des Kernabstands der beiden Wasserstoff-Atome im H_2 -Molekül hat Tiefpunkt bei einem bestimmten Abstand.

Im Gegensatz zur Ionenbindung und Metallbindung: gerichtete Bindung.

Beispiele: H_2 : Überlappung der beiden s-Orbitale

Nur Orbitale mit gleichen Vorzeichen (aus der Schrödinger-DGL) sind stabil.

Bindungen:

σ -Bindung: Elektronendichten rotationssymmetrisch in Bezug auf die Bindungsachse.

π -Bindung: Elektronendichte nicht rotationssymmetrisch in Bezug auf die Bindungsachse.

Orbitaltheorie stimmt mit Valenzstrichformel in etwa überein.

Struktur von Methan

6.0.6 Hybridisierung

$1s - AO + 3p - AO \rightarrow 4sp^3$ Hybridorbitale

Analog: $1s + 1p \rightarrow 2sp$ Hybridorbitale $1s + 2p \rightarrow 3sp^2$ Hybridorbitale

7 Halogene

Fluor, Chlor, Brom, Iod, Astat
Halogen, Salzbildner

7.1 Vorkommen

Anteil in der Erdkruste in Gew. % F (0,06), Cl (0,11) Br ($6 \cdot 10^{-3}$), I ($5 \cdot 10^{-5}$), At (noch weniger), Zerfallsprodukt des Urans, Actino-Urane und Thoriums: ist selbst radioaktiv

Halogene kommen in der Natur nicht in elementarer Form vor (sehr reaktive Elemente; Reaktivität $F \succ Cl \succ Br \succ I$)

7.2 Fluor

CaF (Fluorit, Flußspat) $Ca(PO_4)(FOH)$ Apatit, schwankender F-Gehalt ?F? Kryolith

7.3 Chlor

NaCl (Steinsalz), KCl (Sylvin), $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (Carmallit), ??? (Kalmit)
größte Menge als Chlor im Meerwasser.
HCl in vulkanischen Exhalationen
HCl im Magensaft (0,1 molare Salzsäure)

7.4 Brom

KCl (Sylvin)
K(ClBr) Bromsylvinit (?) $KMg(Cl?Br?)$? ... Bromcarmallit als Br im Meerwasser

7.5 Iod

weit verbreitet, kommt jedoch nur in kleinen Konzentrationen vor: Vorkommen als IO_3^- (Iodat) nicht als I^- (Iodid) vor allem als Beimengung von $Ca(IO_3)$ im Organische gebunden in Algen und in der Schilddrüse.

7.6 Vorkommen der Halogene

Fluor (F) als Fluoride (F-) Chlor (Cl) als Chloride (Cl-) Brom (Br) als Bromide (Br-) Iod (I) als Iodat (IO_3^-) und organisch gebunden

Häufigkeit der Elemente in der Erdhülle in Gew. %
Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre (bis ca. 17 km)
Element % O 48,9 Si 26,3 Al 7,7 Fe 4,7 Ca 2,4 $\Sigma = 91,0$
Na 2,7 K 2,4 Mg 2,0 H 0,7 Ti 0,4 $\Sigma = 99,2$
Molekülaufbau

Elementare Halogene treten in allen Aggregatzuständen in Form zweiatomiger Moleküle auf:

Schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen (in der Gruppe ansteigend $F_2 \rightarrow I_2$).

Physikalische Eigenschaften Fluor: in dicker Schicht schwach grünlich gelb gefärbtes Gas Siedepunkt: $-188^\circ C$; Schmelzpunkt $-220^\circ C$ ätzend, sehr toxisch, Geruch wie Cl_2/O_3 -Gemisch.

Chlor: gelbgrünes Gas Siedepunkt: $-34^\circ C$ Schmelzpunkt: $-101^\circ C$ Schleimhäute stark angreifend, sehr toxisch, erstickend riechend

Brom: neben Hg das einzige im Raumtemperatur flüssige Element, tiefbraune Flüssigkeit, rotbraune Dämpfe Siedepunkt: $59^\circ C$ Schmelzpunkt: $-7,3^\circ C$

Iod: grauschwarze metallisch glänzende Schuppen Siedepunkt: 185°C Schmelzpunkt: 114°C
Bei langsamen Erwärmen Sublimation (direkter Übergang feste-/gasförmige Phase), violetter Dampf

7.7 Chemische Eigenschaften und Verbindungen des Chlors

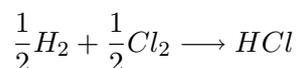
Chlor ist eines der reaktionsfähigsten chemischen Elemente.

Chlor reagiert mit den meisten Elemente schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung.

Gegen die Edelgase und gegen O_2 und N_2 verhält sich Chlor indifferent.

Häufigste Oxidationszahl: -1 Cl zeigt diese Oxidationszahl: - in salzartigen Chloriden (z.B. Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle) - in flüchtigen Chlor-Verbindungen der Nichtmetallen (Molekül-Verbindungen) -

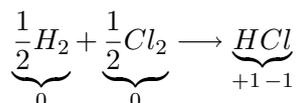
Positive Oxidationszahlen in Kombination mit den elektronegativeren Elementen O und F.
Chlor als Oxidationsmittel



Redox-Reaktion

Kombination aus Reduktion und Oxidation

Reduktion: Aufnahme von Elektronen (\rightarrow Erniedrigung der Oxidationszahl) Oxidation: Abgabe von Elektronen (\rightarrow Erhöhung der Oxidationszahl)



Chlorknallgasreaktion

a) $Cl_2 \longrightarrow 2Cl$ Startreaktion (thermisch oder photochemisch (kurzwelliges Licht, Blauanteile))

b) $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$

Kettenfortpflanzung

bis zu $10^6 HCl$ -Moleküle

c) $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ $Cl + H \longrightarrow HCl$ $H + H \longrightarrow H_2$

Kettenabbruch

Chlorknallgas-Reaktion

Cl_2 (gleichgewicht) $2 Cl$

$Cl + H \rightleftharpoons HCl + H$ $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$ $Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HCl$

$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$

Eigenschaften des Chlorwasserstoffs

- Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas
- Siedepunkt: -85° C, Schmelzpunkt: -114° C
- Löslichkeit von HCl in Wasser (bei 0°C lösen sich in 1 l H_2O 507 l HCl)
- Bildung von Salzsäure: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$
- an HCl gesättigte wässrige Lösung: 42,7%ig bei 25°C, Dichte 1,21 g/cm^3
- Konzentrierte Salzsäure: 38%ig, Dichte: 1,19 g/cm^3

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ Ag aus AgNO_3
 Interhalogen-Verbindungen
 Alle denkbaren Kombinationen bekannt
 Redox-Reaktionen
 Disproportionierung Übergang einer mittleren Oxidationsstufe in eine höhere und tiefere Oxidationsstufe
 Komproportionierung: Übergang einer höheren und tieferen Oxidationsstufe in eine mittlere Oxidationsstufe
 ClF : relativ disproportionierungsstabil, aber reaktiver als F_2 (ClF , starkes Fluorierungsmittel)
 BrF : disproportioniert bei Raumtemperatur: $3 \underbrace{\text{BrF}}_{+1/-1} \rightarrow \underbrace{\text{Br}_2\text{BrF}_3}_{0/+3/-1}$
 IF : disproportioniert bereits oberhalb -14°C

7.7.1 Interhalogen-Verbindungen des Typs $\text{XY}_3, \text{XY}_5, \text{XY}_7$

Darstellung durch Einwirkung von überschüssigem Y auf X oder XY.

Einziges XY_7 -Molekül: IF_7 .
 Technische Produkte: $\text{ClF}, \dots, \text{IF}_5$.
 Anwendungen z.B. - Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen - zur Trennung von Uran-/Plutonium-Spaltprodukten in der Kerntechnik ($\text{U} \rightarrow \text{UF}_6$ (flüchtig), $\text{Pu} \rightarrow \text{PuF}_4$ (fest))
 $\text{U} + 3\text{ClF}_3 \rightarrow \text{UF}_6 + 3\text{ClF}$
 Erklärung der Molekülgeometrie durch Hybridierungsmodell und VSEPR-Modell
 Valenzelektronenkonfiguration von X: $n s^2 p^5$
 Hybridisierung unter Einbeziehung der d-Orbitale. Promotion von s- und p-Elektronen in d-Orbitale
 $\text{X} : s^2 p^5 (\text{X}) \quad \text{X}^+ : (5) sp^3 d (\text{Hybridorbitale}) (\text{XY}_3) \quad \text{X}^{++} : (6) sp^3 d^2 (\text{Hybridorbitale}) (\text{XY}_5) \quad \text{X}^{+++} : (7) sp^3 d^3 (\text{Hybridorbitale}) (\text{XY}_7)$
 Struktur der Interhalogene
 XY : linear XY_3 : T-förmig (trigonale Bipyramide) XY_5 : quadratische Pyramide XY_7 : pentagonale Bipyramide

7.8 Hybridisierung

- $sp^3 d$ -Hybridisierung: 5 Hybridorbitale, die in Richtung auf die 5 Ecken einer trigonalen Bipyramide ausgerichtet sind.
- $sp^3 d^2$ -Hybridisierung: 6 Hybridorbitale, die in Richtung auf die 6 Ecken eines Oktaeders ausgerichtet sind.
- $sp^3 d^3$ -Hybridisierung: 7 Hybridorbitale, die in Richtung auf die 7 Ecken einer pentagonalen Bipyramide ausgerichtet sind.

7.9 Löslichkeit von Iod in organischen Lösungsmitteln

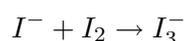
Iod besitzt in vielen organischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit.

Iod in Chloroform (HCCl_3) physikalisch gelöst, violett-färbung. Physikalische Lösung: gelöst, aber ohne chemische Bindung

Iod in Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): braune Lösung (Charge-Transfer-Wechselwirkungen) = Iod-Tinktur (nützlich für Desinfektion)

Iod in Wasser: schlecht löslich (physikalisch)

Aber: gute Löslichkeit in wässriger KI-Lösung (chemisch)



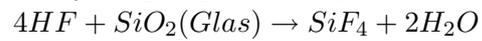
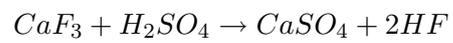
(Triiodid-Ion)

Iod-Stärke-Reaktion

Wasser + I_3 + wässrige Stärkelösung → Blaufärbung

Bildung einer Einschlussverbindung (Clathrat-Verbindung). Helicaler Aufbau des Stärke-Moleküls. Intensive Blaufärbung des Iod-Stärke-Komplexes als analytischer I_2 -Nachweis.

Fluor-Versuch



8 VSEPR-Modell

Valence Shell Electron Pair Repulsion entwickelt von Gillespie und Nyholm geeignet zur Deutung von Molekülgeometrien

Regeln zur Strukturvorhersage:

- Bindende und nicht-bindende Elektronenpaare suchen sich wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander zu entfernen.

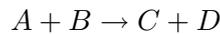
- Die Abstoßung des Elektronenpaars einer Einfachbindung ist kleiner als die eines freien Elektronenpaars oder eines Elektronenpaars einer Mehrfachbindung.

-i XY_3 : nicht T-förmig, sondern Winkel zwischen bindenen AOs $< 90^\circ$.

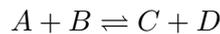
9 Chemisches Gleichgewicht

Bisher wurde der Ablauf chemischer Reaktionen immer als vollständig vorausgesetzt.

Allgemein:



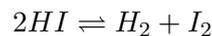
Tatsächlich findet aber bei vielen chemischen Reaktionen kein vollständiger Umsatz statt, d.h.:



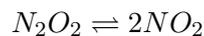
Beispiele:

- $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$
- $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

Das Chemische Gleichgewicht ist ein **dynamisches Gleichgewicht** (Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion sind identisch). Makroskopisch ist keine Veränderung erkennbar (Eindruck eines statischen Gleichgewichts, tatsächlich aber kein Ruhezustand).



- HI ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas
- bei $\approx 180^\circ \text{ C}$ im geschlossenen System Zersetzung in H_2 und I_2 (violette Dämpfe)
- mit steigender Temperatur Zunahme des Zersetzungsgrades
- Beispiel: bei 300° C etwa 19% Zerfall
- Verhältnis $HI : (H_2 + I_2)$ ist eine temperaturabhängige Größe, der Wert ist unabhängig davon, ob das System aufgeheizt oder abgekühlt wird
- Es muss eine Hin- und Rückreaktion geben



- NO_2 braun
- N_2O_4 farblos
- je höher die Temp. desto mehr NO_2

10 Metalle

10.1 Eigenschaften der Metalle

- einander ähnlicher als Nichtmetalle
- Schmelzpkt. Hg: -39° , W: 3380° (höchster SP)
- glanz, undurchsichtigkeit
- Dehnbarkeit, plastische Verformbarkeit
- elektrische Leitfähigkeit (nimmt mit Temperatur ab, im Gegensatz zu Halbmetallen)
- thermische Leitfähigkeit

10.2 Modell der metallischen Bindung

Die Gitterplätze im Metallgitter sind durch positive Metallionen (Ionenrümpfe) besetzt.

Die Valenzelektronen der Metallatome sind im Metallgitter frei beweglich (delokalisierte Elektronen, Elektronengas)

18% Rümpfe, 82%: Elektronengas

Der Zusammenhalt der Bausteine erfolgt durch Anziehungskräfte zwischen den positiven Atomrümpfen und dem Elektronengas.

In erster Näherung liegen ungerichtete Bindungskräfte vor (dadurch wird die Anordnung der Gitterbausteine durch das raumsparende „Packen von Kugeln“ verständlich).

10.3 Deutung metallischer Eigenschaften

plastische Verformbarkeit: Verschiebung der Gitterebenen gegeneinander führt nicht zu Abstoßungskräften. Bei Ionenkristallen dagegen kommt es zum Bruch (Abstoßung von übereinander liegenden gleich geladenen Ionen).

elektrische Leitfähigkeit: Elektronengas, leicht bewegliche Elektronen (Störung der freien Beweglichkeit der Elektronen mit zunehmender Temperatur (wachsende Störung durch zunehmende Schwingungen der Atomrümpfe)).

10.4 Kristallstrukturen der Metalle

Etwa 80% der metallischen Elemente kristallisieren in den drei folgenden Strukturen: - hexagonal dichteste Kugelpackung - kubisch-dichteste Kugelpackung (kub. flächenzentriert) - kubisch-raumzentrierte Struktur

Modell für den Aufbau der Metallgitter: Packung starrer Kugeln.

Raumfüllung der Metallgitter: - hexagonal dichteste Kugelpackung 74% - kubisch-dichteste Kugelpackung (kub. flächenzentriert) 74% - kubisch-raumzentrierte Struktur 68 %

Kubisch flächenzentriert: Wichtige Gebrauchsmetalle: γ -Fe, Al, Pb, Ni, Cu) und die Edelmetalle (Ag, Au, Pt, Pd)

Kubisch-raumzentriert: Alkalimetalle, Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).

Viele Metalle sind polymorph und können deshalb in verschiedenen Strukturen kristallisieren.

11 Alkalimetalle

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Der Übergang $M - e^- M^+$ wird begünstigt durch niedrige Ionisierungspotentiale (erklärt große Reaktivität insbesondere gegenüber Nichtmetallen, z.B. leichte Bindung von Halogeniden, Oxiden, Hydroxiden, etc.)

Niedrige Ionisierungspotentiale bedingen geringe Elektronennegativitätswerte (Alkalimetalle sind stark elektropositive Metalle).

Die Tendenz zur Bindung kovalenter Bindungen ist gering (Ausnahmen im Falle von *Li*).

Wegen ihrer großen Reaktivität bilden die Alkalimetalle keine elementaren Vorkommen; wichtige Verbindungen sind Halogenide und Silicate.

11.0.1 Schmelzflusselektrolyse

z.B. zur Herstellung von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Aluminium.

Beispiel: *Na*-Herstellung durch Elektrolyse von geschmolzenem NaCl.

NaCl: Schmelzpunkt: 801 °C.

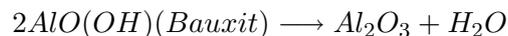
durch Zusatz von *CaCl*₂ erfolgt Schmelzpunktdepression auf ca. 600 °C.

Fe-Kathode C-Anode (Graphit)

Kathodenreaktion: $2Na + 2e^- \rightarrow 2Na$ Anodenreaktion: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ Gesamtreaktion: $2Na + 2Cl^- \rightarrow 2Na + Cl_2$

Technische Aluminium-Herstellung

Beispiel: Al-Herstellung durch Elektrolyse von geschmolzenem *Al*₂*O*₃.



*Al*₂*O*₃: Schmelzpunkt 2050 °C.

durch Zusatz von *Na*₃[*AlF*₆] (Kryolit): Schmelzpunktdepression auf ca. 950°C.

genauer: Lösung von *Al*₂*O*₃ in *Na*₃[*AlF*₆]

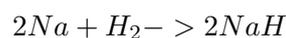
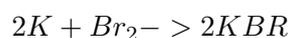
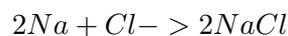
ca. 15-20% *Al*₂*O*₃, 80-85% *Na*₃[*AlF*₆]

1 Tonne Al-Herstellung als Metall: 16 000 kWh

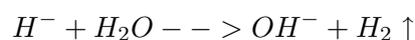
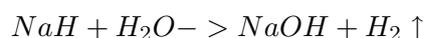
Reaktion von Na mit *H*₂*O*



NaOH, Natriumhydroxid: Na^+OH^-



Reaktion von NaH mit *H*₂*O*



Flammenfärbung

Natrium: gelb Lithium: rot (Karminrot) Kalium durch Kobalt-Glas anschauen (sonst: Gelbfärbung)
Rubidium: blau / violett Cäsium: blau / violett

11.1 Verbindungen des Wasserstoffs (Systematik)

Wasserstoff bildet - abgesehen von den Edelgasen - mit jedem Elementen mindestens eine Elementwasserstoff-Verbindung des Typ ElH_n .

Aufteilung der Wasserstoff-Verbindungen nach der vorherrschenden Bildungsart in drei Gruppen

kovalenter Typ salzartiger Typ metallartiger Typ

11.1.1 Kovalent aufgebaute Elementwasserstoffverbindungen

Elemente

Beryllium Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe Elemente der 1. und 2. Nebengruppe

Physikalische Eigenschaften Wasserstoff-Verbindungen der Nichtmetalle und Halbmetalle sind zumeist flüchtig (bei Normalbedingungen meist Gase oder Flüssigkeiten).

Bindungspolarität Weitgehend unpolare kovalente Bindung: CH_4 , PH_3 , AsH_3

Stark polare Bindung: HCl , HF

ElH_4 : tetraedrisch ElH_3 : pyramidal ElH_2 : gewinkelt ElH : linear

paraphElektronenmangel-Verbindungen

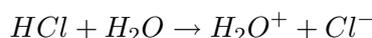
z.B. Boran $BH_3 \rightarrow 2BH_3$ (Diboran)

2-Elektronen-2-Zentren-Bindung (zwischen B und H) 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung (zwischen B und B und H)

Polarität kovalenter Bindungen Zwei Typen der Polarisierung

positive Partialladung am Wasserstoff (z.B. HCl): protischer Wasserstoff negative Partialladung am Wasserstoff (z.B. SiH_2): hydritischer Wasserstoff

Protischer Wasserstoff ist zur Säurefunktion befähigt und wird als Oxidationsmittel.



Hydritischer Wasserstoff hat eine basische Funktion und wirkt reduzierend.



