

Skript zur "Grundvorlesung" Allgemeine und Anorganische Chemie

für Haupt- und Nebenfach Chemie

Peter G. Jones

**Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, TU Braunschweig**

Version 3.0: WS 2017-8

(letzte Änderung: 04.07.17)

Gebrauchsanweisung s. Kap. 24, "Organisatorisches"!

Lektüre: Empfohlene Standardtexte sind: Blaschette, Mortimer, Christen, Atkins, Binnewies,¹ Housecroft, Riedel ... Für Anfänger besonders zu empfehlen ist das "*Übungsbuch* Allgemeine und Anorganische Chemie" von Riedel/Janiak (de Gruyter, 2009). Einige Abbildungen sind diesen Büchern entnommen worden; bei solchen Abbildungen drücken die Verlage (noch) ein Auge zu (wofür vielen Dank!).

Die erste Version der Vorlesung (1989!) basierte größtenteils auf dem Buch von Blaschette, inzwischen sind viele Änderungen zu verzeichnen. Das erste in etwa vollständige Skript erschien 2007.

Fortgeschrittenes Material (für Hauptfach Chemie sowie Lebensmittelchemie geeignet) wird entsprechend gekennzeichnet (schwarzer Rand links).

Zahlen werden mit Dezimalpunkt geschrieben.

Viele numerische Aufgaben, die meisten mit Musterlösungen, sind in der Sonderschrift Arial Narrow zu erkennen (s. auch Klausuren mit Musterlösungen im Internet). Alle Musterlösungen sind ohne Gewähr!

Änderungsvorschläge (Fehler, Unklarheiten oder fehlende Themen) bitte beim Autor melden (p.jones@tu-bs.de).

¹ Viele Abbildungen im 2. Teil sind der Binnewies-CD (dem Begleitmaterial zum Buch) entnommen.

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Allgemeine Chemie

1. Grundbegriffe

1.1	Atommodell	8
1.2	Elemente, Nuklide, Isotope	10
1.3	Ionen, Moleküle	11
1.4	Die atomare Masseneinheit	13
1.5	Das Mol	14
1.6	Konzentrationen	15
1.7	Ideale und nicht-ideale Gase	15
1.8	Kernreaktionen	18

2. Struktur der Elektronenhülle

2.1	Einfache Definitionen und Prinzipien aus der Physik	21
2.2	Das Wasserstoffatom: Spektren und das klassische Modell	24
2.3	Das Bohr-Modell	26
2.4	Wellencharakter des Elektrons	27
2.5	Die Unschärfebeziehung	28
2.6	Die Schrödinger-Gleichung	29
2.7	Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom; Quantenzahlen und Orbitale ...	30
2.8	Räumliche Form einiger Orbitale	33
2.9	Spin-Quantenzahlen	37
2.10	Mehr-Elektronen-Atome; Durchdringung und Abschirmung	38
2.11	Das Aufbauprinzip	41
2.12	Das Periodensystem	43

3. Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität

3.1	Ionisierungsenergie	46
3.2	Elektronenaffinität	47
3.3	Metalle und Nichtmetalle	48
3.4	Magnetische Eigenschaften	49

4. Chemische Bindungen

4.1	Idealtypen (Zusammenfassung)	51
4.2	Die kovalente Bindung	52
4.3	Theorien der kovalenten Bindung	59
4.4	VSEPR-Theorie	71
4.5	Schwache Wechselwirkungen	74
4.6	Die ionische Bindung	79
4.7	Die Metallbindung	87
4.8	Dreizentrenbindungen	93
4.9	Die Gültigkeit der Oktettregel	95

5. Chemische Reaktionen I: Thermodynamische Aspekte

5.1	Wärme.....	97
5.2	Innere Energie, Enthalpie.....	97
5.3	Satz von Heß.....	99
5.4	Bildungsenthalpie.....	100
5.5	Satz von Heß : Rechenbeispiele.....	103
5.6	Dimensionsanalyse.....	104

6. Chemische Reaktionen II: Chemisches Gleichgewicht

6.1	Allgemeines, Definitionen.....	105
6.2	Entropie.....	106
6.3	Freie Enthalpie.....	109
6.4	Kinetische Hemmung.....	111
6.5	Massenwirkungsgesetz.....	112
6.6	Verschiebung von Gleichgewichten.....	113
6.7	Phasenumwandlungen.....	115

7. Chemische Reaktionen III: Kinetische Aspekte

7.1	Allgemeines, Definitionen.....	121
7.2	Konzentrationsabhängigkeit; Geschwindigkeitsgesetze.....	122
7.3	Detaillierte Betrachtung einiger Geschwindigkeitsgesetze.....	123
7.4	Temperaturabhängigkeit.....	124
7.5	Reaktionsmechanismen.....	127
7.6	Heterogene Reaktionen.....	128
7.7	Katalyse.....	129

8. Lösungen

8.1	Allgemeines, Definitionen.....	131
8.2	Elektrolyte und Nichtelektrolyte.....	132
8.3	Lösungswärme.....	133
8.4	Löslichkeitsgleichgewichte.....	135
8.5	Verteilungskoeffizienten.....	136
8.6	Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad.....	136
8.7	Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen.....	138
8.8	Gaslösungen.....	140

9. Säuren und Basen

9.1	Wasser als Lösungsmittel; Eigendissoziation.....	141
9.2	Säure-Base-Theorien.....	142
9.3	pH-Wert.....	146
9.4	Säurekonstanten.....	147
9.5	Dissoziationsgrad einer Säure.....	151
9.6	Indikatoren.....	152
9.7	pH-Werte von Salzlösungen.....	153
9.8	Säure-Base-Titrationen.....	154
9.9	Pufferlösungen.....	158