11.1.2 Salzartig aufgebaute Elementwasserstoff-Verbindungen

Alkaimetalle: ElH Erdalkalimetalle (außer Be): ElH_2 außerdem, EuH_2 und YH_2

Salzartige Hydride kristallisieren in Ionengittern mit dem Hydrition H^+ als Anion

El^+H^- ; $El^{++}(H^-)_2$

H^+ besitzt die Elektronenkonfiguration des Heliums. (Ionenradius ca. 140-150 pm), vergleichbar mit dem Ionenradius von Cl^- und F^-).

LiH , NaH , KH , RbH und CsH kristallisieren z.B. in der Natriumchlorid-Struktur ($NaCl$ -Gitter).

Hydridionen reagieren als Basen und Reduktionsmittel. Beispiel für basisches Verhalten:



(gleichzeitig Redoxprozesse, Komproportionierung)

11.1.3 Metallartig aufgebaute Elementwasserstoff-Verbindungen

- Übergangsmetalle (nur wenige Ausnahmen) - meist nicht stöchiometrisch zusammengesetzt
z.B. $TiH_{1,0-2,0}$ (Stabilitätsbereiche); auch 1,367 möglich
Feststoffe mit metallischem Aussehen, metallische Leiter oder Halbleiter
Erklärung für das nicht-stöchiometrische Verhalten: Metallstruktur, Wasserstoff atomar gelöst!
Wasserstoff-Einlagerungsverbindungen (kleine H-Atome besetzen Tetraeder- oder Oktaederlücken in den Metallgittern)
Nicht in jeder Lücke muss ein Wasserstoff-Atom sein. Daher: "krummes,, Verhältnis Metall:Wasserstoff-Atome

11.2 Eigenschaften kovalent aufgebauter Moleküle

Abweichend von ionisch aufgebauten sind kovalent aufgebaute Verbindungen unter Normalbedingungen Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe mit vergleichsweise niedrigem Schmelzpunkt und geringer Härte. (d.h. geringe zwischenmolekulare Kräfte)

Kovalent aufgebaute Verbindungen sind nicht elektrisch leitend (im Gegensatz zu ionischen).

Leichtflüchtige, kovalent aufgebaute Stoffe bilden Molekülkristalle (Moleküle besetzen definierte Gitterplätze), z.B. Zucker.

Schwerflüchtige, kovalent aufgebaute Stoffe bilden Atomkristalle (Atome besetzen definierte Gitterplätze); Metallgitter: "Ionenkristalle,,.

- z.B. Atomgitter von C (Diamant), SiC (Carborund) - dreidimensionale Verknüpfung der Atome - große Härte, hoher Schmelzpunkt, z.T. Halbleitereigenschaften - Zweidimensionale kovalente Vernetzung führt zu Schichtgittern, z.B. Graphit (Kohlenstoff-Modifikation)

Vergleich Dimant / Graphit - Diamant: dichter, härter Diamant nicht elektrisch leitfähig; Graphit leitfähig

12 Das Mol

1 Mol einer Substanz ist die Stoffmenge eines Systems, die aus ebensoviel (Z_0) kleinsten Teilchen besteht, wie Kohlenstoffatome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C enthalten sind.

$$Z_0 = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Avogadro-Zahl)}$$

Symbol für Mol: mol

12.1 Molarität

Molarität: Anzahl der Mole eines gelösten Stoffes in 1 l Lösung (in mol/l). Eine n-molare Lösung enthält n mol gelöste Substanz je Liter Lösung. Die Molarität ist temperaturabhängig.

12.2 Molalität

Molalität: Anzahl der Mole eines gelösten Stoffes in 1 kg Lösungsmittel (in mol / kg). Eine n-molare Lösung enthält n mol gelöste Substanz je kg Lösungsmittel. Die Molalität ist nicht temperaturabhängig.

12.3 Molare Gasvolumen V_0

Avogadro: In gleichen Volumina idealer Gase sind bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Moleküle und damit auch gleich viele Mole enthalten. Molare Gasvolumen V_0 (früher Molvolumen): 22,4 l/mol (bei 0°C, 1013 hPa).

12.4 Molare Masse M

Molare Masse: Die auf die Stoffmenge 1 mol bezogene Atom- bzw. Molekülmasse (in g/mol).

$$M = \frac{m}{n}$$

M: molare Masse (in g/mol) des Stoffes m: Masse (in g) des Stoffes n: Menge (in mol) des Stoffes

Die molare Masse eines Stoffes entspricht numerisch der relativen Atom- bzw. Molekülmasse dieses Stoffes

12.5 Konzentration (Stoffmengenkonzentration)

Konzentration: Anzahl der Mole eines Stoffes je Liter (in mol / l). Symbol für die Konzentration eines Stoffes x: c_x oder [x].

12.6 Reaktionsgleichungen

Zur Beschreibung von chemischen Reaktionen werden chemische Gleichungen (Reaktionsgleichungen) benutzt, in denen chemische Formeln additiv miteinander verknüpft werden → qualitative und quantitative Aussagen.

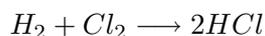
Regeln zum Aufstellen von Reaktionsgleichungen:

- Ausgangsstoffe (**Edukte**): linke Seite der Gleichung
- Endstoffe (**Produkte**): rechte Seite der Gleichung Verknüpfung der sich umsetzenden Reaktionsteilnehmer (**Reaktanden**) durch **stöchiometrische Koeffizienten**
- Art und Zahl der Atome müssen entsprechend dem Gesetz von Erhaltung der Masse auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich sein

- Bei nicht gasförmigen Reaktanden wird vielfach auf die Angabe der wahren Molekülgröße verzichtet; aus Gründen der Vereinfachung wird anstelle der **Molekülformel** die **Bruttoformel** angegeben.

Informationsgehalt von Reaktionsgleichungen

Beispiel:



qualitative Aussagen: Die Elemente Wasserstoff und Chlor reagieren zu der chemischen Verbindung Chlorwasserstoff. Moleküle des Wasserstoffs und Chlor bestehen jeweils aus zwei gleichen Atomen, Moleküle des Chlorwasserstoffs aus einem Wasserstoff- und einem Chlor-Atom.

quantitative Aussagen: Stoffmengenbeziehung:



Massenbeziehungen:



Volumenbeziehung:

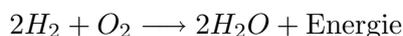


Chemische Reaktionen sind durch einen Stoffumsatz und einen Energieumsatz gekennzeichnet:

Stoffumsatz:

Eine chemische Reaktion ist ein Vorgang bei dem ursprünglich vorhandene chemische Bindungen gelöst und / oder neue chemische Bindungen geknüpft werden.

Energieumsatz:



exotherme Reaktion: Der Energiegehalt der Edukte (H_E) ist größer als der Energiegehalt der Produkte (H_P):

$$H_E > H_P$$

Endotherme Reaktion:

$$H_P > H_E$$

Die Energiedifferenz ΔH wird nach außen abgegeben (exotherm) bzw. von außen aufgenommen (endotherm).

Auftretende Energieformen: Thermische Energie, elektrische Energie, Lichtenergie

12.7 Reaktionsenthalpie ΔH

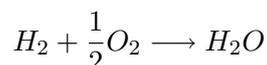
Reaktionsenthalpie ΔH : Reaktionswärme einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck

Die Angabe der Reaktionsenthalpie erfolgt in Kilojoule (kJ), frühere Angaben in Kilokalorien (kcal):

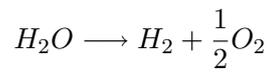
$$1\text{kcal} = 4,1868\text{kJ}$$

Definitionsgemäß wird der Energieumsatz stets von der Seite des Ausgangssystems her betrachtet. exotherme Reaktion: Energieverlust des Ausgangssystems: negatives Vorzeichen von ΔH . endotherme Reaktion: positives Vorzeichen von ΔH .

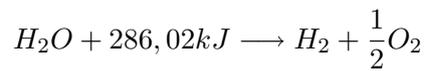
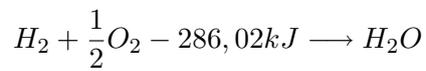
Beispiele:



$$\Delta H = -286,02\text{kJ/mol}$$



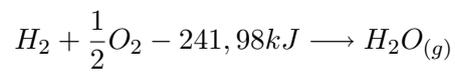
$\Delta H = +286,02 \text{ kJ/mol}$
oder (Schreibweise):



Die genannten Enthalpiewerte beziehen sich auf den Standardzustand (25° C, 1013 hPa).
D.h.: H_2 und O_2 sind gasförmig, H_2O ist flüssig.

Bezieht man die Enthalpiewerte auf gasförmiges Wasser, muss die zum Verdampfen des Wassers erforderliche Energie berücksichtigt werden.

Verdampfung von 1 mol H_2O bei 25° C und 1013 hPa: 44,04 kJ/mol.



13 Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung

Säuren: organische Säuren (z.B.: Zitronensäuren, Essigsäure, ...) anorganische Säuren (Mineralsäuren, z.B.: Salzsäure, Salpetersäure, ...)

Basen: „schmecken basisch“

Arrhenius (1883): Säuren sind Wasserstoff-Verbindungen, die in wässriger Lösung durch Dissoziation H^+ -Ionen bilden

z.B. $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ ($H^+ - - > H_3O^+$)

Basen sind Hydroxide, die in wässriger Lösung durch Dissoziation OH^- Ionen bilden.

z.B.: $NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

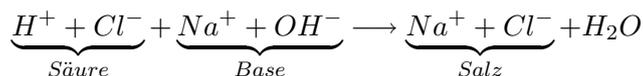
Saure Eigenschaften: H^+ -Ionen Basische Eigenschaften: OH^- -Ionen

Die Vereinigung äquimolarer Mengen einer wässrigen H^+ -Ionen-Lösung und einer OH^- -Ionen-Lösung führt zu einer neutralen wässrigen Lösung (Neutralisation).

Neutralisation



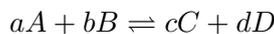
bzw. korrekt eigentlich:



Quantitative Erfassung von Neutralisationen: Titration

Organische Indikatoren: Universalindikator

13.1 Quantitative Beschreibung des chemischen Gleichgewichts (Massenwirkungsgesetz)



MWG:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c$$

Gleichgewichtskonstante

multiplikative Verknüpfung der Konzentrationen stöchiometrische Koeffizienten als Exponenten

K_c ist temperaturabhängig

$K_c = 1$: Im Gleichgewichtszustand liegen die Reaktionspartner in vergleichbar großen Konzentrationen vor.

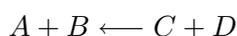
$K_c \gg 1$: Die Reaktion läuft nahezu vollständig zu den Endprodukten ab.

$K_c \ll 1$: Die Reaktion läuft praktisch gar nicht ab.

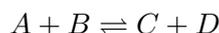
Verknüpfung des chemischen Gleichgewichtes mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion



(Hinreaktion)



(Rückreaktion)



Reaktionsgeschwindigkeit für die Hinreaktion: v_H , Reaktionsgeschwindigkeit für die Rückreaktion: v_R .

Hinreaktion:

$$V_H \propto [A]V_H \propto [B]$$

Annahme von Zusammenstößen von A und B.

$$\Rightarrow V_H = K_H \cdot [A][B]$$

K_H : Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion

$$V_H = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = K_H[A][B]$$

$$V_H = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} = K_R[C][D]$$

Im Gleichgewichtszustand gilt: $v_H = v_R$

$$K_R[C][D] = K_H[A][B]$$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_H}{K_R} = K_c$$

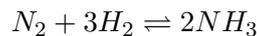
Beeinflussung des Gleichgewichts durch:

- Änderung der Temperatur
- Änderung der Konzentrationen
- Änderung des Druckes (bei Reaktionen mit Molzahl-Änderungen)

13.2 Prinzip von Le Chatalier

Übt man auf ein Gleichgewichtssystem durch eine Konzentrations-, Druck- oder Temperaturänderung einen Zwang aus, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, durch das dieser Zwang vermindert ist. (Prinzip des kleinsten Zwanges).

Beispiel: Ammoniak-Synthese nach Haber-Bosch



exotherm bezüglich der NH_3 -Bildung

MWG:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K_C$$

Aufgabe: Erarbeitung optimaler Bedingungen für die NH_3 -Synthese. (möglichst effizient)

a) Die Vergrößerung von $[N_2]$ und / oder $[H_2]$ verschiebt das Gleichgewicht in Richtung auf die NH_3 -Bildung.

b) Eine Temperaturerniedrigung führt bei dieser exothermen Reaktion zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung auf die NH_3 -Bildung.

c) Zwang im Sinne einer Druckerhöhung führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung die NH_3 -Bildung ($4mol \rightarrow 2mol$)

Forderungen: N_2 und H_2 -Überschuss niedrige Temp hoher Druck

13.3 Elektrolytische Dissoziation (Ionenbegriff)

Die Beteiligung elektrischer Ladungen am Aufbau der Materie ist experimentell auf vielfältige Weise nachweisbar.

- Erzeugung von Elektrizität durch gegenseitiges Reiben geeigneter Stoffe - chemische und physikalische Untersuchungen an wässriger Lösungen polarer Stoffe

exp. Befund: unterschiedliche Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen verschiedener Stoffe

Elektrolyte: Stoffe, die in wässriger Lösung den elektrischen Strom leiten
Nichtelektrolyte: Stoffe, die in wässriger Lösung den elektrischen Strom nicht leiten

Theorie der elektrischen Dissoziation (Arrhenius): Es werden Ionen von Salzen in Wasser gebildet.

Bildung von Ionen beim Auflösen in Wasser durch Reaktion mit dem Wasser (Beispiel: HCl)

Bei bestimmten kristallinen Stoffen (Ionenkristallen) liegen bereits im festen Zustand Ionen vor, die in gesetzmäßiger, geometrischer Weise angeordnet sind, beim Auflösen erfolgt Zerfall der geordneten dreidimensionalen Struktur in die einzelnen Ionen)

13.4 Solvation

Die durch elektrolytische Dissoziation gebildeten Ionen werden von Wasser-Molekülen solvatisiert (hydratisiert).

13.5 Heterogene Gleichgewichte

Systeme: fest-gasförmig; flüssig-gasförmig, fest-flüssig

fest-flüssiges System

Lösung eines Elektrolyten AB in Wasser



durch Zusatz von A^+ und / oder B^- : Bildung von AB (Gleichgewichtseinstellung)

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$$

[AB] ist solange variabel, bis die Sättigungskonzentration von AB erreicht ist: bei Überschreiten dieser Konzentration fällt AB aus (Niederschlag, Bildung eines Bodenkörpers).

-> d.h. bei Vorliegen eines Bodenkörpers ist [AB] eine Konstante.

->

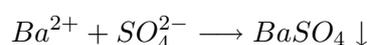
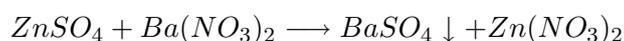
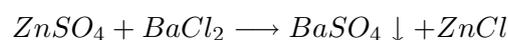
$$[A^+][B^-] = K[AB] = L_P$$

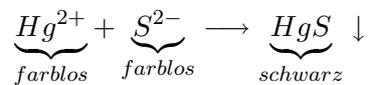
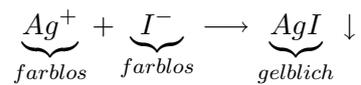
L_P : Löslichkeitsprodukt

13.6 Charakteristische Fällungsreaktionen

Charakteristische Fällungsreaktionen sind bedeutsam für die Analytische Chemie.

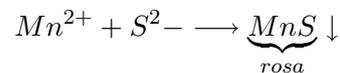
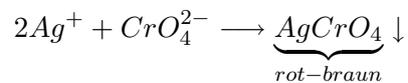
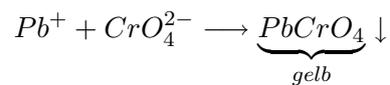
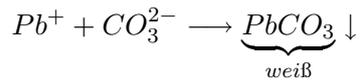
Qualitative Analyse (Löslichkeitsprodukt und charakteristische Farbe des Niederschlags)





Quantitative Analyse (Löslichkeitsprodukt) (\rightarrow Gravimetrie)

z.B.: quantitative Ba^{2+} -Bestimmung über das schwerlösliche $BaSO_4$.



und weitere.

13.7 Löslichkeitsprodukte (25°)

- Halogenide: Größenordnung $10^{-17} - 10^{-10}$ ($AgI - AgCl$), sehr klein \rightarrow schwer löslich!
- Carbonate: Größenordnung 10^{-9}
- Sulfate: $\approx 10^{-9}$
- Hydroxide: $Fe(OH)_2 : \approx 10^{-38}(!) - 10^{-11}$
- Sulfide: HgS z.B.: 10^{-54} (\approx nicht löslich!)

ACHTUNG:

$$AB : [L_p] = [[A^n+]][B^n-] = mol^2/l^2$$

$$AB_2 : [L_p] = mol^3/l^3$$

$$A_2B_3 : [L_p] = mol^5/l^5$$

Berechnung von Löslichkeiten aus den Löslichkeitsprodukten

Beispiel: Löslichkeit von $CaSO_4$ ($L_p = 2,4 \cdot 10^{-5} mol^2/l^2$)

Das bedeutet:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5} mol^2/l^2$$

beim Auflösen von $CaSO_4$ gilt:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}]^2 = 2,4 \cdot 10^{-5} mol^2/l^2$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-5} mol^2/l^2} = 4,9 \cdot 10^{-3} mol/l$$

$$1 mol CaSO_4 = (40,08 + 32,06 + 4 \cdot 16,00) g CaSO_4$$

$$1 mol CaSO_4 = 136,14 g CaSO_4$$

$$\text{Löslichkeit von } CaSO_4 = 136,14 \cdot 4,9 \cdot 10^{-3} g/l = 0,667 g/l$$

13.8 Säure-Base-Theorie (Brønsted)

Säuren sind Stoffe, die H^+ -Ionen abspalten können. Basen sind Stoffe, die H^- -Ionen aufnehmen können.

Besonderheit: Diese Definition ist von der Art des Lösungsmittels unabhängig.

Erläuterung am Beispiel des Wassers:

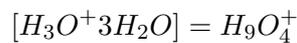
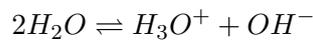
Chemisch reines Wasser zeigt eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (\rightarrow Existenz von Ionen).

13.9 Eigendissoziation des Wassers:

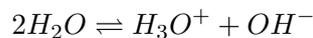
früher:



heute:



- H^+ : Proton
- H_3O^+ : Oxonium-Ion
- $H_9O_4^+$: Hydronium
- OH^- : Hydroxid-Ion



Beschreibung des Gleichgewichtes mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = K_C$$

$[H_2O]$ kann näherungsweise als Konstante behandelt werden ($\approx 55,55 \text{ mol/l}$).

$$\Rightarrow [H_3O^+][OH^-] = K_C [H_2O]^2 = K_W$$

13.10 Ionenprodukt des Wassers

$$K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

(bei 25° C)

Das Ionenprodukt des Wasser $[H_3O^+] \times [OH^-]$ ist konstant. $[H_3O^+]$ und $[OH^-]$ können jedoch in weiten Grenzen variieren.

- $H_3O^+ = OH^-$: reines Wasser, neutrale Lösungen
- $H_3O^+ > OH^-$: saure Lösungen
- $H_3O^+ < OH^-$: basische Lösungen

13.11 pH-Wert

$$\text{pH} := -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

analog:

$$\text{pOH} := -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

Definition: pH und pOH sind per definitionem dimensionslos.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] + \log_{10}[\text{OH}^-] = -14$$

$$\Rightarrow -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10}[\text{OH}^-] = 14$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$10^{-1} - 10^{-6}$: sauer ($\text{pH} = 1 - 6$) 10^{-7} : neutral ($\text{pH} = 7$) $10^{-7} - 10^{-14}$: alkalisch ($\text{pH} = 7 - 14$)

Charakterisierung wässriger Lösungen über den pH-Wert

neutrale Lösungen: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

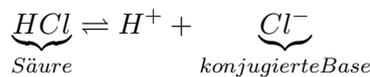
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7$$

saure Lösungen: $\text{pH} < 7$ basische Lösungen: $\text{pH} > 7$

Brønsted-Säuren: H^+ -Donatoren Brønsted-Basen: H^+ -Akzeptoren

Beispiel: Auflösen von HCl in Wasser



(Säure-Base-Paar 1)

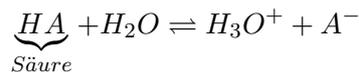


(Säure-Base-Paar 2)

(Kombination)

13.12 Charakterisierung der Säurestärke durch die Säurekonstante

13.12.1 Die Säure-Dissoziationskonstante



Säurereaktion mit Wasser

Es gibt allerdings Säuren, die ihre Protonen 'lieber' abgeben als andere (Essigsäure dissoziiert in Wasser schlechter als Salzsäure HCl)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K_C$$

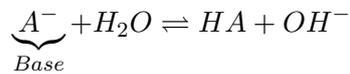
$[\text{H}_2\text{O}]$ ist in verdünnter wässriger Lösung annähernd konstant.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_S$$

$$K_S = [H_2O] \cdot K_C$$

$$pK_S = -\log_{10} K_S$$

analog:



Basenreaktion mit Wasser

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_B$$

$$pK_B = -\log_{10} K_B$$

K_S und K_B sind über das Ionenprodukt des Wasser miteinander verknüpft.

$$K_S \cdot K_B = \frac{[H_3O^+][A^-][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_W$$

$$pK_w + pK_b = pK_W = 14$$

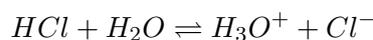
13.13 Indikatoren

- Phenolphthalein: neutral: farblos, sauer: keine Veränderung, basisch: violett
- Kongorot: neutral: rosé, sauer: blau; basisch: keine Veränderung
- Bromphenolblau; neutral: blau; sauer: gelb; basisch: keine Veränderung

13.14 pH-Wert-Berechnungen

13.14.1 starke Säuren

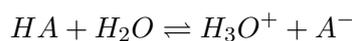
Beispiel: pH-Wert einer 0,01 molaren Salzsäure \rightarrow vollständige Dissoziation



$$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$pH = -\log_{10} 10^{-2} = 2$$

13.15 schwache Säuren



$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_S$$

partielle Säuredissoziation führt zur Bildung äquivalenter mengen an H_3O^+ und A^-

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

$$[H_3O^+]^2 = K_S[HA]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_S[HA]}$$

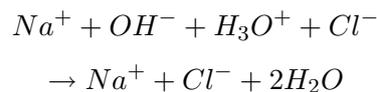
$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] = \frac{1}{2}(pK_s - \log_{10}[HA])$$

Beispiel: pH-Wert einer 0,01-molaren Essigsäure?

$$pK_s = 4,7$$

$$pH = \frac{1}{2}(4,7 + \underbrace{2}_{\text{da [HA] größtenteils nicht dissoziiert}}) = 3,35$$

13.16 Neutralisationsreaktion

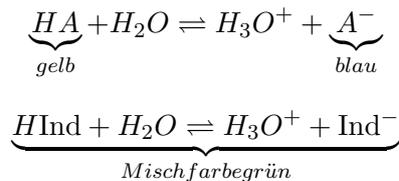


Quantitative Bestimmung von H_3O^+ und OH^- durch Titration

13.17 Indikatoren

Indikatoren sind schwache organische Säuren (Analoges gilt für Basen), bei denen HA eine andere Farbe besitzt als die korrespondierende Base A^- .

z.B. Bromthymolblau:

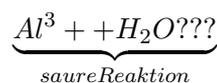
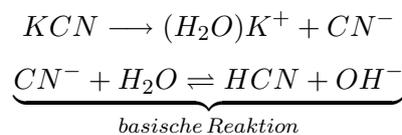


Säure Base Thymolblau rot gelb Methylrot rot gelb Lackmus rot blau
u.a.

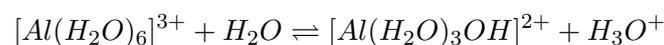
13.18 pH-Werte von Salzlösungen



vollständige Dissoziation, neutrale Reaktion



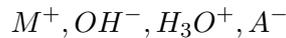
Grund: Kationensäuren –j Hexaaquaaluminium-Ion



13.19 Hydrolysereaktion

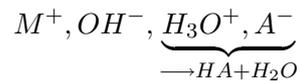
Die wässrige Lösung eines Salzes MA besteht aus den Teilchen $M^+, A^-, H_2O, H_3O^+, OH^-$.

a) Salz einer starken Säure und starken Base



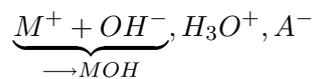
neutral

b) Salz einer schwachen Säure und starken Base



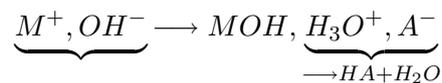
Überschuss von OH^- -Ionen \rightarrow basisch

c) Salz einer starken Säure und schwachen Base



sauer

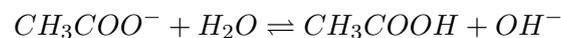
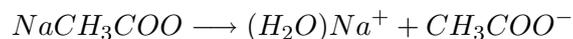
b) Salz einer schwachen Säure und schwachen Base



neutral

Rechenbeispiel für eine Hydrolysereaktion

Wie groß ist der pH-Wert einer 0,1 molaren Natriumacetat-Lösung?



$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \lg[A^-])$$

$$pK_{B,CH_3COO^-} = 9,25$$

$$[A^-] = [CH_3COO^-] \approx [NaCH_3COO] \approx 0,1 \text{ mol/l}$$

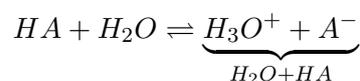
$$\rightarrow pOH = \frac{1}{2}(9,25 + 1) = 5,1$$

$$pH = 14 - pOH = 8,9$$

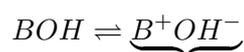
(basisch)

13.20 Abstumpfen von Säuren und Basen

Zusatz von Ionen A^- zu einer Säure HA führt zur Abnahme der sauren Wirkung:



Zusatz von Ionen M^+ zu einer Base MOH führt zur Abnahme der basischen Wirkung



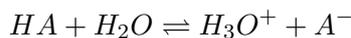
13.21 Pufferlösungen

Pufferlösungen (Puffersysteme) sind Lösungen, die fähig sind, auch bei Zugabe erheblicher Mengen Säure oder Base ihren pH-Wert (praktisch) beizubehalten. Sie bestehen aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz dieser schwachen Säure (Base).

Beispiel:

CH_3COOH/CH_3COONa -Puffer

Allgemein:



$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_S \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_s + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Äquimolare Mengen $[HA]$ und $[A^-]$: $pH \approx pK_S$

Größere Änderungen im Molverhältnis $[A^-]/[HA]$ haben nur geringe Änderungen im pH-Wert zur Folge.

Beispiel:

Wie verändert sich der pH-Wert, wenn 1 Liter eines Puffers, der 1 mol CH_3COOH und 1 mol $NaCH_3COO$ enthält, mit 0,1 mol HCl versetzt wird (Annahme: $V = \text{const.}$)?

$$pH = pK_{S(CH_3COOH)} + \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,66$$

Enorme Pufferwirkung!

14 Erdalkalimetalle

Be, Mg, ...

- hohe Schmelzpunkte (650-770 °C, Be: knapp 1300°C) - Dichte: Be, Mg, Ca: kleine Dichten (1,5-1,8 g/cm³), Sr, Ba: sehr schwer...

2 Valenzelektronen

Höhere Ionisierungspotentiale als Alkalimetalle, aber dennoch Tendenz zur Abgabe von (2) Elektronen

-> geringe Elektronegativitätswerte (Erdalkalimetalle sind stark elektropositive Metalle)

Erdalkalimetalle sind sehr reaktiv, insb. gegenüber Nichtmetallen. Es werden ionische Verbindungen mit hoher Gitterenergie gebildet (leichte Bildung von Halogeniden, Oxiden, Hydroxiden etc.)

geringe Tendenz zur Ausbildung kovalenter Bindungen (Ausnahmen: Be, Mg)

Wegen der hohen Reaktivität: keine elementaren Vorkommen (nur: Halogenide, Carbonate, Sulfate und Silicate)

Calcium: fünfthäufigstes Element der Erdkruste, Mg: 8. häufigstes.

Vorkommen der Erdalkalimetalle: - Beryllium: Silicate (Beryll, Smaragd, Aquamarin: $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$)

-12

- Magnesium: Meerwasser (1,3 mg/l), Mineralquellen, Silicate, Magnesit, Dolomit, Bittersalz

- Calcium: Meerwasser (0,4 g/l), Flusswasser, Silicate (z.B.: Feldspat), Calcit, Dolomit, Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Anhydrit, Fluorit, Phosphorit, Apatit, Biosphäre - Strontium: Cölestin, Strontianit - Barium: Baryt, Witherit - Radium: Zerfallsprodukt von U-238; Bestandteil der Pechblende (UO_2 , ca. 340 mg Ra pro 1000 kg U)

Biologische Aspekte: Be^{2+} : - nicht essentiell, toxisch, cancerogen, mutagen - hohe Neutroneneinfangfähigkeit (Moderator für AKWs) - Beryllium - in welcher Verbindung auch immer: tödlich giftig.

Mg^{2+} : - essentiell für Lebewesen - Bestandteil von Knochen und Zähnen; Chlorophyll in Pflanzen

Ca^{2+} : - essentiell für Lebewesen - wichtiger Bestandteil von Knochen und Zähnen; Mensch: ca. 15g/kg Körpergewicht

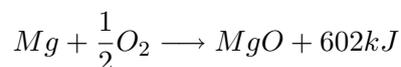
Sr^{2+} : - nicht essentiell, vermutlich nicht toxisch; verhält sich ähnlich wie Ca^{2+} im Organismus -> Einbau in Knochen (Problem bei Einbau von Sr-90, da radioaktiv)

Ba^{2+} : - nicht essentiell, toxisch

Ra^{2+} : - nicht essentiell, toxisch (Strahlungsrisiko)

Ca: ziegelrot Sr: rot Ba: grün

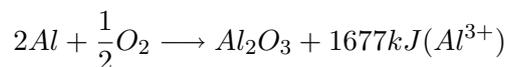
14.1 Erdalkalimetalle als starke Reduktionsmittel



(bei Raumtemperatur Passivierung durch dünne MgO-Schicht, d.h.: keine weitere Reaktion mehr, nachdem das Magnesium von einer MgO-Schicht umgeben wurde)



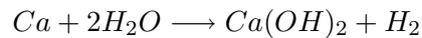
Vergleich:



Chemisches Blitzlicht (Blitzlichtpulver): Mischung aus $KClO_3$, Mg und Al :



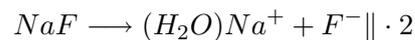
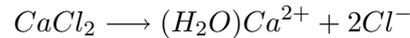
Kaliumchlorat $KClO_3 : K^+ClO_3^-$
 Reaktion von Ca mit H_2O :



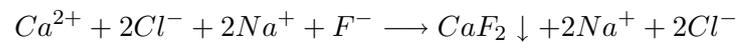
Calciumhydroxit: $Ca(OH)_2(Ca^{2+}, OH^-)$

14.2 Schwerlösliche Calciumsalze

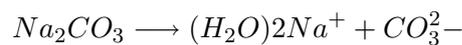
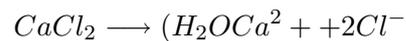
- Calciumfluorid CaF_2



- ganze Gleichung



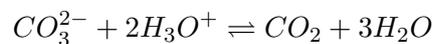
- Calciumcarbonat ($CaCO_3$)



- Calciumsulfat ($CaSO_4$)



14.3 Auflösen von Kalkablagerungen mit Essigsäure



14.4 Reaktionen von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) (geochemische Aspekte)

- Kalkstein: $CaCO_3$
- Carbonat: CO_3^{2-}
- Hydrogencarbonat HCO_3^-

14.4.1 Verwitterung von Kalkstein - Entstehung von Tropfsteinhöhlen



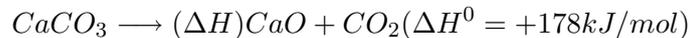
Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$ ist gut wasserlöslich!

14.5 Calcium-Verbindungen in der Bautechnik

$CaCO_3$ (Kalkstein, Marmor) als Baumaterial (Weltförderung /Jahr von Kalkstein und Dolomit ca. 2 Milliarden Tonnen)

$Ca(OH)_2$ (gelöschter Kalk) zur Herstellung von Mörtel

14.5.1 Kalkbrennen



(endotherm)

CaO (Calciumoxid): gebrannter Kalk (bei einer Temperatur von ca. 1000-1200°C), ca. 10^8 Tonnen / Jahr Produktion

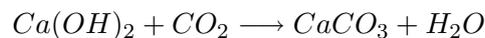
14.5.2 Kalklöschen



$Ca(OH)_2$: gelöschter Kalk (Calciumhydroxid); Phenolphthalein-Indikator (Rotfärbung) zeigt OH^- -Ionen an!

14.5.3 Luftmörtel

Brei aus gelöschtem Kalk und Sand (SiO_2); Erhärtung von Luftmörtel durch Reaktion mit dem CO_2 der Luft ($\rightarrow CaCO_3$).



(Härten von Mörtel)

- Kalkwasser: wässrige Lösung von $Ca(OH)_2$: 1,26 g in 1 l Wasser
- Kalkmilch: wässrige Suspension von $Ca(OH)_2$
- Kalkmörtel: Sand + gelöschter Kalk



(gebrannter Gips, Stuckgips)

Kristallisatino von $CaSO_4$ aus Wasser führt zu Gips oder Anhydrit (ohne Wasser in der Kristallstruktur).

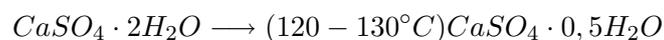


(Gips)



(Anhydrit)

Gebrannter Gips:



Mit H_2O erfolgt rasche Erhärtung zu einer aus Gipskristallen bestehenden Masse Stuckgips



14.6 Lösungswärme

Lösen von wasserfreiem $CaCl_2$ in Wasser Lösungsenthalpie: - 83 kJ/mol exotherme Bildung des gelösten Hexahydrats Verwendung von $CaCl_2$ als Trocknungsmittel

Lösen von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser Lösungsenthalpie: + 14 kJ/mol endothermer Übergang des kristallisierten in den gelösten Zustand Verwendung von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ als Kältemittel (bis $-55^\circ C$)

14.7 Hydratation

Spezialfall der Solvatation

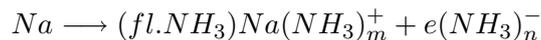
Hydratation ist die Anlagerung von H_2O -Molekülen an Kationen und Anionen durch **Dipol-Ionen-Wechselwirkungen**.

Hydratationsenthalpie einiger Ionen: H^+ : sehr hohe Hydratationsenthalpie: -1168 kJ/mol in der ersten Gruppe: Hydrationsenthalpie nimmt mit der Periode ab.

Mehrfach geladene Ionen: höherem Hydrationsenthalpie (z.B.: Mg^{2+} : -1922)

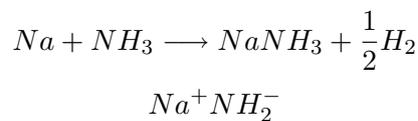
14.8 Solvatisierte Elektronen

Das Auflösen von Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak (NH_3) führt zur Bildung entsprechender Metallkationen und **solvatisierter Elektronen**.



$e(NH_3)_n^-$: verantwortlich für blaue Farbe und elektrische Leitfähigkeit

Mit der Zeit erfolgt Zersetzung unter Amidbildung und H_2 -Entwicklung:



NH_2^- : Amid-Ion

14.9 Zwischenmolekulare Kräfte

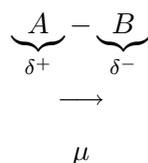
Kovalent aufgebaute, leichtflüchtige Molekülverbindungen:

gasförmig (Gasphase) \longrightarrow (Temperaturabnahme) flüssig (flüssige Phase) \longrightarrow (temp.abn.) fest (Kristalline Phase, Molekülgitter)

- Existenz der flüssigen und kristallinen Phase bei kovalent aufgebauten Verbindungen deutet auf zwischenmolekulare Kräfte hin. - Dipol-Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte)

14.10 Dipole

Es gibt: permanente Dipole, induzierte Dipole, fluktuierende Dipole
permanente Dipole



$$\mu = lq$$

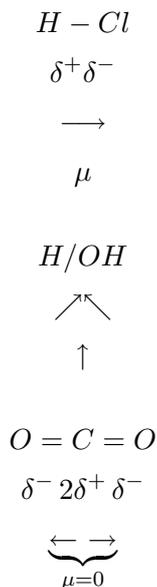
l: Abstand q: Ladung

μ ist eine gerichtete, vektorielle Größe

μ wird in Debye (D) angegeben

$$1D = 3,3356 \cdot 10^{-30} Cm$$

Beispiel für permanente Dipole:



In drei- oder mehratomigen Molekülen ist das Gesamtdipolmoment gleich der Vektorsumme der einzelnen Dipolmomente (Anziehung)

induzierte Dipole Permanente Dipole induzieren in benachbarten Teilchen Dipolmomente (Anziehung)

fluktuierende Dipole: In allen Atomen und Molekülen existieren durch statistische Schwankungen der Ladungsdichte fluktuierende Dipole, die in benachbarten Teilchen wiederum Dipolmomente induzieren (Anziehung).

van-der-Waals-Kräfte: sehr kurze Reichweite, schwache Bindungsenergie ($< 20 KJ/mol$)

14.11 Wasserstoffbrückenbindungen

Die **Wasserstoffbrückenbindung** wird immer häufiger als Wasserstoffbindung bezeichnet (hydrogen bonding).

Eine Wasserstoffbrückenbindung liegt vor, wenn ein H-Atom an zwei oder mehrere andere stark elektronegative Atome gebunden ist.