10. Löslichkeitsprodukte

10.1	Definition	160
10.2	Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt	161
10.3	Gleichioniger Zusatz	162
10.4	Fällungen in der chemischen Analyse	162

11. Redoxreaktionen

11.1	Oxidation und Reduktion	163
11.2	Oxidationszahlen.....	165
11.3	Disproportionierung, Redoxamphoterie	166
11.4	Ausgleichen von Redoxgleichungen.....	167
11.5	Redoxtitrationen.....	168

12. Elektrochemie

12.1	Erzwungene Redoxvorgänge; Elektrolyse	169
12.2	Spontane Redoxvorgänge	170
12.3	Elektrochemische Halbzellen und Zellen: Beispiele	171
12.4	Elektrodenbezeichnung.....	173
12.5	Schreib- und Zeichenkonventionen	173
12.6	Redoxpotentiale, Standardelektroden	174
12.7	Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen; <i>Nernst-Gleichung</i>	179
12.8	Zersetzungsspannung; die Rolle des Wassers.....	181
12.9	Elektrochemische pH-Bestimmung	182

Inhaltsverzeichnis, Teil 2: Anorganische Chemie

13. Wasserstoff

13.1	Einleitung.....	184
13.2	Darstellung, technische Produktion.....	185
13.3	Verbindungstypen.....	186

14. Gruppe 1, die Alkalimetalle

14.1	Einleitung.....	188
14.2	Vorkommen, Gewinnung.....	190
14.3	Eigenschaften.....	190
14.3	Verbindungen.....	191

15. Gruppe 2, die Erdalkalimetalle

15.1	Einleitung.....	193
15.2	Zweiwertigkeit.....	194
15.3	Vorkommen.....	194
15.4	Anwendungen.....	195
15.5	Biologische Rollen.....	196

16. Gruppe 13 (die Triele); Aluminium

16.1	Einleitung.....	197
16.2	Aluminium-Gewinnung.....	198
16.3	Eigenschaften des Aluminiums.....	199
16.4	Verbindungen des Aluminiums.....	200

17. Gruppe 14 (die Tetrele)

17.1	Einleitung.....	202
17.2	Kohlenstoff; Vorkommen, Strukturen, Eigenschaften.....	203
17.3	Methan und die Alkane.....	205
17.4	Kohlenstoffoxide, Kohlensäure und die Carbonate.....	206
17.5	Carbide.....	208
17.6	Blausäure und die Cyanide.....	209
17.7	Silicium; Vorkommen, Struktur, Gewinnung, Eigenschaften.....	210
17.8	Siliciumdioxid.....	211
17.9	Silicate.....	212
17.10	Zinn und Blei.....	214

18. Isomerie

18.1	Einleitung; Konstitutionsisomerie.....	216
18.2	Tautomerie.....	216
18.3	Konformation und Konfiguration.....	217
18.4	Stereoisomerie I: Konfiguration, Geometrische Isomerie.....	218
18.5	Stereoisomerie II: Enantiomerie und die R/S-Nomenklatur.....	219
18.6	Enantiomerentrennung; Enantiomerie bei Medikamenten.....	221

19. Gruppe 15 (die Pnictogene)

19.1	Einleitung.....	223
19.2	Stickstoff; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften	224
19.3	Ammoniak und die Ammoniumsalze	224
19.4	Stickoxide	226
19.5	Salpetersäure und die Nitrate	227
19.6	Umweltprobleme bei Stickoxiden.....	229
19.7	Phosphor; Vorkommen, Struktur, Gewinnung, Eigenschaften.....	230
19.8	Phosphoroxide und Phosphorsäuren	231
19.9	Phosphorchloride, Phosphan.....	232

20. Gruppe 16, die Chalcogene

20.1	Einleitung.....	234
20.2	Sauerstoff; Vorkommen, Strukturen, Eigenschaften	235
20.3	Sauerstoffverbindungen	235
20.4	Ozon.....	238
20.5	Schwefel; Vorkommen, Struktur, Gewinnung, Eigenschaften.....	239
20.6	Schwefelwasserstoff und die Sulfide	242
20.7	Schwefeloxide.....	243
20.8	Schwefelsäure und die Sulfate; Thiosulfate.....	244

21. Gruppe 17, die Halogene

21.1	Einleitung.....	247
21.2	Fluor; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften	248
21.3	Chlor; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften.....	248
21.4	Brom und Iod; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften	250
21.5	Halogenwasserstoffe und die Halogenide.....	253
21.6	Oxosäuren des Chlors	255

22. Gruppe 18, die Edelgase

22.1	Einleitung.....	258
22.2	Entdeckung	258
22.3	Gewinnung, Anwendungen.....	259
22.4	Reaktivität.....	260

23. Die Übergangsmetalle

23.1	Einleitung und Definitionen.....	262
23.2	Allgemeine Eigenschaften	263
23.3	Kristallfeldtheorie	265
23.4	π -Akzeptorliganden	273
23.5	Organometallverbindungen.....	275
23.6	Stabilitätskonstanten	277
23.7	Komplexbildung und die Stabilität von Oxidationsstufen.....	278
23.8	Großtechnische Gewinnung einiger Metalle	279

24. Organisatorisches

24.1	Wie studiert man effektiv?	284
24.2	Die Klausur	284

Teil 1: Allgemeine Chemie

1. Grundbegriffe (einschl. Atomtheorie)

1.1 Atommodell

Wir gehen davon aus, dass die Materie aus Atomen besteht!² Die Abstände zwischen benachbarten Atomen (vgl. Abschn. 4.2.3) betragen größenordnungsmäßig $100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.³ Atome können also als Kugeln⁴ mit Radien $\approx 10^{-10} \text{ m}$ betrachtet werden.