- symmetrische H-Brücke: $A-H-A$; sehr selten. Beispiel: K^+ , HF_2^- , lineare $F \cdots H \cdots F^-$, lineare $F-H-F$ -Brücke im HF_2^- -Ion in dem kristallinen Salz KHF_2
- unsymmetrische H-Brücke: $A-H \cdots A$ oder auch $A-H \cdots B$. Beispiel: HF; im gasförmigen Zustand bei $20^\circ C$ hexamere mit H-F-Brücken; erst bei höheren Temperaturen: monomere

A und B sind elektronegative Atome

Bestes Beispiel: Wasser $H\delta^+$ „bindet“ an $O2\delta^-$

14.12 Kriterien für die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen

- Bindungsabstand: H-Brückenbindung verkürzt Abstände zwischen Atomen
- Bindungsenergie: H-Brückenbindung führt zu Stabilisierung des Systems; Bindungsenergie ist deutlich größer als die der van-der-Waals-Wechselwirkungen
- Beeinflussung physikalischer Parameter: Schmelzpunkt, Siedepunkt etc.
- Sehr starker Einfluss auf Strukturbildung: Erhöhung des Ordnungsgrads von Strukturen; nachgewiesen für Gasphasen, Flüssigkeiten und Festkörper); Ausbildung typischer Ketten- und Schichtstrukturen

14.13 Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen

HF: größere Elektronegativität: größere Wasserstoffbrückenbindungsstärke



15 Chemie der sechsten Hauptgruppe

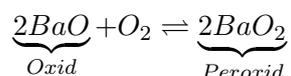
Chalkogene (Erzbildner)

Relative Häufigkeiten: Sauerstoff: häufigstes Element der Erde: 50% $S : 4,8 \cdot 10^{-2}$; Se, Te seltener; Po: kurzlebig / radioaktiv

15.1 Sauerstoff

Vorkommen - elementar in der Luft als O_2 - gebunden in der Hydrosphäre, Lithosphäre (Silicate, Carbonate, Oxide etc.) und Biosphäre (hauptsächlich als H_2O) - Gewichtsmenge des Sauerstoffs in der Erdkruste kommt der Gewichtsmenge sämtlicher übriger Elemente gleich - Isotopenverteilung: O-16: 99,762%, O-17: 0,038%, O-18: 0,200%

Herstellung - technische Verfahren (fraktionierende Destillation; Linde-Verfahren) - Nebenprodukt bei der Elektrolyse - historisch interessant:



(500° für die Hin-, 700° für die Rückreaktion)

15.1.1 Zusammensetzung der Luft

- 78,09% N_2
- 20,05% O_2
- 0,93% Ar
- 0,03% CO_2
- ... und Spuren anderer Elemente

15.1.2 Luftverflüssigung

Ausnutzung des Joule-Thomson-Effekts: Expansion eines komprimierten realen Gases führt zur Abkühlung.

bei der Expansion muss Arbeit geleistet werden (Überwindung der van-der-Waals-Kräfte, dadurch Verringerung der kinetischen Energie \rightarrow Temperaturabnahme)

bei einem Ausgangsdruck von 200 bar Temperaturabnahme um 1/4 Grad pro bar (d.h. bei Expansion auf Normaldruck Temperaturabnahme um ca. 50 Grad)

Die mehrfache Komprimierung / Expansion in Verbindung mit dem Gegenstromprinzip (**Linde-Verfahren**) führt zur Luftverflüssigung.

Wegen der unterschiedlichen Siedepunkte des verflüssigten Gase im Luftgemisch kann der Sauerstoff durch Destillation isoliert werden.

Kompliziert bei folgenden Gasen:

- N_2 : -196 °C ($\rho = 0,81g/cm^3$), frische flüssige Luft schwimmt auf Wasser
- O_2 : -183 °C ($\rho = 1,12g/cm^3$), Wasser schwimmt auf gestandener Luft
- Ar : -183

Da die Siedepunkte sehr nahe liegen!

Kapazität: 200.000 m^3/h Luft

Gewinnung der reinen Komponenten durch fraktionierende Destillation

O_2 -Produktion in Deutschland: 10^7 t / Jahr.

flüssiger N_2 : durchsichtig flüssiger O_2 : hellblau

Wichtig für Destillation: Siedediagramme

Die Zusammensetzung O_2/N_2 beim Siedepunkt ist eine andere (ein anderes Verhältnis) als beim Übergang gasförmig \rightarrow flüssig

kalte Flüssigkeit (flüssiger N_2) auf heiße Platte (Oberfläche): Leidenfrost'sches Phänomen (dünne Dampfhaut schützt kleine Kügelchen vor Verdampfung)

15.1.3 Dewar-Gefäß

zur Aufbewahrung von flüssigem Stickstoff

Vermeidung eines zu raschen Verdampfens - Reduzierung der Wärmeleitung (Vakuum, evakuierter Glaskolben) - Reduzierung der Wärmestrahlung (Silberspiegel)

15.1.4 Eigenschaften des Sauerstoffs

Normalbedingungen: farb-, geruch- und geschmackloses Gas; Siedpkt.: -183°C , Schmelzpunkt: -219°C , $\rho = 0,00143\text{g}/\text{cm}^3$.

hohe Dissoziationsenergie \rightarrow Doppelbindung!

Paramagnetismus \rightarrow ungepaarte Elektronen

15.2 Vergleich der Valence Bond-Theorie mit der molecular orbital-Theorie

Zwei versch. Näherungsverfahren.

VB-Theorie:

- geht von einzelnen Atomen aus
- berücksichtigt die Wechselwirkung der Atome bei ihrer Annäherung
- Bindung durch Überlappung bestimmter AOs
- **Eigenständigkeit der Atomorbitale bleibt erhalten**

MO-Theorie:

- geht von einem gemeinsamen Elektronensystem der Atome eines Moleküls aus
- Elektronen halten sich nicht in AOs auf, die zu bestimmten Atomen gehören, sondern in MOs, die sich über das ganze Molekül erstrecken und sich im Feld mehrerer Atome befinden
- **Eigenständigkeit der Atomorbitale geht verloren**

15.3 Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen

LCAO-MO-Methode: Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals

Beispiel: H_2 -Molekül:



(bindend)



(antibindend)

- $p_z - AO + p_z - AO \longrightarrow \sigma_p - MO$ (bindend)
- $p_z - AO - p_z - AO \longrightarrow \sigma_p^* - MO$ (antibindend)

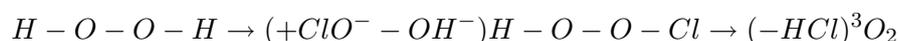
- $p_z - AO + s - AO \longrightarrow \sigma_{sp} - MO$ (bindend)
- $p_z - AO - s - AO \longrightarrow \sigma_{sp}^* - MO$ (antibindend)
- $p_x - AO + p_x - AO \longrightarrow \pi_x - MO$ (bindend)
- $p_x - AO - p_x - AO \longrightarrow \pi_x^* - MO$ (antibindend)
- $p_y - AO + p_y - AO \longrightarrow \pi_y - MO$ (bindend)
- $p_y - AO - p_y - AO \longrightarrow \pi_y^* - MO$ (antibindend)

Auffüllung von Elektronen nach: Energie-Regel, Pauli-Prinzip, Hund'sche Regel

15.4 Singulett-Sauerstoff

Triplet-Sauerstoff („normaler“ Sauerstoff): 3O_2

Triplet-Sauerstoff: 1O_2 sehr reaktive („aggressive“) O_2 -Form Entstehung durch photochemische Umwandlung (Sonnenlicht) von 3O_2 oder andere chemische Reaktionen, z.B.

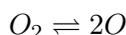


elektronisch angeregte, diamagnetische Form (genauer: 2 Formen) von O_2

Stabilisierung durch Lichtemission: $\lambda = 633,4nm$ und $703,2nm$ (rot)

3O_2 : Grundzustand $-j$ ($+92kJ/mol$) 1. angeregter Zustand ($10^{-4}s$)- j ($+63 kJ/mol$): 2. angeregter Zustand ($< 10^{-9}s$)

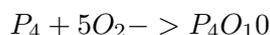
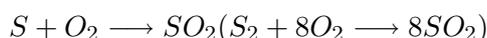
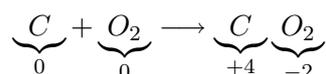
Chemische Eigenschaften von O_2 : Relativ stabil, dissoziiert erst bei ca. $3000^\circ C$.



Reaktionen von O_2 erfolgen meist bei hohen Temperaturen

Diese Reaktionen sind aber häufig exotherm, daher benötigt man häufig nur eine Energiezufuhr zum Start der Reaktion

Reaktionsbeispiele:



Verbrennung des Sauerstoffs zur Energiegewinnung. Exotherme Verbrennungen (Oxidationen) werden zur Energie-Erzeugung genutzt. (Kohle, Erdöl, Erdgas...)



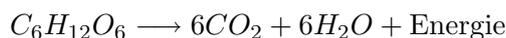
„stille Verbrennungen“ - Rosten / Anlaufen von Metallen - Vermodern von Holz / Verwesungserscheinungen

Reaktionsträgheit des Sauerstoffs unter Normalbedingungen ist eine wichtige Voraussetzung für biologische Systeme!

Beschleunigung von Verbrennungen - durch Vergrößerung der O_2 -Konzentration (reine O_2 -Atmosphäre, flüssiger O_2). - durch Vergrößerung des Verteilungsgrades des Reduktionsmittels (Kohlestaubexplosion, Mehlstaubexplosion)

Verbrennung des Sauerstoffs in biologischen Systemen:

Kohlenhydrate + Sauerstoff \rightleftharpoons Kohlendioxid + Wasser + Energie hin: Dissimilation (Verbrennung); rück: Assimilation (Photosynthese)



15.5 Ozon O_3

Ozon ist eine Sauerstoff-Modifikation.

phys. Eigenschaften: Siedepunkt: -110°C (violettblaue Flüssigkeit) Schmelzpunkt: -192°C (schwarzvioletter Feststoff) Normalbedingung: blaßblaues Gas

charakteristischer Geruch: bis zu einer Verdünnung von 2ppm in der Luft wahrnehmbar!
sehr toxisch

Molekülaufbau: gewinkelt, symmetrisch, diamagnetisch $\angle = 116,8^\circ$; $d(O - O) = 128 \text{pm}$ (zwischen Einfach- und Doppelbindungsabstand)

Mesomerie (delokalisierte π -Bindung, Formalladung)

15.5.1 Darstellung von Ozon



Die verschiedenen Bildungsweisen von O_3 unterscheiden sich durch die Art der O-Atom-Erzeugung.

a) Zufuhr von thermischer Energie Geringe O_3 -Ausbeute, denn die erhöhte Temperatur begünstigt gleichzeitig den endothermen Zerfall von O_3 . (**LeChatelier**: Prinzip des kleinsten Zwanges)

O_3 ist metastabil:



Konsequenz: Durchführung der O_2 -Spaltung bei niedriger Temperatur durch Zufuhr von elektrischer Energie oder Lichtenergie.

b) Zufuhr von elektrischer Energie Stille elektrische Entladungen (**Siemens-Ozonisator**) im O_2 -Strom, das den Ozonisator verlassende Gasgemisch (O_2/O_3) besteht zu maximal 15% aus O_3 .

Ozon ist thermodynamisch instabil (kinetisch metastabil).

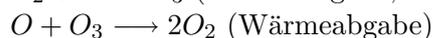
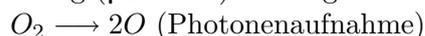
15.5.2 Ozongürtel

O_3 -Bildung erfolgt durch kurzwellige UV-Strahlung ($\lambda < 242 \text{nm}$, z.B. von der Sonne) von O_2 .

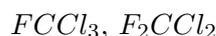
Ozon-Gehalt der Luft: ca. $10^{-6} - 10^{-5}$ Vol. % maximaler O_3 -Gehalt in der Straosphäre: 20 - 25 km Höhe

O_3 selbst absorbiert langwellige UV-Strahlung ($< 310 \text{nm}$).

Durch Wechselwirkung des Sonnenlichts mit dem Sauerstoff der Erdatmosphäre unter Erzeugung einer **kleinen Ozon-Gleichgewichtskonzentration** wird die energiereiche Sonnenstrahlung ($\lambda > 310 \text{nm}$) herausgefiltert und in Wärme umgewandelt.



Abbau von Ozon durch FCKWs

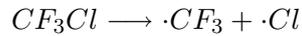


- thermisch stabil
- nahezu geruchs- und geschmackslos
- unbrennbar
- geringe Toxizität

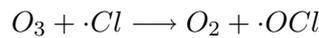
Daher gut geeignet für Aerosolpackungen (Sprays); Kühlflüssigkeiten, Schäummittel für Kunststoffe.

in der Troposphäre ebenfalls stabil

10 Jahre nach Freisetzung Verteilung in der Stratosphäre → photolytische Spaltung



Ozonabbau:



katalytisch (mehrere tausend Zyklen!)

15.6 Verbindungen des Sauerstoffs

Sauerstoff bildet mit allen Elementen - außer den Edelgasen He, Ne, Ar und Kr - Verbindungen.

15.6.1 Häufigste Oxidationszahl ist: -2

- kovalent aufgebaute Verbindungen wie H_2O - ionische aufgebaute Verbindungen (Oxide) wie z.B. Na_2O

15.6.2 Andere Oxidationszahlen

- Oxidationszahl -1: H_2O_2 und Peroxide
- Oxidationszahl -1/2: Hyperoxide, z.B. NaO_2
- Oxidationszahl +2: z.B.: F_2O
- Oxidationszahl +1: z.B.: F_2O_2
- Oxidationszahl +1/2: Dioxygen-Kation O_2^+

15.6.3 Physikalische Eigenschaften von H_2O

- Schmelzpunkt: 0 °C (definitionsgemäß!)
- Siedepunkt: 100 °C (definitionsgemäß!)
- Dichte von Eis bei 0 °C: ca. 0,9 g/cm³
- Dichte von flüssigem Wasser bei 0 °C: 1 g/cm³
- Größte Dichte bei 4 °C - wichtig für das (Über)Leben in Wasser im Winter
- Volumenausdehnung beim Gefrieren: ca. 9%

Normalerweise umgekehrt: Stoffe haben im festen Zustand höhere Dichte!!

Anomalie des Wassers!

Es gibt mehrere verschiedene Eismodifikationen

Versuch: Eisblock, außen rum Drahtschlinge, an der ein Gewicht hängt → Druck → höherer Schmelzpunkt des Eises → Gewicht liegt am Ende am Boden, Eisblock ist intakt (da die Schnitt,,wunde“ wieder zufriert).

15.7 Elektrolyse von Wasser

Kathode: H^+ -Ionen, Anode: O^{2-} -Ionen (Volumenverhältnis $V_{H_2} : V_{O_2} = 2 : 1$).

15.8 Wasserstoffperoxid

physikalische Eigenschaften und Struktur:

- farblose, sirupöse Flüssigkeit (viskos)
- Siedpkt: 150 °C
- Schmelzpkt.: -0,4 °C
- Lewis-Formel: $H-\overline{O}-\overline{O}-H$
- gewinkeltes Molekül
- Handelsform: 30%ige wässrige Lösung (Perhydrol)

chemische Eigenschaften

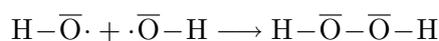
- thermodynamisch instabil und daher extrem gefährlich (Explosionsgefahr!)
- $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2O_2$, $\Delta H = -98kJ/mol$
- bei Raumtemperatur: katalytische (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Staub, Katalase) Zersetzung

Beispiele für Katalysatoren:

- Silberoxid + $2H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
- Traubenzucker + Hefe (Enzym = Biokatalysator) \rightarrow Alkohol + CO_2
- Auto-Kat: $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$

15.8.1 Herstellung von H_2O_2 :

Bildung von Wasserstoffperoxid bei der Knallgasreaktion (Kombination der OH-Radikalen):

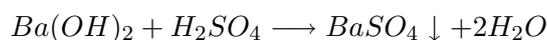
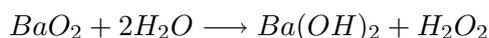
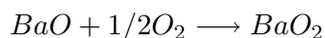


(zur H_2O_2 -Synthese normalerweise nicht geeignet wg. hoher Temperatur, H_2O_2 wird sofort wieder zersetzt)

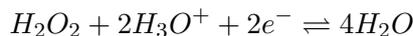
Peroxid-Nachweis mittel Titanylsulfat (Titanoxidsulfat $TiOSO_4 \cdot H_2O \rightarrow$ Gelbfärbung), hydratisierte Ionen des Typs $[Ti(O_2)OH]^+$.

Bestandteile: Ti^{4+} , O_2^{2-} , OH^-

veraltete Methode:



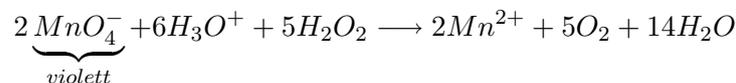
Katalase + $H_2O_2 \rightarrow$ Schaumbildung Stierblut (Katalase) + $H_2O_2 \rightarrow$ Schaumbildung

15.8.2 Oxidierende und reduzierende Eigenschaften von H_2O_2 

Oxidation:



Reduktion:

**15.9 Der Schwefel**

Vorkommen:

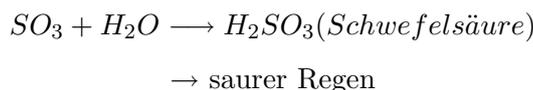
- S_2 (elementar): vulkanischen Ursprungs, sedimentären Ursprungs (Sulfat-reduzierende Mikroorganismen)
- H_2S : Erdgas, vulkanische Exhalationen
- Sulfide: Salze, von H_2S (Säure) abgeleitet. Z.B.: Pyrit: FeS_2 (S_2^{2-} als Disulfid-Anion, Analogon zum Peroxid), Kupferkies: $CuFeS_2$ (gelb), Bleiglanz: PbS , Zinkblende, Zinnober u.a.
- Organoschwefel-Verbindungen: Proteine, Erdöl

15.10 Selen und TellurVorkommen als Selenide (Se^{2-}) und Tellenide (Te^{2-}).**15.11 Schwefel-Gewinnung****15.11.1 Frasch-Verfahren**

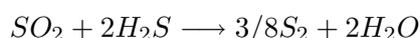
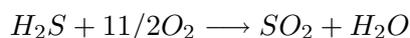
- Schmelzen des Schwefels durch überhitztes Wasser (155 °C, 25 bar, 1t Schwefel erfordert 10-15t überhitzten Wassers)
- Austreiben des flüssigen Schwefels durch heiße Pressluft
- Reinheitsgrad des Rohschwefels: 98-99,5%, weitere Reinigung durch Destillation

15.11.2 Claus-Prozess

Oxidation von H_2S H_2S fällt bei der Aufbereitung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) an. Verbrennung führt zu SO_2 (toxisch). SO_2 wird an Atmosphäre abgegeben und u.U. in SO_3 umgewandelt.



Daher Claus-Prozess zur Entschwefelung: (zweistufig)

**Summe:**

Der Claus-Prozeß gewinnt zunehmend an Bedeutung.

15.11.3 Reduktion von SO_2

- SO_2 ist Bestandteil vieler technischer Gase
- Reduktion von SO_2 mit Kohlenstoff (Koks)

**15.11.4 Allotrope Schwefelmodifikationen (Polymorphie des Schwefels)**

Schwefel kommt in mehreren festen, flüssigen und gasförmigen Zustandsformen vor. Die bei Raumtemperatur vorherrschende Modifikation ist der rhombische Schwefel (α -Schwefel: $\alpha - S_8$)

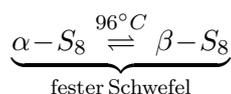
Definitionen:

- **Polymorphie:** Das Auftreten eines Stoffes, je nach den Zustandsbedingungen (Temp., Druck) in verschiedenen festen Zustandsformen (Modifikationen, polymorphe Modifikationen)
- **Allotropie:** Polymorphie von Elementen (im Gegensatz zu Verbindungen)
- **enantiotrope Modifikationen:** wechselseitig umwandelbare Modifikationen
- **monotrope Modifikationen:** nur einseitig umwandelbare Modifikationen („Einbahnstraße“)

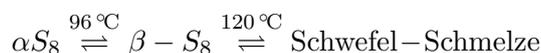
Der Schwefel ist ein Paradebeispiel für ein Element mit vielen Modifikationen!