Elementarteilchen: Atome sind *nicht* die kleinsten Bausteine der Materie, sondern sind in kleinere Teilchen spaltbar. Es sind einige hundert solche Elementarteilchen bekannt, von denen nur drei für den Atombau und somit für die Chemie unmittelbar wichtig sind (Tab. 1.1):

Tab. 1.1: Elementarteilchen

Name	Symbol	Masse (kg)	Ladung (C)	Entdeckung
Elektron	e	9.109×10^{-31}	$-1.602 \times 10^{-19} = -e_0$	1897
Proton	p	1.673×10^{-27}	$+1.602 \times 10^{-19} = +e_0$	1911
Neutron	n	1.675×10^{-27}	0	1932

(i) Vom *Betrag* her gilt: Ladung des Elektrons = Ladung des Protons = Elementarladung e_0 . Die *Vorzeichen* sind jedoch unterschiedlich und müssen je nach Zusammenhang angegeben werden.

(ii) Masse des Protons \approx Masse des Neutrons

(iii) (Masse des Elektrons)/(Masse des Protons oder Neutrons) $\approx 1/1840$

(iv) vollständige Symbole in Zweifelsfällen: e^- , p^+

Verteilung der Teilchen im Atom: Eines der frühesten Atommodelle war das willkürliche „Plum-Pudding-Modell“, nach dem Elektronen wie negative Rosinen in einem Pudding aus positiver Ladung verteilt seien (ohne experimentelle Bestätigung und aus heutiger Sicht etwas lächerlich).

² Die detaillierte historische Entwicklung der Atomtheorie ist faszinierend, kann aber aus Zeitgründen nur zum Nachlesen empfohlen werden.

³ Die *Ångström*-Einheit (Å) ist eine nicht-SI-Einheit, die in der Strukturchemie oft verwendet wird. Tatsächliche interatomare Abstände (*Bindungslängen*, Abschn. 4.2.3) liegen größenordnungsmäßig bei etwa 1 \AA .

⁴ Sind Atome wirklich kugelförmig?

Nach dem Rutherford-Experiment (Beschließung einer dünnen Goldfolie mit Alpha-Teilchen, Abb. 1.1, 1.2) besteht ein Atom aus einem sehr kleinen positiven *Kern* (Radius $\approx 10^{-15}$ m) und der viel größeren *Elektronenhülle* (Radius $\approx 10^{-10}$ m); vgl. Buchtitel "Die Fliege in der Kathedrale". Der Kern besteht aus *Nukleonen* (= Protonen und Neutronen; Letztere wurden erst nach dem Rutherford-Experiment entdeckt). Der kleine Kern bestimmt die Masse des Atoms, und die leichten Elektronen bestimmen sein Volumen. Die Elektronen "ertasten" die Umgebung eines Atoms und bestimmen somit seine chemischen Eigenschaften.

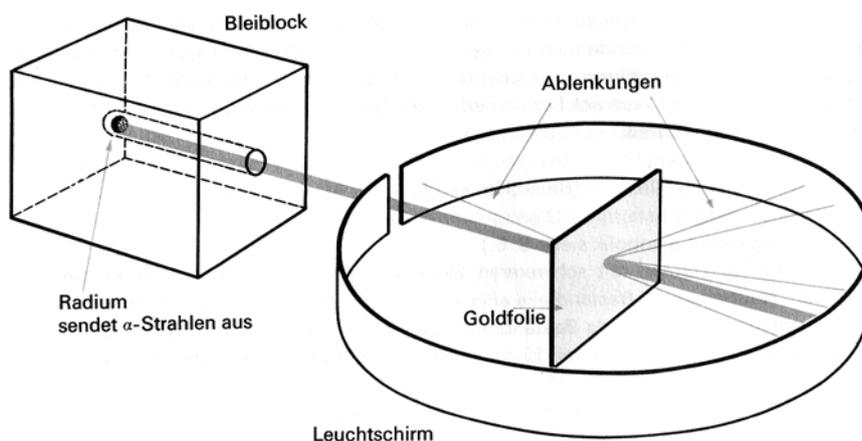


Abb. 1.1: Das Rutherford-Experiment (1913): Ausführung.

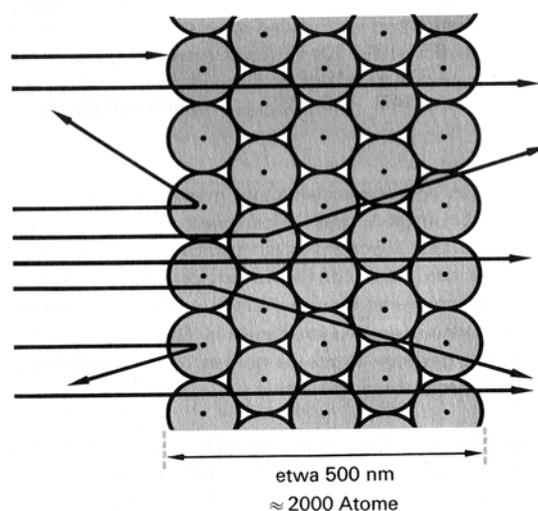


Abb. 1.2: Das Rutherford-Experiment: Deutung. Nur wenige α -Teilchen (etwa 1 aus 100000) werden von den sehr kleinen, positiv geladenen Kernen (elektrostatisch) signifikant ausgelenkt.

Aufgabe: 25 g Gold wird zu einer gleichmäßigen dünnen Folie mit Gesamtfläche 1.810 m² gehämmert. Berechnen Sie die Folienstärke in mm. [Dichte von Gold = 19.3 g/cm³].

Lösung: $M = V\rho$ (M = Masse, V = Volumen, ρ = Dichte)

Alles auf cm-Basis! Die Stärke sei d cm; $V = \text{Fläche} \times d$

$$25 = 18100 \times d \times 19.3$$

$$d = 25 / (18100 \times 19.3) = 0.0000716 \text{ cm} = 0.000716 \text{ mm}$$

Im ungeladenen Atom muss gelten: Anzahl der Protonen (*Kernladungszahl* oder *Ordnungszahl* Z) = Anzahl der Elektronen; die entsprechenden Ladungen sind $\pm Ze_0$, wobei man oft einfach $\pm Z$ schreibt. Die *Neutronenzahl* hat das Symbol N (üblich ist $N \geq Z$). Die *Massenzahl* A ist die Gesamtzahl an Nukleonen; $A = N + Z$ (A , N und Z sind alle *ganze Zahlen*). Der *Neutronenüberschuss* ($N - Z$) nimmt unregelmäßig mit Z zu.

Ein Atom wird zusammengehalten (i) durch günstige elektrostatische Anziehungen zwischen Elektronen und Kern sowie (ii) durch *Kernkräfte*, die stärker als die elektrostatischen Abstoßungen im Kern sind, zwischen Nukleonen.

1.2 Elemente, Nuklide, Isotope

Ein *Element* besteht aus Atomen mit gleicher Kernladungszahl Z . Das chemische Verhalten eines Atoms wird von seinen Elektronen bestimmt (s. u.), und die Zahl der Elektronen ist gleich der Zahl der Protonen, d. h. alle Atome eines bestimmten Elements weisen identisches chemisches Verhalten auf. Bei chemischen Reaktionen spielen nur die Elektronen eine Rolle, Z und N verändern sich nicht.

Elemente sind bekannt für $Z = 1, 2, 3, \dots$ lückenlos bis etwa 118;⁵ nach und nach werden neue, schwerere Elemente (in der Regel extrem kurzlebig, Abschn. 1.8) künstlich hergestellt. Jedes Element hat einen Namen und ein *Symbol*, bestehend aus einem oder zwei Buchstaben (z. B. Eisen, Fe).⁶

Konstantes Z impliziert nicht unbedingt konstantes N ; jedes Element kann im Prinzip aus verschiedenen Atomsorten mit unterschiedlichem N (aber konstantem Z) bestehen.

Ein *Nuklid* ist eine Atomsorte mit definiertem N und Z . *Isotope* sind Nuklide mit konstantem Z , also unterschiedliche Atomsorten *desselben* Elements.

Isotopensymbole (z. B. ${}^{19}_9\text{F}$) sind wie folgt zu interpretieren: oben links, Massenzahl; unten links, Kernladungszahl. Das Elementsymbol definiert Z , so dass auf Z verzichtet werden kann. Beim Wasserstoff haben die Isotope spezielle Namen und ggf. Symbole: ${}^1_1\text{H}$ Protium, ${}^2_1\text{H}$ (oder ${}^2_1\text{D}$) Deuterium, ${}^3_1\text{H}$ (oder ${}^3_1\text{T}$) Tritium.

⁵ Zu den neuesten gehören Röntgenium, Rg, $Z = 111$; Copernicium, Cn (warum nicht Cp?!), $Z = 112$; Flerovium, Fl, $Z = 114$; Livermorium, Lv, $Z = 116$. Die Elemente mit $Z = 113, 115, 117, 118$ haben noch keine offiziellen Namen (Stand: 01.2014).

⁶ Bei noch nicht endgültig benannten Elementen wird der Name aus der Ordnungszahl des Elements abgeleitet und das Symbol besteht aus *drei* Buchstaben, z. B. das Element mit der Ordnungszahl 118 heißt Ununoctium mit dem Symbol Uuo.

Nuklide können stabil oder instabil (*radioaktiv*, aus Lat. *radius* = Strahl; Abschn. 1.8) sein. Instabile Nuklide stoßen mit einer gewissen mittleren Geschwindigkeit Elementarteilchen oder Kernbruchstücke ab (ggf. von elektromagnetischer Strahlung hoher Energie begleitet) und wandeln sich dabei in andere Nuklide um. In der Natur sind 270 stabile und etwa 70 radioaktive Nuklide bekannt. Etwa 1000 weitere instabile Nuklide können künstlich hergestellt werden.

Manche Elemente (z. B. Fluor, Phosphor, Iod, Gold) sind *isotopenrein* (bestehen aus nur einem stabilen Isotop). Elemente, die aus mehreren Isotopen bestehen, heißen *Mischelemente*; die meisten stabilen Isotope (10) hat das Zinn. Die Elemente Technetium und Promethium sowie alle Elemente ab Polonium bestehen ausschließlich aus radioaktiven Nukliden.

Bei Mischelementen sind die prozentualen Anteile der Isotope (*relative Isotopenhäufigkeiten*) so gut wie konstant (Tab. 1.2). Schwankungen kann es bei Endgliedern radioaktiver Zerfallsreihen (s. u.) geben.