15.11.5 $\alpha - S_8$ (rhombisch)

- gelb gefärbt (schwefelgelb)
- praktisch unlöslich in H_2O , leichtlöslich in CS_2
- bei 96 °C: Umwandlung in den monoklinen Schwefel $\beta - S_8$

**15.11.6 $\beta - S_8$ (monoklin)**

- gelb gefärbt
- gut löslich in CS_2
- Schmelzpunkt: 120 °C
- kristallisiert aus Schwefelschmelze nur dann bei gleicher Temperatur, wenn man die Schwefel-Schmelze sofort nach dem Aufschmelzen wieder abkühlt. Ansonsten Schmelzpunkts-Depression wegen Verunreinigungen in der Schwefel-Schmelze (Schwefel-„Bruchstücke“)
- Kristalle sind stiftförmig



Gitterbausteine von $\alpha - S_8$ und $\beta - S_8$: kronenartig aufgebaute S_8 Ringe. In der Schmelze sowie in Lösung (CS_2) liegen S_8 Ringe vor.

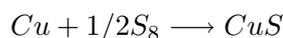
- λ -Schwefel: S_8 -Ringe
- π -Schwefel: niedermolekulare S_n Ringe ($6 \leq n \leq 26; n \neq 8$)
- μ -Schwefel: hochmolekulare (z.T. zu Ringen geschlossene) S_x -Ketten ($10^3 \leq x \leq 10^6$)

15.11.7 Zustandsformen des Schwefels als Funktion der Temperatur

- Das Tempern einer Schwefelschmelze für 12h bei 120 °C führt zu einem Erstarrungspunkt von 114,5 °C (Fremdmolekülgehalt: 5%)
- Weitere Temperatursteigerung führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zum hochmolekularen μ -Schwefel.
- Bei 159 °C erfolgt Anstieg der Viskosität der Schmelze um den Faktor 10^3 (Maximum: 187 °C)
- Bei 400 °C ist die dunkelrotbraune Schmelze wieder dünnflüssig
- Bei 445 °C erfolgt der Übergang in die Gasphase, Anteil der verschiedenen Schwefelverbindungen / der Schwefel-Schmelze ist temperaturabhängig
- > 1800 °C: Dissoziation in Schwefel-Atome

15.11.8 Chemische Eigenschaften und Verbindungen des Schwefels

Reaktivität Schwefel verbindet sich schon bei mäßig erhöhter Temperatur mit fast allen Elementen (Ausnahmen: Edelgase, N, Te, I, Au, Pt, Ir), z.B.:



Verbrennung von Cu im S-Dampf, Lichterscheinungen

Oxidationsstufen Schwefel kann Oxidationszahlen von -2 bis +6 annehmen.

Extrembeispiele:

- $H_2 \underset{-2}{S}$
- $\underset{+6}{S} F_6$

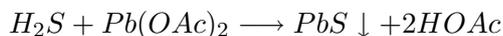
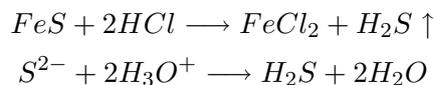
15.11.9 Physikalische Eigenschaften von H_2S

- farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas (wahrnehmbar bei sehr geringen Konzentration), sehr giftig!
- Siedepunkt: -61 °C
- Schmelzpunkt: 86 °C
- wässrige Lösung (Schwefelwasserstoffwasserlösung). Unter Normalbedingungen: 0,1 molar

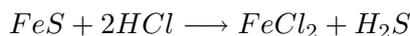
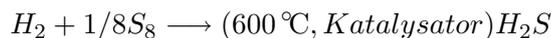


ionische Verbindungen

Im Gegensatz zu FeS_2 , welches aus einem Eisenkation Fe^{2+} und einem **Disulfidion** S_2^{2-} besteht!



15.12 Schwefelwasserstoff (Sulfan, H_2S)



Technisch fällt H_2S in riesigen Mengen bei der Erdölentschwefelung und Erdgas-Gewinnung an.

15.12.1 Salze von H_2S

Hydrosulfide: HS^- -Anion Sulfide: S^{2-} -Anion

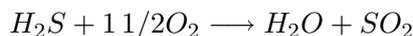
Sulfide stark elektropositiver Metalle sind ionisch aufgebaut (Na_2S , K_2S)

Sulfide der Übergangsmetalle sind überwiegend kovalent aufgebaut (z.B. Zinkblende ZnS (\rightarrow Kristalle), Wurtzit)

15.12.2 Chemische Eigenschaften von H_2S

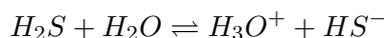
Bei hoher Temperatur erfolgt Zerfall in die Elemente

An der Luft erfolgt Verbrennung (blaue Flamme)

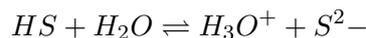


15.12.3 Wäßrige Lösungen von H_2S

H_2S hat den Charakter einer sehr schwachen zweibasigen Säure



$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,02 \cdot 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,310^{-13}$$



Gesamtdissoziation:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Löslichkeit der Metallsulfide ist sehr weit gestreut.

15.12.4 Einsatz von H_2S in der analytischen Chemie

Fällung schwerlöslicher Sulfide:

- aus saurer Lösung (Schwefelwasserstoff-Gruppe)
- aus basischer (ammoniakalischer) Lösung (Schwefelammon-Gruppe)

Die S^{2-} -Konzentration einer gesättigten H_2S -Lösung
Sulfid-Fällung heute mit Thioacetamid



→ Damit Beseitigung der geruchlichen und toxikologischen Probleme.

15.12.5 Oxide des Schwefels

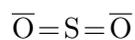
Es gibt eine gro\ss e Anzahl (z.T. instabile) Oxide des Schwefels

Stabilste und \o okonomisch wichtigste Oxide sind SO_2 (Schwefeldioxid) und SO_3 (Schwefeltrioxid)

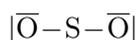
Schwefeldioxid SO_2 Physikalische Eigenschaften:

- farbloses, stechend riechendes Gas, Siedepunkt: $-10^\circ C$, Schmelzpunkt: $-76^\circ C$
- gewinkeltes Molek\o ul

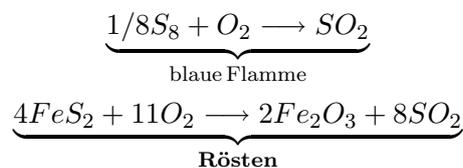
Elektronendefizit am Schwefelatom, keine d-Orbital-Beteiligung, wie fr\o uher vermutet.
Die Lewis-Formel des Schwefeldioxids ist nicht:



sondern:



Siehe dazu auch: Steudel: Chemie der Nichtmetalle

15.12.6 Herstellung von SO_2 

In der Hochatmosphäre: $SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow$ saurer Regen, daher heute (m\o oglichst) keine Freisetzung von SO_2 mehr.

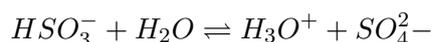
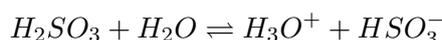
SO_2 l\o ost sich gut in Wasser



$K \ll 10^{-9}$, d.h.: das Gleichgewicht ist auf der linken Seite! Der gr\o o\ss te Teil von SO_2 ist physikalisch gel\o ost in Form der **schwefligen S\o aure**: H_2SO_3 .

H_2SO_3 kann nicht in Substanz isoliert werden

H_2SO_3 ist in w\o a\ss riger L\o osung praktisch vollst\o andig dissoziiert.



15.12.7 Salze der schweflige Säure

- Hydrogensulfite: HSO_3^-
- Sulfite: SO_3^{2-}

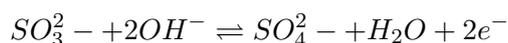
15.12.8 Schwefeldioxid

Reduzierende Eigenschaften von SO_2 :

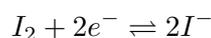
saure Lösung:



Alkalische Lösung:



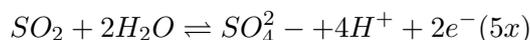
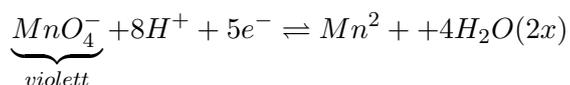
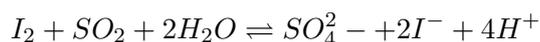
Die reduzierenden Eigenschaften von SO_2 sind im Alkalischen stärker als im Sauren!



Im Experiment mit $KI_3 \rightleftharpoons KI + I_2$ (da I_2 schlecht in Wasser löslich ist!)



Summe:

**15.12.9 Schwefeltrioxid**

Physikalische Eigenschaften: SO_3 existiert in Form von drei Modifikationen.

Eisartiges SO_3 ($\gamma - SO_3$)

- entsteht durch Abkühlung von gasförmigem SO_3 auf -80°C
- kristallines Produkt, Schmelzpunkt: 17°C , Siedepunkt: 44°C
- hauptsächlich aufgebaut aus gewellten Sechsringen der Formel S_3O_9

asbestartige SO_3 -Modifikation ($\alpha - SO_3, \beta - SO_3$)

- entstehen bei längerem Stehenlassen von $\gamma - SO_3$, unterhalb Raumtemperatur
- weiße, seidenglänzende, verfilzte Nadeln
- Schmelzpunkt: $\alpha - SO_2 : 62^\circ\text{C}$, $\beta - SO_2 : 30,5^\circ\text{C}$
- Festes Schwefeltrioxid des Handels: Gemisch aus $\alpha - SO_3$ und $\beta - SO_3$ (Schmelzpunkt: $32 - 40^\circ\text{C}$)
- Struktur: Gewinkelte Ketten $(SO_3)_x (x \approx 10^5)$

Erhitzen von $\alpha - SO_3$ und $\beta - SO_3$ (Depolymerisation)

Herstellung von Schwefeltrioxid

- Die Oxidation von SO_2 und SO_3 ist exotherm
- bei höherer Temperatur erfolgt endothermer Zerfall von SO_3 (mit zunehmender Temperatur Verschiebung des Gleichgewichtes nach links)
- weitgehend vollständiger Umsatz ($\hat{=}$ gute Gleichgewichtslage) bis 400–600 °C, aber sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit
- Einsatz von Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion bei 400–600 °C.

Kontakt-Verfahren:

Katalysator V_2O_5 auf SiO_2 -Träger



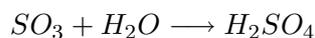
Summe:



→ H_2SO_3 -Produktion

H_2SO_3 als eine der wichtigsten anorganischen Verbindungen

SO_3 ist das Anhydrid der Schwefelsäure und schlecht in Wasser löslich.



Die Darstellung von Schwefelsäure durch Einleiten von SO_3 in H_2O ist nicht möglich, da ein großer Anteil des eingeleiteten SO_3 wieder entweicht.

H_2SO_4 -Darstellung durch Einleiten von SO_3 in 98 %ige H_2SO_4

→ Bildung von Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$) → anschließend Hydrolyse der Dischwefelsäure zu Schwefelsäure

**15.12.10 Schwefelsäure****Physikalische Eigenschaften**

- wasserfreie, reine H_2SO_4 ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, Schmelzpunkt: 10 °C, Siedepunkt: 280 °C
- bei Temperaturen > 280 °C: SO_3 -Abgabe, bei 338 °C siedet eine 98%ige H_2SO_4 (**Azeotrop**). Ein **Azeotrop** ist eine Mischung von Flüssigkeiten, welche destillativ nicht trennbar sind. Es sind keine höheren Konzentrationen von Schwefelsäure als 98%ige H_2SO_4 (durch Destillation) herstellbar.
- Konzentrierte H_2SO_4 des Handels: 98% ige
- SO_3 -haltige H_2SO_4 : rauchende H_2SO_4 (Oleum)
- aus rauchender H_2SO_4 mit einem SO_3 -Anteil von 18-20% kann beim Abkühlen Dischwefelsäure kristallisieren (Schmelzpunkt: 36 °C)

Chemische Eigenschaften

- große Affinität zu Wasser
- starke Wärmetönung beim Lösen von 1 mol H_2SO_4 in viel Wasser (20 °C): - 95,5 kJ
- Daher: **Vorsicht** bei Mischung von Schwefelsäure mit Wasser! Zuerst Wasser, dann Schwefelsäure! Konz. Schwefelsäure kann entgegenspritzen! Merkspruch: *Wasser auf Säure ist nicht gehäure, Säure auf Wasser ist besser*; oder: *Erst das Wasser, dann die Säure, sonst passiert das Ungehäure*
- Verwendung der hohen Wasseraffinität von Schwefelsäure zum Trocknen im Labor (Exsiccator-Trocknung (für Feststoffe), Waschflasche-Trocknung (für Gase))
- Konzentrierte H_2SO_4 wirkt auf viele organische Stoffe verkohlend. Formal: H_2O -Abspaltung:

$$\underbrace{C_m H_{2n} O_n}_{\text{Oxidation von } C} \longrightarrow mC + nH_2O$$

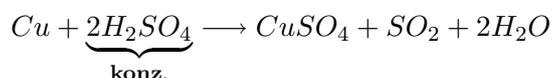
15.13 Oxidierende Wirkung der Schwefelsäure

H_2 -Entwicklung bei Einwirkung auf Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb von Wasser stehen, z.B.:



Oxidation des Wasserstoffs

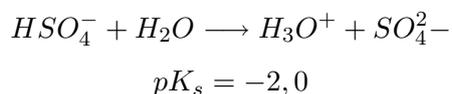
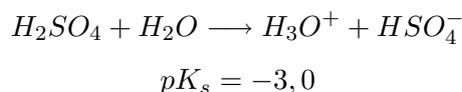
SO_2 -Entwicklung bei Einwirkung auf einige Metalle (z.B. Cu, Ag, Hg), die in der Spannungsreihe unterhalb von Wasserstoff stehen, z.B.:



Oxidation des Schwefels

15.14 saure Eigenschaften

H_2SO_4 ist in wässriger Lösung eine starke, zweibasige Säure:



H_2SO_4 ist in wässriger Lösung praktisch vollständig in H_3O^+ und HSO_4^- dissoziiert. Autoprotolyse von reiner (wasserefreier) H_2SO_4 :



(elektrische Leitfähigkeit!)

Salze der Schwefelsäure

- Hydrogensulfate: HSO_4^-
- Sulfate: SO_4^{2-}

Sulfation: tetraedrisch gebaut, S-O-Bindung

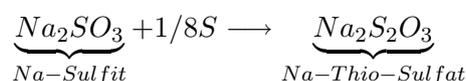
Hydrosulfation: 1 H O-S-Bindung, drei äquivalente O-S-Bindungen

Es gibt einige Sauerstoffsäuren des Schwefels.

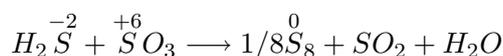
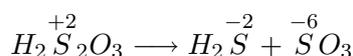
Beispiele:

- Schwefelsäure
- Dischwefelsäure
- Peroxoschwefelsäure (O-O-H statt O-H)
- Peroxodischwefelsäure (S-O-O-S statt S-O-S)
- Thioschwefelsäure, nicht in Substanz isolierbar ($H_2S_2O_3$, eines der Sauerstoffatome ist durch ein Schwefel-Atom ersetzt)

„Thio“ bedeutet: Ein Sauerstoff-Atom ist durch ein Schwefel-Atom ersetzt worden (Namensgebung: Name der ‘SSauerstoff’-Verbindung und „Thio-“ als Vorsilbe).

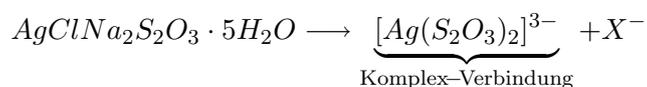
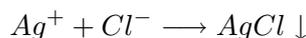
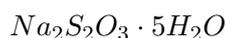


Zerfall von $S_2O_3^{2-}$ in saurer wässriger Lösung:

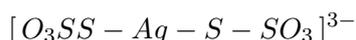


System „versucht“ die Oxidationszahlen zu mitteln: **Komproportionierungsreaktion.**

Wichtigstes Thiosulfat:

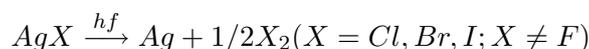


Verwendung von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in der Photographie als Fixiersalz („Herauslösen“ des beim Belichten und Entwickeln unverändert gebliebenen Silberhalogenids).



15.15 Der photographische Prozess

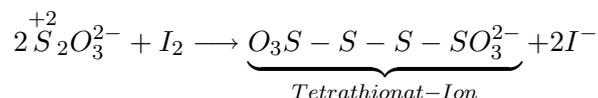
Photochemische Redoxreaktion



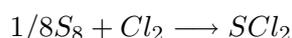
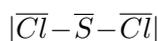
Technisch durchgesetzt hat sich AgBr.

15.16 Verwendung von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in der Iodometrie

Quantitative Iod-Bestimmung durch Redox titration:

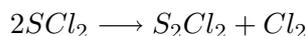
Endpunktbestimmung: I_2 : blau als Iod-Stärke-Komplex**15.17 Halogen-Verbindungen des Schwefels****15.17.1 Schwefeldichlorid, SCl_2**

Darstellung:

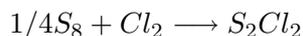
Chlor als Oxidationsmittel; Umsetzung mit geschmolzenem Schwefel mit Chlor-Überschuss
Lewis-Formel:

Eigenschaften:

- dunkelrote Flüssigkeit
- zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur

**15.17.2 Dischwefelchlorid S_2Cl_2**

Darstellung:

Umsetzung von geschmolzenem Schwefel mit Chlor
Lewis-Formel:

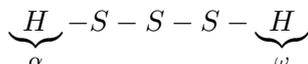
Eigenschaften:

- orange-gelbe Flüssigkeit
- reagiert mit Schwefel zu α, ω -Dichlorpolysulfanen



Systematische Namensgebung:

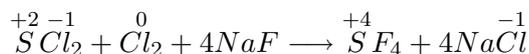
- H_2S : Sulfan
- H_2S_2 : Disulfan
- H_2S_3 : Trisulfan



15.18 Halogen-Verbindungen des Schwefels

15.18.1 Schwefeltetrafluorid SF_4

Darstellung:



Lewis-Formel:

wippenförmig

Eigenschaften:

- farbloses, erstickend riechendes, toxisches Gas
- sehr reaktive, Verwendung als Fluorierungsmittel

15.18.2 Dischwefeldifluorid S_2F_2

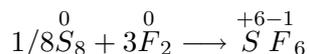
Es existieren zwei Isomere.

Isomere: gleiche Summenformel, unterschiedliche Atomverknüpfung

Difluordisulfan



15.18.3 Schwefelhexafluorid, SF_6

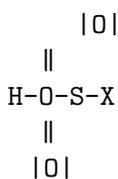


Eigenschaften:

- farbloses, geruchloses, ungiftiges Gas
- chemisch sehr inert wegen sterischer (räumlicher) Abschirmung des Schwefel-Atoms
- Verwendung als gasförmiger Isolator in Hochspannungsanlagen

15.18.4 Halogen-Derivate der Schwefelsäure

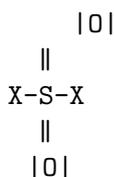
Ersatz einer der beiden OH-Gruppen durch ein Halogenatom:



X = F, Cl (Br, nicht stabil!)