Tab. 1.2: Isotopenhäufigkeiten (Beispiele)

Element	Isotop/Häufigkeit	Isotop/Häufigkeit	Isotop/Häufigkeit
Wasserstoff	¹ H 99.9855	² D 0.0145	³ T * Spuren
Kohlenstoff	¹² C 98.892	¹³ C 1.108	¹⁴ C * Spuren
Stickstoff	¹⁴ N 99.6337	¹⁵ N 0.3663	
Sauerstoff	¹⁶ O 99.759	¹⁷ O 0.037	¹⁸ O 0.204
Fluor	¹⁹ F 100		
Chlor	³⁵ Cl 75.53	³⁷ Cl 24.47	

* Radioaktiv

1.3 Ionen, Moleküle

Atome können Elektronen aufnehmen oder abgeben (das sind chemische Veränderungen!): z. B. beim Natrium ($Z = 11$, Kernladung +11, Hüllenladung -11 im Neutralatom) führt die Abgabe eines Elektrons zu einer Überschussladung +1; beim Fluor ($Z = 9$) führt die Aufnahme eines Elektrons zur Überschussladung -1. Solche geladenen Atome heißen *Ionen* (positive sind *Kationen*, negative *Anionen*). Die Bildung eines Ions heißt *Ionisierung* (Ionisation), wobei dieses Wort in der Praxis fast immer die Entfernung eines Elektrons (oder mehrerer Elektronen) unter Bildung eines Kations bedeutet.

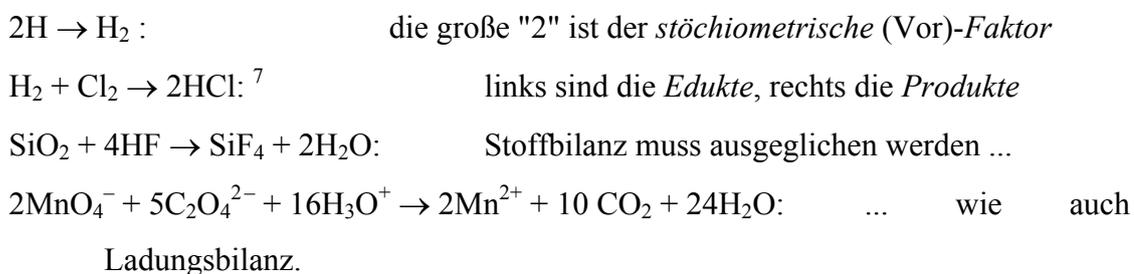
Atome können Wechselwirkungen miteinander eingehen und bilden dabei Atomverbände oder *Moleküle* (s. u.). Molekülformeln (chemische Formeln) bestehen aus Elementensymbolen

mit tiefgestellten Atomzahlen (soweit $\neq 1$), z. B. H_2SO_4 . Die Formel gibt keine Informationen über die Bindungsverhältnisse oder *Konnektivität* (welche Atome sind an welche anderen gebunden?) des Moleküls, z. B. im Molekül H_2SO_4 gibt es keine Bindungen H—S! Unendliche (polymere) Moleküle werden als Formel mit kleinsten ganzzahligen Indizes angegeben, z. B. SiO_2 . Auch Moleküle können Ionen bilden, z. B. NO_2^+ , O_2^{2-} . Das allgemeine Wort für ein Atom, Molekül (ggf. polymer) oder Ion ist eine *Spezies*.

Eine chemische *Verbindung* ist ein Stoff, der aus Atomen mehrerer (>1) Elementen besteht; diese stehen in einem bestimmten und konstanten ganzzahligen Verhältnis zueinander und bilden auf atomarer Ebene Atomverbände (Moleküle), z. B. HF, SiO_2 , NaCl. Die Moleküle H_2 , O_3 usw. sind keine Verbindungen, denn ihre Atome sind gleich; für solche Verbände wird die Bezeichnung "Element" verwendet. — *Vorsicht*, Mehrdeutigkeit! Bedeutet "Wasserstoff" (i) das Element im Allgemeinen oder eine makroskopische Probe davon (ii) ein H-Atom oder (iii) das Molekül H_2 (die normale Form des Elements)? In Zweifelsfällen wird Letzteres als "Diwasserstoff" bezeichnet.

Reaktion: Eine chemische Reaktion ist ein Vorgang, bei dem eine Umverteilung der Atome bestimmter Spezies erfolgt. Reaktionen werden durch chemische Gleichungen beschrieben.

Beispiele chemischer Gleichungen:



Es ist wichtig, zwischen dem einfachen Mischen zweier (ggf. mehrerer) Substanzen und einer chemischen Reaktion zwischen diesen Substanzen zu unterscheiden. In der Regel gilt beim Mischen: (i) es kann in allen Mengenverhältnissen der Substanzen erfolgen; (ii) der Energieumsatz ist gering; und (iii) die einzelnen Komponenten können durch physikalische Vorgänge wieder getrennt werden (Beispiel: Eisen + Schwefel). Bei chemischen Reaktionen gilt i. A. jeweils das Gegenteil.

⁷ Zu lesen/verstehen als: Ein Molekül Wasserstoff reagiert mit einem Molekül Chlor zu zwei Molekülen Chlorwasserstoff (und entsprechend für die anderen Gleichungen)

1.4 Die atomare Masseneinheit

Nuklidmassen können mittels *Massenspektrometrie* sehr präzise gemessen werden. Die üblichen Einheiten bei Atomen und Molekülen sind nicht Kilogramm, sondern *atomare Masseneinheiten* mit Symbol "u".⁸

Definition: 12 u ist die Masse eines Atoms des Nuklids ^{12}C

Die Definition wurde so gewählt, damit das leichteste Nuklid ^1H — und somit auch das Proton sowie das Neutron — eine Masse *etwa* gleich 1 u hat.⁹ Statt der korrekten Bezeichnung *Atommasse* wird oft salopp "Atomgewicht" verwendet.