Chlorschwefelsäure, Fluorschwefelsäure

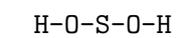
Ersatz beider OH-Gruppen durch Halogenatome:



Sulfurylchlorid

15.18.5 Halogen-Derivate der Schwefligen Säure

Ersatz der beiden OH-Gruppen durch Halogenatome



Thionylhalogenide

X = F, Cl, Br

16 Chemie der fünften / 15. Hauptgruppe

Stickstoff-Gruppe

Relative Häufigkeit der Elemente der Stickstoff-Gruppe in der Erdkruste (inkl. Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre)

0,33 (N), 0,09 (P), As, Sb, Bi $< 10^{-3}$ Gew-%

Stickstoff: 99,64 % 14/7N P: reinelement As: Reinelement Sb: gemischt 121 / 123 (ca. 50/50)

Bi: Reinelement

16.1 Vorkommen des Stickstoffs

- $> 99\%$ elementar (N_2) in der Luft (Anteil in Luft: ca. 78,1 %)
- gebunden, hauptsächlich in Form von **Nitraten**, z.B. Chilesalpeter ($NaNO_3$)
- In Proteinen in der Biosphäre
- NH_3 (Ammoniak) als Bestandteil der Atmosphäre verschiedener Planeten

16.2 Vorkommen des Phosphors

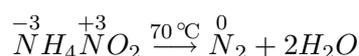
- nur in gebundener Form, Phosphat-Lagerstätten (Phosphat: PO_4^{3-})
- Apatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$), Phosphorit ($Ca_3(PO_4)_2$), Vivianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) u.a., Phosphate der seltenen Erden, z.B. Monazit (Ce, Th) (PO_4, SiO_4)
- in der Biosphäre: biochemisch wichtige Phosphorsäurederivate, Hydroxylapatit ($Ca_3(PO_4)_3OH$) in Zähnen und Knochen

16.3 Darstellung des Stickstoffs

Technisch: Fraktionierende Destillation von verflüssigter Luft

Labormethoden: a) Erwärmen konzentrierter NH_4NO_2 -Lösungen:

NH_4^+ : Ammonium NO_2^- : Nitrit

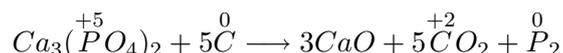


Komproportionierung!!

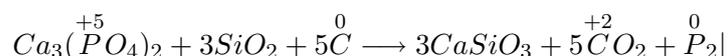
Thermische Zersetzung von Natriumazid:



16.4 Darstellung von Phosphor



Funktioniert aber nicht! Daher Zusatz von SiO_2 :



Abkühlen:



$Ca_3(PO_4)_2$: als Fluorapatit C: als Koks SiO_2 : als Kies (Quarzit) \rightarrow Schlackenbildner 1400–1500 °C: Lichtbogenogen

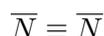
Reinigung des Phosphors durch Destillation Weltjahresproduktion: 10^6 t Handelsform: weißer Phosphor (in Stangen gegossen)

16.5 Stickstoff

16.5.1 Physikalische Eigenschaften

- Distickstoff N_2 ist ein farbloses, geruchloses Gas
- Schmelzpunkt: -210 °C
- Siedepunkt: -196 °C

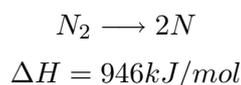
N_2 ist nur etwa halb so gut löslich in Wasser wie O_2 .
Lewis-Formel



d(N-N): $1,0976\text{ Å}$
 1σ -Bindung 2π -Bindungen

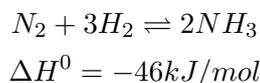
16.5.2 Chemische Eigenschaften

N_2 ist thermodynamisch sehr stabil (besitzt eine hohe Dissoziationsenergie).



16.6 Ammoniak NH_3

16.6.1 Eigenschaften von Ammoniak



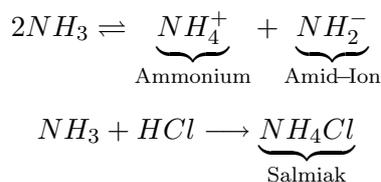
Eigenschaften der Reaktion:

- Exotherme unter Volumenverminderung ablaufende Reaktion
- Forderung: möglichst niedrige Temperatur und möglichst hoher Druck
- Katalyse zur Reaktionsbeschleunigung
- Haber-Bosch-Verfahren: $400 - 500\text{ °C}$, 200 bar , $\alpha - Fe$ als Katalysator

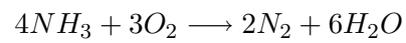
Eigenschaften von Ammoniak

- farbloses, stechend riechendes Gas, Schmelzpunkt: -78 °C , Siedepunkt: -33 °C
- große Löslichkeit in Wasser (bei 0 °C : $702\text{ l } NH_3$ in $1\text{ l } H_2O$)
- wäßrige NH_3 -Lösungen reagieren schwach basisch: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, $pK_B = 4,75$

16.6.2 Autoprotolyse von flüssigem NH_3



- NH_4^+ bildet Salze, die in der $CsCl$ - oder $NaCl$ -Struktur kristallisieren.
- NH_4Cl sublimiert sehr leicht.

16.6.3 Verbrennung von NH_3 **hohe Temperatur, ohne Katalysator****Verbrennung mithilfe eines Katalysators** zum Beispiel: *Pt*-Katalysator. (**Oswald-Verfahren** zur technischen HNO_3 -Herstellung, HNO_3 ist die Salpetersäure)

17 Säure-Base Theorie von Lewis

Lewis-Säuren sind Teilchen (mit unbesetzten Orbitalen in der Valenzelektronenschale), die unter Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen können (Elektronenpaar-Akzeptoren)

Lewis-Basen sind Teilchen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, das zu Ausbildung einer kovalenten Bindung geeignet ist (Elektronenpaar-Donatoren).

Lewis-Säure/Base-Reaktionen



17.1 NH_3 als Lewis-Base

Das freie Elektronenpaar befähigt NH_3 zur Komplexbildung.

Beispiele:



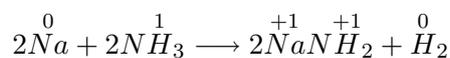
Silberdiaminkomplex, linear



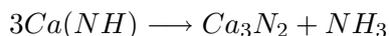
Kupfer-Tetra-Amin, quadratisch-planar,

17.2 Amide, Imide, Nitride

Gasförmiges NH_3 reagiert mit Alkali- und Erdalkalimetallen zu Amiden, z.B.:



Beim Erhitzen von **Amiden** erfolgt Übergang in **Imide**, bei weiterem Erhitzen Übergang in **Nitride**:



Amid



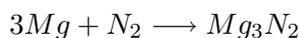
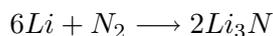
Imid



Nitrid

17.3 Nitride

Viele Metalle reagieren bei Glühhitze mit Stickstoff zu Nitriden (*Li* sogar bei Raumtemperatur)



Salzartige Nitride der Alkali- und Erdalkalimetalle besitzen bereits einen erheblichen kovalenten Charakter.

Nitrid-Ion:



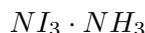
sehr stark geladenes Ion!

Neben den salzartigen Nitriden gibt es auch rein kovalent aufgebaute metallartige Nitride.

17.4 Halogen-Derivate von NH_3

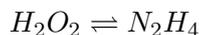
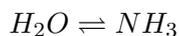
Stickstofftrihalogenide: NX_3 ($X = F, Cl, Br, X \neq I$), pyramidaler Aufbau

- NF_3 : farbloses, wenig reaktive Gas
- NCl_3 : gelbe, ölige, hochexplosive Flüssigkeit
- NBr_3 : roter, kristalliner, hochexplosiver Feststoff



- Stickstofftriiodid-Ammoniak, „Iod-Stickstoff“
- kettenförmige, polymere Struktur
- *N*-atome annähernd tetraedrisch von *I*-Atomen umgeben
- Anbindung eines NH_3 -Moleküls pro NI_3 -Molekül
- explosiver Feststoff

17.5 Hydrazin

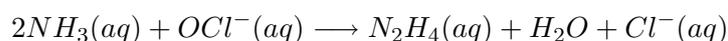


Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit

Schmelzpunkt: 2 °C, Siedepunkt: 113 °C.

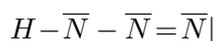
Darstellung: formal durch Oxidation von NH_3

Raschig-Verfahren:



17.6 Stickstoffwasserstoffsäure

farblose, Flüssigkeit, Schm.: -80 °C, Sdp.: 36 °C.

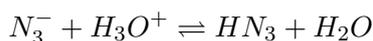


17.6.1 Darstellung

a) Herstellung von Natriumazid:



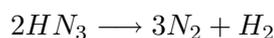
b) Gewinnung der freien Säure durch Destillation mit verdünnter Schwefesäure



Wässrige Lösungen mit einem HN_3 -Anteil von 20 Gewichtsprozent lassen sich gefahrlos handhaben.

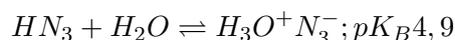
17.7 Stickstoffwasserstoffsäure

Thermische Verfahren: Explosionsartiger Zerfall von wasserfreiem HN_3 durch Erhitzen oder Schlag:



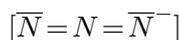
17.7.1 Stickstoffwasserstoffsäure Azide

schwache Säure (vergleichbar mit der Essigsäure)



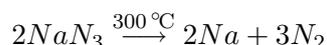
Salze von HN_3 : Azide

Azid-Ion: linear, symmetrisch gebaut

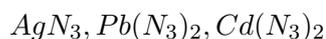


Löslichkeitsverhalten von Aziden in Wasser ähnlich dem Löslichkeitsverhalten von Chloriden, z.B. Schwerlöslichkeit von AgN_3 (AgCl) und $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (Bleiazid), PbCl_2 (Bleichlorid).

Kontrollierte Zersetzung der ionisch aufgebauten Alkali- und Erdalkaliazide, z.B.



- Explosionsartige Zersetzung von von (mehr kovalent aufgebauten Schwermetallaziden) z.B.:



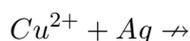
- Verwendung von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ als Initialzündler in der Sprengtechnik

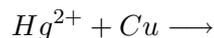
17.8 Spannungsreihe

CuSO_4 -Lösung + $\text{Ag} \rightarrow \text{CuSO}_4$ -Lösung + Fe : Metallglanz verschwindet (Kupferabscheidung)

CuSO_4 -Lösung + Zn : Metallglanz verschwindet (Kupferabscheidung)

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + Cu : Abscheidung von Hg $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (Kupferazetat) + Pb : Kupferüberzug auf Metallblech $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (Bleiazetat) + Zn : metallisches Blei (Glanz auf Zinkblech)





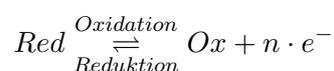
17.9 Redox-Reaktionen

Oxidation: Abgabe von Elektronen (Erhöhung der Oxidationszahl)

Reduktion: Aufnahme von Elektronen (Erniedrigung der Oxidationszahl)

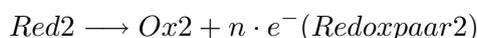
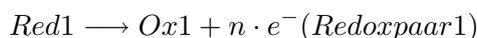
17.9.1 Reduktion / Oxidation

reduzierte Form \rightleftharpoons oxidierte Form + $n \cdot e^-$



Red	Ox
<i>Cu</i>	<i>Cu</i> ²⁺
<i>Hg</i>	<i>Hg</i> ²⁺
<i>Fe</i>	<i>Fe</i> ²⁺
<i>Fe</i> ²⁺	<i>Fe</i> ³⁺
<i>Cl</i> ⁻	<i>Cl</i>
<i>O</i> ²⁻	<i>O</i>

An einer Redox-Reaktion sind immer zwei Redoxpaare beteiligt, allgemein:



Summe:



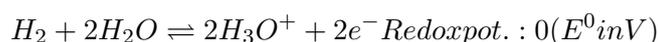
Redox-Reaktion

17.9.2 Redoxpaare

Anordnung der Redoxpaare in einer Redoxreihe: siehe Literatur

Freiwillig laufen nur Redoxprozesse ab zwischen einer reduzierten Form mit einer in der Redoxreihe darunter stehenden oxidierten Form.

17.10 Spannungsreihe



Redoxpotentiale geben die Bereitwilligkeit des Systems an, dass eine Redoxreaktion abläuft.

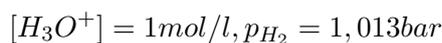
17.10.1 Normalwasserstoff-Elektrode

Das Redoxpotential eines einzelnen Redoxpaares ist experimentell nicht bestimmbar (nur die Potential-Differenz ist messbar).

Deshalb erfolgt die Messung aller Redoxsysteme gegen ein bestimmtes Bezugsredoxsystem, dessen Potential willkürlich gleich null gesetzt wird.

Normalwasserstoffelektrode zur Bestimmung des Bezugsredoxsystems:

Festlegung für 25 °C (= 298K):



(H_2 -Partialdruck).

Die Ordnung der Redoxsysteme erfolgt nach der Größe ihrer Normalpotentiale in der Spannungsreihe.

Die reduzierte Form eines Redoxpaares gibt Elektronen nur an die oxidierte Form solcher Redoxsysteme ab, die in der Spannungsreihe darunter stehen.



für Nichtmetalle



17.10.2 Einteilung in „edle“ und „unedle“ Metalle.

edle Metalle: $E^0 > 0$, unedle Metalle: $E^0 < 0$.

Edle Metalle (z.B.: Cu, Ag, Au, Pt) lösen sich nicht unter H_2 -Einwirkung in Säuren. (gilt streng nur für starke Säuren (Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert))

Unedle Metalle (z.B.: Zn, Fe) lösen sich in Säuren unter H_2 -Entwicklung.

17.11 Nernst'sche Gleichung

Die Potential-Differenz zwischen zwei Redoxpaaren ergibt sich aus der Differenz der beiden Redoxpotentiale.

Die quantitative Beschreibung des Redoxpotentials erfolgt durch die Nernst'sche Gleichung:



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E: Redoxpotential

E^0 : Normalpotential

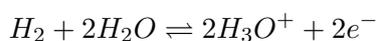
R: Ideale Gaskonstante: $8,31451 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

T: Temp in Kelvin

n: Anzahl der e^-

F: Faraday-Konstante: $N_A \cdot e = 9,64853 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$

Beispiel:



$$E_H = E_H^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H_3O^+]^2}{p_{H_2}}$$

für $[H_3O^+] = 1 \text{ mol/l}$ und $p_{H_2} = 1 \text{ atm}(1013 \text{ mbar})$ gilt: $E_H = E_H^0$; für starke Säuren gilt:
 $E_H \approx E_H^0$
 für $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ gilt:

$$E_H = E_H^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-14} = -0,41 \text{ V}$$

17.11.1 pH-Abhängigkeit von E_H

Metalle, deren Normalpotential negativer als $-0,41 \text{ V}$ ist, sollten mit Wasser unter H_2 -Entwicklung reagieren, z.B.:



Einige Metalle zeigen jedoch ein anderes Verhalten als nach der Spannungsreihe zu erwarten wäre. Z.B.: Aluminium.

Aluminium ($E_{Al}^0 = -1,7 \text{ V}$) reagiert nicht mit Wasser (oxidische Schutzschicht! D.h. außen rum ist eine Schicht oxidiertes Al (AlO), deswegen keine direkte Reaktion mit dem metallischen Aluminium) \rightarrow Passivität (kinetische Hemmung).

Das Oxidationsvermögen von MnO_4^- ist vom pH-Wert abhängig

- $KMnO_4$ + verd. H_2SO_4
 - + $NaCl \longrightarrow$ langsame Entfärbung ($\rightarrow Cl_2$)
 - + $KBr \longrightarrow$ schnelle Verfärbung (gelblich) ($\rightarrow Br_2$)
 - + $KI \longrightarrow$ schnelle Verfärbung (braun) ($\rightarrow I_2(I_3^-)$)
- $KMnO_4$ + mäßig verd. CH_3COOH (Essigsäure, weniger starke Säure)
 - + $NaCl \longrightarrow$ keine Entfärbung
 - + $KBr \longrightarrow$ langsame Verfärbung (gelblich) ($\rightarrow Br_2$)
 - + $KI \longrightarrow$ schnelle Verfärbung (braun) ($\rightarrow I_2(I_3^-)$)
- $KMnO_4$ + Phosphatpuffer (pH = 7, neutral)
 - + $NaCl \longrightarrow$ keine Entfärbung
 - + $KBr \longrightarrow$ keine Entfärbung
 - + $KI \longrightarrow$ Verfärbung (braun) ($\rightarrow I_2(I_3^-)$)

Oxidationskraft von MnO_4^- nimmt mit wachsendem pH-Wert stark ab.

18 Chemie der vierten (14.) Hauptgruppe

18.1 Das Silicium

Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste

Si kristallisiert (wie auch Germanium) in Diamantgitter.

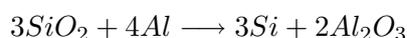
Daraus folgen: Schmelzpunkt: 1410 °C, Siedpunkt: 2577 °C

Darstellung Technisches Verfahren

Reduktion von Quarz (SiO_2 - als Sand oder als Gestein - sehr gute Verfügbarkeit) mit Kohle bei 2000 °C im Lichtbogenofen.



18.1.1 Labormethoden



Aber: Aluminium und Magnesium zu wertvoll als Reduktionsmittel / es werden sehr große Mengen an Silizium für die Industrie gebraucht, die nicht mit diesen Reduktionsmitteln (wirtschaftlich sinnvoll) erzeugt werden könnten.



→ ca.95% Reinheit → nicht genug für die Weiterverarbeitung in der Elektronikindustrie.



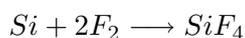
Herstellung mithilfe eines Wirbelschichtreaktors, um Festkörper (Roh-Silicium) mit Gas (HCl) in Reaktion zu bringen.

$SiHCl_3$ (Flüssigkeit) kann destillativ gereinigt werden.

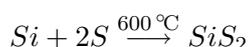
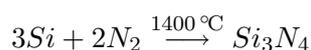


18.1.2 Chemische Eigenschaften

Silicium reagiert bei Raumtemperatur nur mit Fluor (unter Feuererscheinung).

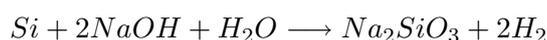


Silicium reagiert mit den übrigen Halogenen beim Erhitzen:



Silicium ist in allen Säuren (Ausnahme: HNO_3 -haltige Flusssäure) trotz des negativen Normalpotentials nicht löslich (Passivierung, SiO_2 -Bildung).

Silicium ist in heißen Laugen leicht löslich:



18.1.3 Silane

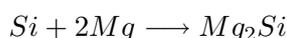
Silane, Si_nH_{2n+2}

Silane sind analog aufgebaut wie die Alkane (C_nH_{2n+2}).

- Monosilan \sim Methan
- Disilan \sim Ethan
- Trisilan \sim Propan

Isomerie (analog zu den Alkanen).

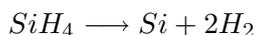
Cyclosilane, Si_nH_{2n} .



Darstellung von Silanen



Eigenschaften von Silanen Beim Erhitzen Zerfall in die Elemente, z.B.



an der Luft selbstentzündlich



Silane reagieren exotherm mit Sauerstoff.

18.2 Kieselsäuren, Silicate

Orthokieselsäure (Monokieselsäure) ist die einfachste Sauerstoffsäure des Siliciums.



H_4SiO_4 ist nur in großer Verdünnung existenzfähig ($\leq 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Bei höherer Konzentration erfolgt spontane Kondensation zu Polykieselsäuren.

Polykieselsäuren sind nicht isolierbar.

Endprodukt der Kondensation ist ein dreidimensional vernetztes SiO_2 .