Danach hat ein Atom ^{12}C eine Masse von $12 \text{ u} = 1.99264 \times 10^{-26} \text{ kg} \Rightarrow 1 \text{ u} = 1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$; Masse des Elektrons = $5.48593 \times 10^{-4} \text{ u}$, Masse des Protons = 1.00727 u, Masse des Neutrons = 1.00866 u. Nuklidmassen weichen geringfügig von ihrer jeweiligen Massenzahl (einer ganzen Zahl!) ab, z. B. ^2D 2.014102, ^{16}O 15.994915, ^{19}F 18.998405, jedoch ^{12}C 12.000000... (Definition!). Gründe dafür sind: (i) Die Massen von Protonen und Neutronen sind nicht exakt gleich 1 (ii) Die Bindungsenergie des Kerns ist äquivalent zu einem Massenverlust (wird für Hauptfachchemiker vertieft, s. u.).

Für ein Mischelement ergibt sich aus den relativen Häufigkeiten und den einzelnen Isotopmassen eine *mittlere Atommasse M*:

$$M = \Sigma (\text{Nuklidmasse} \times \text{Häufigkeit})/100$$

z. B. bei Chlor, $M = \{(34.9689 \times 75.53) + (36.9569 \times 24.47)\}/100 = 35.453 \text{ u}$. Bei einem Molekül ist die *Molekülmasse* (salopp: Molekulargewicht) die Summe der im Molekül enthaltenen Atommassen M , z. B. H_2O , $M = 2 \times 1.0080 + 15.9994 = 18.0154 \text{ u}$.

⁸ u = unified atomic mass unit (man hatte sich auf die ^{12}C -Skala geeinigt).

⁹ Man hat zunächst, ganz logisch, die Masse des leichtesten Atoms H gleich 1 definiert. Etwa Mitte des 19. Jahrhunderts wurde jedoch klar, die Masse des Sauerstoffs lässt sich wesentlich präziser als die des Wasserstoffs messen, so ging man auf die Basis "Masse des Sauerstoffatoms = 16" über. Etwa hundert Jahre später verwendeten die Chemiker Massen auf Basis des natürlichen Isotopengemischs des Sauerstoffs, die Physiker jedoch signifikant unterschiedliche Massen auf Basis des reinen Isotops ^{16}O . Da man sich nicht einigen konnte, wurde als neue Basis ^{12}C gewählt.

Energieeinheiten (s. auch Abschn. 2.1.3)

Durch die Äquivalenz von Masse und Energie ($E = mc^2$ mit $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) ist 1 kg äquivalent zu $9 \times 10^{16} \text{ J}$.

Die Energieeinheit der Atomphysik ist das *Elektronenvolt* (eV); 1 eV ist die Energie, die ein Elektron aufnimmt, wenn es eine Potentialdifferenz von 1 V durchläuft. Umrechnungsfaktoren $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ oder 96.5 kJ/mol (Definition *Mol* s. Abschn. 1.5); $1 \text{ kg} = 5.61 \times 10^{29} \text{ MeV}$; $1 \text{ u} = 931 \text{ MeV}$.

Massendefekt: Die Bildung eines Kerns aus Nukleonen setzt viel Energie frei, deswegen wird die Masse weniger. Aus der Masse z. B. des Nuklids $^{16}\text{O} = 15.99492 \text{ u}$, verglichen mit der Masse der "Komponenten" (8 Nuklide $^1\text{H} + 8 \text{ Neutronen}$)¹⁰ ergibt sich ein *Massendefekt* von $-15.99492 + 8(1.00783 + 1.00866) = 0.137 \text{ u} = 128 \text{ MeV}$.

1.5 Das Mol

Bei chemischen Synthesen verwendet man (größenordnungsmäßig) Grammengen der Edukte. Es wäre hilfreich, eine Einheit zu definieren, die einen Zusammenhang zwischen Atommassen und Grammengen bildet. Das *Mol* ist die Stoffmengeneinheit für makroskopische Mengen. Definition:

Ein Mol eines Stoffes ist die Stoffmenge, die so viele Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, ...) enthält wie $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$. Diese Zahl, die *Avogadro-Konstante* oder *Avogadro-Zahl* N_A , beträgt 6.02217×10^{23} .¹¹

Ein Molekül mit Molekülmasse M wiegt $M/12$ mal so viel wie ein Atom $^{12}\text{C} \Rightarrow$

Ein Mol solcher Moleküle wiegt $M/12$ mal so viel wie ein Mol ^{12}C (= 12 g, Definition). Es folgt:

Das Mol ist (zahlenmäßig) gleich der Molekülmasse, jedoch mit Einheiten *Gramm*.

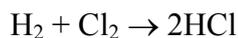
Ein Mol Cl_2 sind $2 \times 35.453 = 70.906 \text{ g}$, ein Mol NaCl sind $22.990 + 35.453 = 58.443 \text{ g}$.

Die Ladung von einem Mol Elektronen = $-N_A \times e_0 = -9.649 \times 10^4 \text{ C}$; die entsprechende positive Ladungsmenge ist definiert als 1 *Faraday*, $F = +9.649 \times 10^4 \text{ C}$.

¹⁰ Wie ist die Kernbildungsenergie des Nuklids ^1H ?

¹¹ (i) Der Name *Avogadro-Zahl* wurde nach dessen Tod von Loschmidt vorgeschlagen, der als erster die Zahl bestimmte. Die *Loschmidt'sche Zahl* hingegen ist die Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit (cm^3) eines Gases. (ii) Die Avogadro-Zahl ergibt sich auch als (Masse von 1 mol ^{12}C /Masse von 1 Atom ^{12}C) = $0.012/(1.99624 \times 10^{-26})$. (iii) Die Avogadro-Zahl sollte man auswendig lernen!

Der Begriff Mol hilft, miteinander reagierende Massen der Edukte zu berechnen:



d. h. Ein Molekül Wasserstoff reagiert mit einem Molekül Chlor zu zwei Molekülen Chlorwasserstoff, oder 2.016 u Wasserstoff reagieren mit 70.906 u Chlor ...

Auf Mole (makroskopische Stoffmengen) aufskaliert: ein Mol Wasserstoff reagiert mit einem Mol Chlor zu zwei Molen Chlorwasserstoff, oder 2.016 g Wasserstoff reagieren mit 70.906 g Chlor ...

1.6 Konzentrationen

Die Konzentration einer Lösung wird am besten als *Molarität*, in Einheiten mol L^{-1} ,¹² Abkürzung M, angegeben. Als Symbol für die Konzentration werden eckige Klammern verwendet, z. B. $[\text{HCl}] = 0.2 \text{ M}$ bedeutet "Konzentration der HCl-Lösung ist 0.2 mol L^{-1} ". Als Alternative (aber altmodisch) gilt die Angabe als Gewichtsprozent; eine x -%ige Lösung enthält x g des gelösten Stoffs pro 100 g Lösung.

Aufgabe: Normaler Zucker ist $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Wie ist die Molarität einer 10%igen Lösung (in Wasser) unter der Annahme, das Flüssigkeitsvolumen ändere sich beim Lösen nicht? **Lösung:** Molmasse = 342.30. Eine 10%ige Lösung heißt 10 g Zucker auf 100 g Lösung oder 10 g Zucker auf 90 g Wasser (nicht 100 ml!). Wenn das Flüssigkeitsvolumen unverändert bleibt, sind das 90 ml; 10 g Zucker sind $10 / 342.30$ mol. Auf 1 L Wasser kommen also $(10 / 342.3) \times (1000 / 90)$ mol, die molare Konz. ist 0.325 M.

1.7 Ideale und nicht-ideale Gase

1.7.1 Das ideale Gasgesetz

Verglichen mit Festkörpern und Flüssigkeiten sind Gase eine sehr "verdünnte" Form der Materie, mit großen Abständen zwischen den Molekülen; die Dichte von normaler Luft beträgt nur $0.00129 \text{ g cm}^{-3}$. Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen sind also gering. Man definiert:

¹² (i) Als Einheitenzeichen wird mol kleingeschrieben (vgl. Kilogramm/kg; das Wort "Mol" kann man im Gegensatz zu "Kilogramm" kaum kürzen!). (ii) Der (oder auch das!) Liter ist keine SI-Einheit, denn er basiert nicht direkt auf dem Längenmaß Meter ($1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 0.001 \text{ m}^3$), findet aber eine breite Anwendung. Logischer wäre die SI-Einheit Kubikmeter (mit Konzentrationen in mol/m^3); allerdings arbeitet man selten mit Kubikmetern Lösung. In der Regel führt das zu keinen Problemen, es gibt aber Ausnahmen (Abschn. 8.7).

Ein *ideales Gas* hat *keine* intermolekularen Wechselwirkungen, und seine Moleküle haben ein im Vergleich zum Gasvolumen vernachlässigbares Eigenvolumen.

In der Praxis verhalten sich Gase wie Argon, Wasserstoff, Sauerstoff, die sich nicht leicht verflüssigen lassen (die *permanenten* Gase, vgl. Abschn. 6.7.4), in etwa ideal.

Bei einem idealen Gas gilt das *ideale Gasgesetz* $PV = nRT$

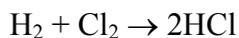
mit V = Volumen, (üblicherweise in L); P = Druck (engl. *pressure*) (in Pascal = N m^{-2} , bar = 10^5 Pa oder atm = 1.013 bar);¹³ T = Temperatur (K); n = Molzahl; R = Gaskonstante in passenden Einheiten (z. B. 0.083145 bar L $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, oder 0.08206 atm L $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, oder 8.3145 J $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Bei diesem SI-Wert muss der Druck in Pa und das Volumen in m^3 sein!).

1.7.2 Sonderformen des idealen Gasgesetzes

Bei konstanter Temperatur gilt $PV = \text{konstant}$ (Gesetz von *Boyle*); bei konstantem Druck $V/T = \text{konstant}$ (*Gay-Lussac*) und bei konstantem Volumen $P/T = \text{konstant}$ (*Amontons*).

Für 1 Mol gilt $V = RT / P = 22.414$ L (das *Molvolumen*) bei 1 atm und 0 °C (*Normalbedingungen*).

Das Volumen eines idealen Gases ist proportional zur Molzahl und unabhängig von der chemischen Natur des Gases. Daraus folgt das *Volumengesetz*: die Volumina gasförmiger Stoffe, die miteinander reagieren, stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander (Voraussetzung: alle Volumina beziehen sich auf die gleiche Temperatur und den gleichen Druck!). Die Gleichung



bedeutet (s. o.), ein *Mol* Wasserstoff reagiert mit einem *Mol* Chlor zu zwei *Molen* Chlorwasserstoff, und somit auch: ein *Volumen* Wasserstoff reagiert mit einem *Volumen* Chlor zu zwei *Volumina* Chlorwasserstoff.