Kieselgel: hochkondensierte, wasserreiche Polykieselsäure

Silicagel: entwässertes Kieselgel (große spezifische Oberfläche \rightarrow Adsorption)

18.3 Exkurs: Marine Silizium-Biochemie

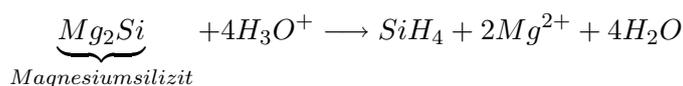
Durchschnittliche Konzentration im Meer: $70 \mu\text{mol/l}$ Gesamtmenge in den Meeren allerdings: knapp $10 \cdot 10^{12}$ t Kieselsäure!

Amorphes SiO_2 dient als Substrat für diverse niedere Organismen (z.B.: Kieselalgen, sog. Diatomene).

Kieselgur: (Fossile) Ansammlung abgestorbener Diatomen-Zellen.

(Makro-)biologisches Beispiel: Schachtelhalm!

Darstellung von Silanen:



Leben auf Siliziumbasis? Schlecht möglich, da es zu energiereich wäre!

18.4 Chromatographie

Die zu trennenden Stoffe einer homogenen Lösung werden zwischen zwei Phasen verteilt.

Die eine Phase ruht (**stationäre Phase**), während die zweite (**mobile Phase**) die erste umspült.

Feste stationäre Phase: **Adsorptionschromatographie**, unterschiedliche Adsorptionskräfte.

Flüssige stationäre Phase, gebunden an ein festes Trägermaterial (-i Gaschromatographie): **Verteilungschromatographie**, unterschiedliche Verteilungskoeffizienten.

Methoden der Adsorptionschromatographie:

- Dünnschichtchromatographie (analytischer Maßstab)
- Dickschichtchromatographie (präparativer Maßstab)
- Säulenchromatographie (präparativer Maßstab)

Die Komponente, die am wenigsten adsorbiert wird, läuft am weitesten. Silicagel kann als feste Phase für die Chromatographie verwendet werden.

18.5 Siliziumdioxid SiO_2

Im Gegensatz zur Molekülverbindung CO_2 ist SiO_2 ein hochschmelzender Feststoff. (keine Analogie mehr $C \sim Si$, Si bildet keine Doppelbindungen!)

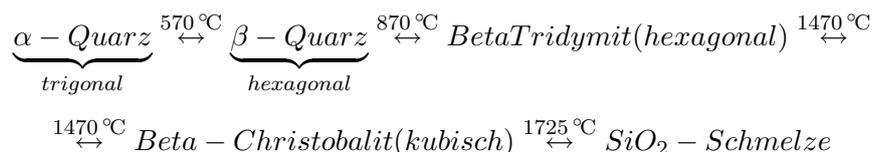
Struktur: sp^3 -hybridisiertes Si-Atom, von 4O-Atomen tetraedrisch umgeben; jedes O-Atom von 2Si-Atomen umgeben. (über gemeinsame Ecken verknüpfte SiO_4 -Tetraeder).

Es gibt verschiedene SiO_2 -Modifikationen.

Häufigste Modifikation:

Quarz (α -Quarz), schön ausgeformter Alpha-Quarz heißt Bergkristall.

- Bergkristall: wasserklar
- Rauchquarz: braun
- Amethyst: mit Spuren von Mangan: Violettfärbung
- Citrin: gelb
- Rosenquarz: rosa



reversibel!

Die Umwandlungen Quarz \leftrightarrow Tridymit \leftrightarrow Christobalit verlaufen sehr langsam (Umwandlungen mit Bindungsbruch).

Neben dem thermodynamisch stabilen α -Quarz sind bei Raumtemperatur alle anderen Modifikationen als metastabile Phasen existent.

Die Umwandlung α -Quarz und β -Quarz verläuft rascher (kein Bindungsbruch).

Hochdruckmodifikation: Stishovit (Rutil-Struktur).

Bei zu schneller Abkühlung: unterkühlte Schmelze, keine Kristallisation!

Glas-Sorten: Quarz-Glas: aus SiO_2 -Schmelze, Temperaturschock: kein Problem. Fensterglas: Silicat-Schmelzen

Silicagel mit Cobalt(III)-Indikator zur Anzeige des Wassergehalts im Gel. Mit Wasser: rosa; ohne Wasser: blau; Silicagel als Trocknungsmittel für Gase.

18.6 Silicat-Anionen

Monosilicat: SiO_4 ; Disilicat: Si_2O_7

- Cyclotrisilicat
- Cyclohexasilicat (Beryll)
- Polysilicat (Metasilicat) ($[SiO_3^{2-}]_n$)

Flächen (Schichtsilikate, 3D): SiO_2 (elektrisch neutral)

Silicat-Anionen: Salze der Kieselsäuren

Bauprinzip: Si : KZ: 4, O : KZ: 2

- Inselsilicate (Neosilicate): Isolierte $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder
 - $Zr[SiO_4]$ (Zirkon, Zr^{4+})
 - $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ (Granat $3Ca^{2+}$, $2Al^{3+}$)
 - $(Fe, Mg)_2[SiO_4]$ (Olivin)
- Gruppensilikate (Sorosilicate): Isolierte Doppeltetraeder $[Si_2O_7]^{6-}$
 - $Sc_2[Si_2O_7]$ (Thortveitit Sc^{3+})
- Ringsilicate (Cyclosilicate): isolierte Ringe $[Si_3O_9]^{6-}$ oder $[Si_6O_{18}]^{12-}$
 - $BaTi[Si_3O_9]$ (Benitoit Ba^{2+} , Ti^{4+})
 - $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ (Beryll Al^{3+} , Be^{2+})
- Kettensilicate (Inosilicate)
 - Einfachketten: $[Si_2O_6]^{4-}$ (= $2[SiO_3]^{2-}$)
 - Doppelketten: $[Si_4O_{11}]^{6-}$
- Einfachketten, $LiAl[Si_2O_6]$ (Spodumen)
- Doppelketten (Tremolit)
- Schichtsilikate (Phyllosilicate): unendlich zweidimensionale Schichten $[Si_4O_{10}]^{4-}$
- Muskovit (Schiefer / Glimmer)
- Gerüstsilicate (Tektosilicate): Ersetze Si^{4+} in SiO_2 durch Al^{3+} → negative Überschussladung; Kompensation durch Alkali- oder Erdalkalimetalle. SiO_4 -Tetraeder (partiell durch Al substituiert), die über alle vier Ecken mit Nachbar-Tetraedern verknüpft sind: → Feldspäte:
 - $Na[AlSi_3O_8]$ (Albit)
 - $K[AlSi_3O_8]$ (Orthoklas)
 - $Ca[AlSi_3O_8]$ (Anorthit)

wesentliches Silicium-Vorkommen in der Natur: SiO_2 (Sand, Quarz)

Zeolithe: komplex aufgebaute Tektosilicate mit Hohlräumen und Kanälen. In den Hohlräumen „sitzen“ diverse Ionen. Zeolithe als Ionentauscher für Waschmaschinen.

Im Gegensatz zu C kann bei Si die Koordinationszahl von 4 auf 5 (oder auch 6) erhöht werden. Bsp.: $SiF_4 + MF \longrightarrow M^+ + SiF_5$

18.7 Silikone

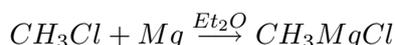
Polymere Verbindungen; anorganische SiO -Systeme, organisch modifiziert (Sauerstoff-Atome durch organische Reste ersetzt)

Experiment: Organische Lösungsmittel mit Alkalimetallen trocknen: okay; aber nie mit **chlorierten** Lösungsmitteln!!! (\rightarrow **Explosion!**). CCl_4 , $CHCl_3$ o.ä. nie mit Na , Ka , Li o.ä. trocknen!

18.8 Siliciumorganische Chemie

$Si - C$ -Knüpfung mit Grignard-Reagenzien

Metallorganische Verbindungen, die eine Brücke zwischen organischer und anorganischer Chemie schlagen.



Magnesium hat aber nur 4 Elektronen (!) \rightarrow 2 ungebundene Elektronenpaare

Et_2O = Diethylether = „Ether“

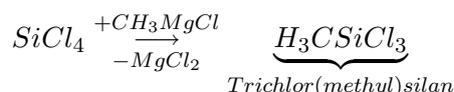


Diethylether



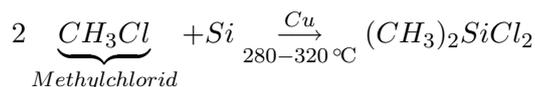
Grignard-Verbindung

und am Mg: $Et - O - Et$ (O knüpft an die zwei freien Elektronenpaare an) Möglich: RCl , RBr , RI , aber nicht RF !



oder auch Ersetzung weiterer Chlor-Atome durch Methyl-Reste: $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_4Si$.

18.8.1 Direktsynthese (Müller-Rochow-Synthese)

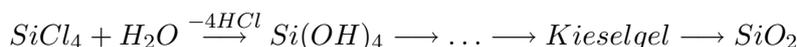


Hauptprodukt: Dichlordimethylsilan und daneben andere Substituenten (s.o.).

Reinigung durch fraktionierende Destillation.

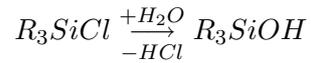
CCl_4 (Tetrachlormethan) + phenolphthaleinhaltige leicht alkalische Lösung \rightarrow keine Reaktion.

CCl_4 sinkt ab aber: $SiCl_4$ (Tetrachlorsilan) + phenolphthaleinhaltige leicht alkalische Lösung \rightarrow Entfärbung, Ausfällen von Orthokieselsäure



Chlorwasserstoff führt zur Rauchbildung.

allg.:



z.B.: $Si(OH)_2(CH_3)_2$: Dimethylsilandiol

Polykondensation führt zu Polydimethylsiloxanen

→ Silikonöl. Anwendungen: Bremsflüssigkeiten, Kosmetikprodukte, Silikonpaste (z.B. zum Dichten von Fugen)

18.9 Silicone mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften

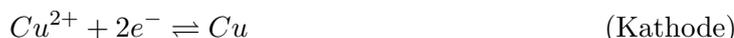
- SiO_2R_2 : eindimensional (aus $RSiCl_2$)
- SiO_3R : zweidimensional (aus $RSiCl_3$)
- SiO_4 : dreidimensional (aus $RSiCl_4$)
- R_3SiO : terminal (Reaktion-stoppend) aus R_3SiCl

Silikone sind physiologisch inert – Verwendung in der Medizin („Ersatzteilchirurgie“)

19 Elektrochemie

19.1 Daniell-Element

Verknüpfung zweier Redoxpaare in Form eines galvanischen Elements



Daniell-Element: Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+} , räumliche Trennung der Redoxpaare
Zwei Lösungen (Zn^{2+}/SO_4^{2-} , Cu^{2+}/SO_4^{2-}) Unterteilung: Semipermeable Membran (Diaphragma), SO_4^{2-} kann vom Kupfer-Teil in den Zinkteil, um elektrochem. Ggw. wiederherzustellen

Potential des Daniell-Elementes:

$$1,1V \text{ falls } [Cu^{2+}] \text{ und } [Zn^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$$

Kupfer als „Kathode“ (da die Kationen dorthin wandern, Konvention!) \neq physikalische Definition!

	Kathode	Anode
angezogene Ionen	Kationen	Anionen
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktion	Reduktion	Oxidation
Pole bei Elektrolyse	-	+
Pole bei galvanischer Zelle	+	-

Berechnung des Potentials für das Daniell-Element nach der Nernst'schen Gleichung.
Potential ist abhängig vom Stoff und von der Konzentration der oxidierten Ionen. Daher ist es auch möglich ein galvanisches Element (Daniell-Element) herzustellen, in dem sich die beiden Halbzellen nur durch die Konzentration der oxidierten Ionen unterscheiden.

19.2 Elektrolyse

Polare Verbindungen lösen sich in Wasser unter Bildung beweglicher Ionen. Derartige Lösungen leiten den elektrischen Strom (die Ionen sind Träger des elektrischen Stroms). Im elektrischen Feld wandern die positiv geladenen Ionen (Kationen) an die negative Elektrode (Kathode), die negativ geladenen Ionen (Anionen) an die positiv geladene Elektrode (Anode).
Daniell-Element unter Elektrolysebedingungen

$Zn \rightarrow$ Kathode $Cu \rightarrow$ Anode Sulfat-Ionen wandern von der Kathode zur Anode

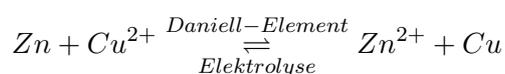
Kathodische Zinkabscheidung / Anodische Kupferauflösung

Gesamtreaktion:



Redoxprozesse in galvanischen Elementen (z.B. Daniell-Element) laufen freiwillig ab und können elektrische Arbeit leisten.

Nicht freiwillig ablaufende Redoxprozesse können durch Zufuhr von elektrischer Energie erzwungen werden (Elektrolyse).



Für die Durchführung einer Elektrolyse muss die angelegte Gleichspannung mindestens so groß sein, wie die Spannung, die das galvanische Element liefern würde (in der Praxis wegen Verlusten sogar noch deutlich höher).

Zersetzungsspannung = Differenz der Redoxpotentiale + **Überspannung**

Überspannung ist nötig wegen der **kinetischen Hemmung** der Elektrodenreaktion.

19.2.1 Elektrolyse wässriger Lösungen verschiedener Kationen und Anionen

Kathode: Zuerst erfolgt Entladung (Reduktion) derjenigen Kationen, deren entsprechendes Redoxpaar das positivste Potential besitzt.

Anode: Zuerst erfolgt Entladung (Oxidation) derjenigen Anionen, deren entsprechendes Redoxpaar das negativste Potential besitzt.

Mit wachsender Spannung erfolgt Entladung der einzelnen Ionensorten nacheinander gemäß den jeweiligen Redoxpotentialen.

Redoxpotential von H_2/H_3O^+ bei pH 7: $E = -0,41V$.

Kationen mit Redoxpotentialen $< -0,41V$ (z.B.: Na/Na^+ können daher in neutraler wässriger Lösung nicht entladen werden.

Keine Elektrolyse von $NaCl$ in Wasser! (H^+ wird bei dieser Reaktion abgeschieden!)

Ausnahmen können durch Überspannungphänomene auftreten (kinetische Effekte: z.B.:

Wasserstoffüberspannung an Zn - und Hg -Elektroden). Daher Entladung von Zn^{2+} an einer

Zink-Elektrode (Kathode) oder Entladung von Na^+ an einer Quecksilber-Elektrode (Kathode).

19.2.2 Elektrodische Kupferraffination

Gewinnung von Reinstkupfer (99,95 %!), z.B. für elektrotechnische Zwecke (Kupfer als sehr guter Leiter).

Daher Elektrolyse mit Reinstkupfer als Kathode und Rohkupfer (95 %, Rest: diverse andere Elemente / Metalle – sowohl edlere als auch unedlere) als Anode. Elektrolyse-Lösung:

Schwefelsaure $CuSO_4$ -Lösung. Abfall eines Anodenschlammes, der allerdings wertvolle Metalle (Gold, Platin...) enthält.

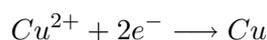
Anode: Anodische Auflösung von Rohkupfer (95-99%)



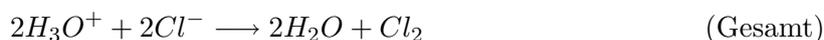
Unedlere Verunreinigungen (z.B.: Fe, Ni, Zn , allg.: $E^0 < E_{Cu}^0$) gehen auch in Lösung.

Edlere Verunreinigungen (z.B.: Ag, Au, Pt , allg.: $E^0 > E_{Cu}^0$) gehen nicht in Lösung und fallen als **Anodenschlamm** an.

Kathode: Abscheidung von Reinstkupfer



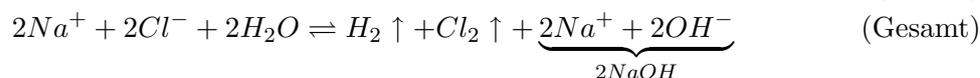
19.2.3 Elektrolyse von Salzsäure



19.2.4 Technische Elektrolyseverfahren

Chloralkali-Elektrolyse (Elektrolyse wässriger $NaCl$ -Lösungen):

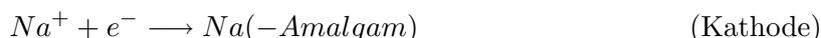
- Diaphragma-Verfahren (einstufig)
- Quecksilber-Verfahren (zweistufig)

Diaphragma-Verfahren Kathode

Erläuterung zur Kathodenreaktion: wegen $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ Erzeugung von OH^-

Quecksilber-Verfahren Kathode: Quecksilber (*Hg*) Anode: Graphit (*C*)

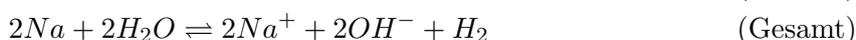
Kathodenreaktion:



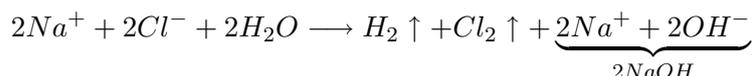
Es wird tatsächlich Natrium reduziert! (wg. Überspannungsphänomenen) Riesensmenge an Quecksilber ist äußerst bedenklich.

2. Stufe (Umpumpen des *Na*-Amalagams in eine zweite Zelle)

Kathode: *C* (Graphit, Mo-aktiviert) Anode: *Hg* (Na-Amalgam)

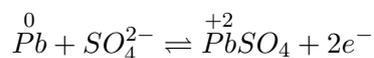


Bruttoreaktion der 2 Stufen:

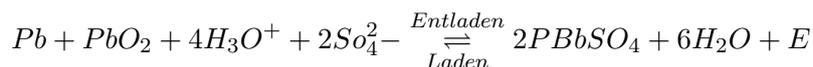
**19.3 Bleiakкумулятор**

Im geladenen Zustand 20-30%ige Schwefelsäure *Pb*- und *PbO*₂-Elektrode (2,041 V)

Entladung:

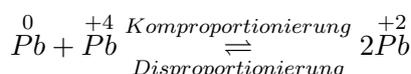


Redoxgleichung für Entladung und Ladung



Laden: Zufuhr von elektrischer Energie, Speicherung in Form von chemischer Energie

Entladen: Freisetzung der gespeicherten chemischen Energie in Form von elektrischer Energie

**19.3.1 1. Faraday'sches Gesetz**

Die Masse eines elektrolytisch gebildeten Stoffes ist der durch den Elektrolyten geflossenen Ladung direkt proportional.

19.3.2 2. Faraday'sches Gesetz

Die Massen der durch gleiche Ladungen abgeschiedenen chemische Stoffe verhalten sich wie deren molare Äquivalentmassen.

$$\text{molareÄquivalentmasse} = \frac{\text{molareMasse}}{\text{„Ionenwertigkeit“}}$$

20 Komplexverbindungen

Eigenschaften:

- häufig gefärbt
- eingeschränkte elektrolytische Dissoziation

Beispiel: Leitfähigkeit von $K_4[Fe(CN)_6]$

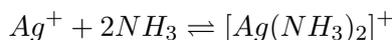
$4K^+$ -Ionen und $1[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Ion, aber nicht: $4K^+ + Fe^{2+} + 6CN^-$ -Ionen!

Ausbleiben typischer Ionenreaktionen

Beispiel: $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \rightarrow$ keine Fällung von $AgCl!$

20.1 Stabilität von Komplexverbindungen

Beispiel Silberdiamminokomplex:



$$\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = K_A$$

K_A : Assoziationskonstante, Stabilitätskonstante, Beständigkeitskonstante (alles Synonyme für ein und dasselbe), aber nicht gleich der Dissoziationskonstante K_D !

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = K_D = \frac{1}{K_A}$$

20.2 Koordinationsverbindungen

Aufgebaut aus **Koordinationszentrum** (Zentralatom, Zentralion) und **Ligandenhülle** (Ionen, Moleküle). **Koordinationszahl** (KZ): Anzahl der an das Koordinationszentrum gebundenen Liganden.

Koordinationszentrum	Ligand	Komplex	KZ
Ag^+	NH_3	$[Ag(NH_3)_2]^+$	2
Ag^+	CN^-	$[Ag(CN)_2]^+$	2
Cu^{2+}	NH_3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4
Ni	CO	$\underbrace{Ni(CO)_4}_{\text{Nickelcarbonyl}}$	4

Weitere Beispiele: siehe Literatur!

20.3 Einteilung und Namen von Liganden

a) neutrale und anionische Liganden

b) einzählige und mehrzählige Liganden

- $H - \overline{O} - H$: Aqua
- NH_3 : Ammin (\neq Amin!!)
- $C = O$: Carbonyl
- $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$: Ethylendiamin (1 „m“!)
- Cl^- : Chloro (vier nichtbindende Elektronenpaare)

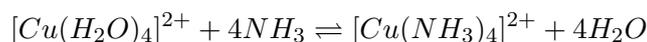
- $H - O^-$: Hydroxo (vier nichtbindene Elektronenpaare)
- $|\overline{S} - C \equiv N$: Thiocyanato

Allg.: Endung -o: Negativ geladenes Ion.

Anzahl der Zähne („vierzähliger Ligand“) = Anzahl der nichtbindenden freien Elektronenpaare

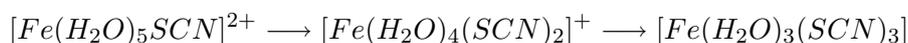
20.4 Ligandenaustausch (Substitutionsreaktionen)

Beispiel: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Aufbau: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}, SO_4^{2-} \cdots H_2O$ (quadratisch planar)
Fällung von Kupferhydroxid bei Eintropfen von Ammoniak in wässrige $CuSO_4$ -Lösung.
Ligandenaustauschreaktion:



$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$: Hexaaquaeisen(III), gelblich („farblos“)

Zusatz von SCN^- führt zu blutrot gefärbter Flüssigkeit:



Pentaaquathiocyanatoeisen(III), Tetraaquadithiocyanatoeisen(III),

Triaquatritiocyanatoeisen(III): Bei Zusatz von F^- -Ionen bildet sich der Komplex

Hexafluoroferrat(III): $[FeF_6]^{3-}$, farblos

Ferrat: negativ geladener Eisenkomplex.

Wässrige $NiSO_4$ -Lösung:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ Hexaaquanickel(II), grün

Zusatz von KCN (Kaliumcyanat, „Zyankali“, giftig!) Zunächst Fällung von $Ni(CN)_2$

Dann Auflösung des Niederschlags durch Überschuss des Fällungsmittels: $[Ni(CN)_4]^{2-}$



Nickeldiamin

20.5 Isomerie-Formen in der Komplexchemie

20.5.1 Koordinationsisomerie

Kann auftreten bei ionisch aufgebauten Komplex-Verbindungen, bei denen Kation und Anion komplexe Ionen sind.

Beispiele: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ bzw.: $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

20.5.2 Ionisationsisomerie

Kann auftreten bei ionisch aufgebauten Komplex-Verbindungen, bei denen ein bestimmtes Ion im Komplex oder außerhalb des Komplexes gebunden ist.

Beispiele:

$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ bzw.: $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$

Dissoziation in wässriger Lösung:

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}/SO_4^{2-}$ bzw.: $[Co(NH_3)_5SO_4]^+/Cl^-$

20.5.3 Hydratisomerie

Spezialfall der Ionisationsisomerie unter Einbeziehung von H_2O als Neutralligand:

Beispiele: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (violett) Hexaaquachrom(III)-chlorid

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (hellgrün) Pentaaquachlorochrom(III)-chlorid-hydrat
und weitere!

20.5.4 Stereoisomerie

Verbindungen derselben chemischen Zusammensetzung und Ladung, aber unterschiedlicher räumlicher Struktur.

Beispiel für cis-trans-Isomerie:

$(H_3N)_2 - Pt - Cl_2$ cis-Platin ® (für die Krebstherapie)

bzw.: $NH_3Cl - Pt - ClNH_3$ (trans)

Struktur: Platin jeweils als Zentralatom; cis: Beide NH_3 , Cl -Liganden auf der gleichen Seite; trans: vice versa.

Beispiel für mer-fac-Isomerie: $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

mer: meridional (in einer Ebene); **fac**: facial (auf einer Fläche)

20.5.5 Optische Isomerie

Bild und Spiegelbild (**Enantiomere**) lassen sich nicht durch Symmetrieeoperationen zur Deckung bringen (**Chiralität**).

20.6 18 Elektronen Regel (Edelgas-Regel)

Beispiel: Metallcarbonyle von Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel:

Zahl der Valenzelektronen:

- V : 5
- Cr : 6
- Mn : 7
- Fe : 8
- Co : 9
- Ni : 10

Einkern-Komplexe:

- $Ni(CO)_4$
- $Fe(CO)_5$
- $Cr(CO)_6$
- $\underbrace{V(CO)_6}_{\text{Radikal}}$

Vanadium ist das „schwarze“ Schaf in der Carbonylchemie

Zweikern-Komplexe

- $(OC)_5Mn - Mn(CO)_5$
- $(OC)_4Co - Co(CO)_4$

Inhaltsverzeichnis

1	Wichtige Begriffe	2
1.1	Stoff	2
1.2	Phase	2
1.3	Dispersion	2
1.4	Systematik heterogener Systeme	2
1.5	Verteilungs- / Dispersionsgrad	2
1.6	Auftrennung heterogener Systeme	2
1.6.1	Auftrennung heterogener Systeme unterschiedlicher Teilchengrößen	2
1.6.2	Auftrennung heterogener Systeme unterschiedlicher Dichten	3
2	Element und Verbindung	4
2.1	Nomenklatur chemischer Elemente	4
2.2	Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen	4
2.3	Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen	5
2.4	Dalton'sche Atomhypothese	5
2.5	Avogadro'sche Molekülhypothese	5
2.6	Relative Atom- und Molekülmasse	5
2.7	Atombau	6
2.8	Isotope	6
2.9	Neutronen-/Protonen-Verhältnis	6
2.10	Element, Kernladungszahl, Ordnungszahl	7
2.11	Kerndurchmesser	7
2.12	Kerndichte	7
2.13	Massendefekt	7
2.14	Die Entwicklung der Atomtheorie	7
2.15	Radioaktivität	8
2.16	Kernphysik	8
3	Quantenmechanik	9
3.1	Die Schrödinger-Differentialgleichung	9
3.1.1	Zeitabhängige Schrödinger-Differentialgleichung	9
3.1.2	Zeitunabhängige Schrödinger-Differentialgleichung	9
3.2	Das Wasserstoff-Atom	9
3.3	Quantenzahlen	9
3.4	Orbitale	9
3.4.1	Orbitalformen	10
4	Das Periodensystem der Elemente	11
4.1	Allgemeines	11
4.2	Gliederung des Periodensystem	11
4.2.1	Elektronenkonfiguration der Hauptgruppen-Elemente	11
4.2.2	Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle)	11
4.3	Ionisationsenergie / Elektronenaffinität	12
4.4	Abschirmung der Kernladung durch „innere Elektronen“	12
4.5	Elektronenaffinität	13
4.6	Bedeutung der effektiven Kernladung für die Atomradien	13
4.7	Grund für den Ablauf chemischer Reaktionen	13
4.8	Idealtypen chemischer Bindungen	13
4.8.1	Die Ionenbindung	13
4.8.2	AB-Gittertypen	14
4.8.3	AB ₂ -Gittertypen	14

4.9	Ionenradius	14
4.10	Radienquotient	14
4.11	Gitterenergie	14
4.12	Kovalente, Atom- oder Heteropolare Bindung	15
4.13	Elektronegativität	15
4.14	Der Wasserstoff	16
4.15	Oxidationszahlen	16
4.15.1	Elemente	16
4.15.2	Ionisationsverbindungen	16
4.15.3	Kovalente Verbindungen	16
5	Edelgase	18
5.0.4	Zusammensetzung der Luft	18
5.0.5	Eigenschaften der Edelgase	18
6	Bindungen	19
6.0.6	Hybridisierung	19
7	Halogene	20
7.1	Vorkommen	20
7.2	Fluor	20
7.3	Chlor	20
7.4	Brom	20
7.5	Iod	20
7.6	Vorkommen der Halogene	20
7.7	Chemische Eigenschaften und Verbindungen des Chlors	21
7.7.1	Interhalogen-Verbindungen des Typs XY_3, XY_5, XY_7	22
7.8	Hybridisierung	22
7.9	Löslichkeit von Iod in organischen Lösungsmitteln	22
8	VSEPR-Modell	24
9	Chemisches Gleichgewicht	25
10	Metalle	26
10.1	Eigenschaften der Metalle	26
10.2	Modell der metallischen Bindung	26
10.3	Deutung metallischer Eigenschaften	26
10.4	Kristallstrukturen der Metalle	26
11	Alkalimetalle	27
11.0.1	Schmelzflusselektrolyse	27
11.1	Verbindungen des Wasserstoffs (Systematik)	28
11.1.1	Kovalent aufgebaute Elementwasserstoffverbindungen	28
	Polarität kovalenter Bindungen	28
11.1.2	Salzartig aufgebaute Elementwasserstoff-Verbindungen	28
11.1.3	Metallartig aufgebaute Elementwasserstoff-Verbindungen	29
11.2	Eigenschaften kovalent aufgebauter Moleküle	29
12	Das Mol	30
12.1	Molarität	30
12.2	Molalität	30
12.3	Molare Gasvolumen V_0	30
12.4	Molare Masse M	30

12.5	Konzentration (Stoffmengenkonzentration)	30
12.6	Reaktionsgleichungen	30
12.7	Reaktionsenthalpie ΔH	31
13	Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung	33
13.1	Quantitative Beschreibung des chemischen Gleichgewichts (Massenwirkungsgesetz)	33
13.2	Prinzip von Le Chatalier	34
13.3	Elektrolytische Dissoziation (Ionenbegriff)	35
13.4	Solvation	35
13.5	Heterogene Gleichgewichte	35
13.6	Charakteristische Fällungsreaktionen	35
13.7	Löslichkeitsprodukte (25°)	36
13.8	Säure-Base-Theorie (Brønsted)	37
13.9	Eigendissoziation des Wassers:	37
13.10	Ionenprodukt des Wassers	37
13.11	pH-Wert	38
13.12	Charakterisierung der Säurestärke durch die Säurekonstante	38
13.12.1	Die Säure-Dissoziationskonstante	38
13.13	Indikatoren	39
13.14	pH-Wert-Berechnungen	39
13.14.1	starke Säuren	39
13.15	schwache Säuren	39
13.16	Neutralisationsreaktion	40
13.17	Indikatoren	40
13.18	pH-Werte von Salzlösungen	40
13.19	Hydrolysereaktion	41
13.20	Abstumpfen von Säuren und Basen	41
13.21	Pufferlösungen	42
14	Erdalkalimetalle	43
14.1	Erdalkalimetalle als starke Reduktionsmittel	43
14.2	Schwerlösliche Calciumsalze	44
14.3	Auflösen von Kalkablagerungen mit Essigsäure	44
14.4	Reaktionen von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) (geochemische Aspekte)	44
14.4.1	Verwitterung von Kalkstein - Entstehung von Tropfsteinhöhlen	44
14.5	Calcium-Verbindungen in der Bautechnik	45
14.5.1	Kalkbrennen	45
14.5.2	Kalklöschchen	45
14.5.3	Luftmörtel	45
14.6	Lösungswärme	46
14.7	Hydratation	46
14.8	Solvatisierte Elektronen	46
14.9	Zwischenmolekulare Kräfte	46
14.10	Dipole	46
14.11	Wasserstoffbrückenbindungen	47
14.12	Kriterien für die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen	47
14.13	Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen	48
15	Chemie der sechsten Hauptgruppe	49
15.1	Sauerstoff	49
15.1.1	Zusammensetzung der Luft	49
15.1.2	Luftverflüssigung	49
15.1.3	Dewar-Gefäß	50

15.1.4	Eigenschaften des Sauerstoffs	50
15.2	Vergleich der Valence Bond-Theorie mit der molecular orbital-Theorie	50
15.3	Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen	50
15.4	Singulett-Sauerstoff	51
15.5	Ozon O_3	52
15.5.1	Darstellung von Ozon	52
15.5.2	Ozongürtel	52
15.6	Verbindungen des Sauerstoffs	53
15.6.1	Häufigste Oxidationszahl ist: -2	53
15.6.2	Andere Oxidationszahlen	53
15.6.3	Physikalische Eigenschaften von H_2O	53
15.7	Elektrolyse von Wasser	54
15.8	Wasserstoffperoxid	54
15.8.1	Herstellung von H_2O_2 :	54
15.8.2	Oxidierende und reduzierende Eigenschaften von H_2O_2	55
15.9	Der Schwefel	55
15.10	Selen und Tellur	55
15.11	Schwefel-Gewinnung	55
15.11.1	Frasch-Verfahren	55
15.11.2	Claus-Prozess	55
15.11.3	Reduktion von SO_2	56
15.11.4	Allotrope Schwefelmodifikationen (Polymorphie des Schwefels)	56
15.11.5	$\alpha-S_8$ (rhombisch)	56
15.11.6	$\beta-S_8$ (monoklin)	56
15.11.7	Zustandsformen des Schwefels als Funktion der Temperatur	57
15.11.8	Chemische Eigenschaften und Verbindungen des Schwefels	57
	Reaktivität	57
	Oxidationsstufen	57
15.11.9	Physikalische Eigenschaften von H_2S	57
15.12	Schwefelwasserstoff (Sulfan, H_2S)	58
15.12.1	Salze von H_2S	58
15.12.2	Chemische Eigenschaften von H_2S	58
15.12.3	Wäßrige Lösungen von H_2S	58
15.12.4	Einsatz von H_2S in der analytischen Chemie	59
15.12.5	Oxide des Schwefels	59
	Schwefeldioxid SO_2	59
15.12.6	Herstellung von SO_2	59
15.12.7	Salze der schweflige Säure	60
15.12.8	Schwefeldioxid	60
15.12.9	Schwefeltrioxid	60
	Eisartiges $SO_3(\gamma-SO_3)$	60
	asbestartige SO_3 -Modifikation ($\alpha-SO_3, \beta-SO_3$)	60
	Herstellung von Schwefeltrioxid	61
15.12.10	Schwefelsäure	61
	Physikalische Eigenschaften	61
	Chemische Eigenschaften	62
15.13	Oxidierende Wirkung der Schwefelsäure	62
15.14	saure Eigenschaften	62
	Zerfall von $S_2O_3^{2-}$ in saurer wäßriger Lösung:	63
15.15	Der photographische Prozess	63
15.16	Verwendung von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in der Iodometrie	64
15.17	Halogen-Verbindungen des Schwefels	64

15.17.1 Schwefeldichlorid, SCl_2	64
15.17.2 Dischwefelchlorid S_2Cl_2	64
15.18 Halogen-Verbindungen des Schwefels	65
15.18.1 Schwefeltetrafluorid SF_4	65
15.18.2 Dischwefeldifluorid S_2F_2	65
Difluordisulfan	65
15.18.3 Schwefelhexafluorid, SF_6	65
15.18.4 Halogen-Derivate der Schwefelsäure	65
15.18.5 Halogen-Derivate der Schwefligen Säure	66
16 Chemie der fünften / 15. Hauptgruppe	67
16.1 Vorkomen des Stickstoffs	67
16.2 Vorkommen des Phosphors	67
16.3 Darstellung des Stickstoffs	67
16.4 Darstellung von Phosphor	67
16.5 Stickstoff	68
16.5.1 Physikalische Eigenschaften	68
16.5.2 Chemische Eigenschaften	68
16.6 Ammoniak NH_3	68
16.6.1 Eigenschaften von Ammoniak	68
16.6.2 Autoprotolyse von flüssigem NH_3	68
16.6.3 Verbrennung von NH_3	69
hohe Temperatur, ohne Katalysator	69
Verbrennung mithilfe eines Katalysators	69
17 Säure-Base Theorie von Lewis	70
17.1 NH_3 als Lewis-Base	70
17.2 Amide, Imide, Nitride	70
17.3 Nitride	71
17.4 Halogen-Derivate von NH_3	71
17.5 Hydrazin	71
17.6 Stickstoffwasserstoffsäure	71
17.6.1 Darstellung	72
a) Herstellung von Natriumazid:	72
b) Gewinnung der freien Säure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure	72
17.7 Stickstoffwasserstoffsäure	72
17.7.1 Stickstoffwasserstoffsäure Azide	72
17.8 Spannungsreihe	72
17.9 Redox-Reaktionen	73
17.9.1 Reduktion / Oxidation	73
17.9.2 Redoxpaare	73
17.10 Spannungsreihe	73
17.10.1 Normalwasserstoff-Elektrode	74
17.10.2 Einteilung in „edle“ und „unedle“ Metalle.	74
17.11 Nernst'sche Gleichung	74
17.11.1 pH-Abhängigkeit von E_H	75
18 Chemie der vierten (14.) Hauptgruppe	76
18.1 Das Silicium	76
18.1.1 Labormethoden	76
18.1.2 Chemische Eigenschaften	76
18.1.3 Silane	77

Isomerie	77
Darstellung von Silanen	77
Eigenschaften von Silanen	77
18.2 Kieselsäuren, Silicate	77
18.3 Exkurs: Marine Silizium-Biochemie	77
18.4 Chromatographie	78
18.5 Siliziumdioxid SiO_2	78
18.6 Silicat-Anionen	79
18.7 Silikone	80
18.8 Siliciumorganische Chemie	80
18.8.1 Direktsynthese (Müller-Rochow-Synthese)	80
18.9 Silicone mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften	81
19 Elektrochemie	82
19.1 Daniell-Element	82
19.2 Elektrolyse	82
19.2.1 Elektrolyse wässriger Lösungen verschiedener Kationen und Anionen	83
19.2.2 Elektrodische Kupferraffination	83
19.2.3 Elektrolyse von Salzsäure	83
19.2.4 Technische Elektrolyseverfahren	83
Diaphragma-Verfahren	84
Quecksilber-Verfahren	84
19.3 Bleiakkumulator	84
19.3.1 1. Faraday'sches Gesetz	84
19.3.2 2. Faraday'sches Gesetz	85
20 Komplexverbindungen	86
20.1 Stabilität von Komplexverbindungen	86
20.2 Koordinationsverbindungen	86
20.3 Einteilung und Namen von Liganden	86
20.4 Ligandenaustausch (Substitutionsreaktionen)	87
20.5 Isomerie-Formen in der Komplexchemie	87
20.5.1 Koordinationsisomerie	87
20.5.2 Ionisationsisomerie	87
20.5.3 Hydratisomerie	87
20.5.4 Stereoisomerie	88
20.5.5 Optische Isomerie	88
20.6 18 Elektronen Regel (Edelgas-Regel)	88