¹³ vgl. alte Einheit *Torr*; 1 torr = 1 mm Quecksilber beim Quecksilberbarometer (eine Quecksilbersäule wird vom Luftdruck bis zu einer bestimmten Höhe unterstützt). 1 atm = 760 torr (oder 760 mm Hg). Das Torr ist benannt nach Torricelli (einem Assistenten Galileo Galileis), der das Quecksilberbarometer erfand

1.7.3 Partialdruck

Gase sind unbeschränkt miteinander mischbar. In einem Gasgemisch ist jedes einzelne Gas i in seinem Verhalten unabhängig von den anderen Gasen (sofern keine Reaktion eintritt!): $P_i = n_iRT/V$.

Gesetz von Dalton: Der Gesamtdruck eines Gasgemischs ist gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Komponenten, $P_{\text{ges}} = \Sigma P_i$.

Es folgt: $P_i/P_{\text{ges}} = n_i/n_{\text{ges}} = x_i$ (Molenbruch). *Beispiel:* Die Luft besteht zu 21 Volumen-% aus Sauerstoff. Bei einem Luftdruck von 1.00 atm beträgt der Partialdruck des Sauerstoffs also 0.21 atm.

1.7.4 Teilchengeschwindigkeit eines Gases

Die kinetische Energie eines Teilchens (KE) mit Masse m und Geschwindigkeit v ist aus der klassischen Mechanik bekannt: $KE = mv^2/2$. Aus der Boltzmann-Verteilung gilt auch: (mittlere KE) = $3kT/2$ (k ist die Boltzmann-Konstante = 1.38×10^{-23} J/K), so dass $v^2 = 3kT/m = 3RT/M$ ($R = N_A k$; M ist die Molmasse). Die Geschwindigkeiten errechnen sich zu einige hundert m/s.

Wegen der Geschwindigkeits- und Energieverteilung der Moleküle (Abb. 1.3) spricht man besser von der mittleren KE und der mittleren Geschwindigkeit; eine höhere Geschwindigkeit bedeutet eine höhere Temperatur. Bei idealen Gasen ist die mittlere KE proportional zur Temperatur. Druck entsteht durch Kollisionen der Gasmoleküle mit der Gefäßwand.

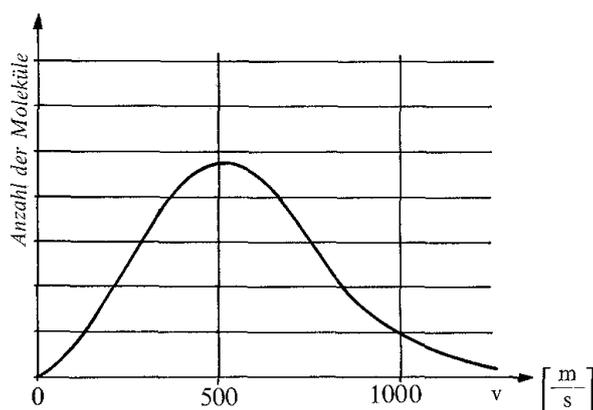


Abb. 1.3: Geschwindigkeitsverteilung von Stickstoffmolekülen bei 20° C.

1.7.5 Reale Gase

Reale Gase bedürfen wegen zwei Faktoren einer Korrektur des idealen Gasgesetzes. (i) Wegen des Eigenvolumens der Moleküle wird das Volumen zu $(V - nb)$, wo b eine Konstante ist. (ii) Attraktive Wechselwirkungen reduzieren den Druck; es gibt weniger Zusammenstöße, und ihre Kraft wird auch herabgesetzt, so dass der Effekt proportional zum Quadrat der Konzentration ist.

Der "wahre" Druck ist also $(P + \frac{an^2}{V^2})$, wo a eine Konstante ist. Ein korrigiertes Gasgesetz wäre $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ (kubisch in V !). Für jedes Gas müssen die Konstanten a und b bestimmt werden.

Aufgabe: Für das nicht-ideale Gas Ethanol betragen die Konstanten der *van der Waals*-Gleichung $a = 12.02 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0.0841 \text{ L mol}^{-1}$. Berechnen Sie den Druck einer gasförmigen Ethanolprobe, wobei 3 mol Ethanol ein Volumen von 2 L bei 500 K einnehmen, nach der idealen und nach der *van der Waals*-Gleichung [Gaskonstante $R = 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$].

Lösung: *Ideal:* $P = nRT/V = 3 \times 0.08206 \times 500/2 = 61.55 \text{ atm}$. *vdW:* $P = [nRT/(V - nb)] - [an^2/V^2]$
 $= [3 \times 0.08206 \times 500/(2 - 3 \times 0.0841)] - [12.02 \times 3^2/2^2] = [123.09/1.7477] - [108.18/4]$
 $= 70.430 - 27.045 = 43.49 \text{ atm}$.

1.8 Kernreaktionen

Kernreaktionen sind Vorgänge, bei denen sich Z - und/oder N -Werte ändern (also keine *chemischen* Reaktionen).

Eine Art Kernreaktion ist der radioaktive Zerfall. Instabile Nuklide zerfallen mit einer (bei makroskopischen Mengen) für das jeweilige Nuklid charakteristischen Geschwindigkeit.¹⁴ Ist N die Zahl der noch vorhandenen Kerne, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit proportional zu

dieser Zahl: $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$.

Integrieren ergibt: $\ln N = -\lambda t + c$ (c ist eine zu bestimmende Konstante). Gibt es N_0 Kerne bei Zeit 0 sowie N_t bei Zeit t , so muss gelten $c = \ln N_0$ und somit $\ln(N_t/N_0) = -\lambda t$, oder als Exponent $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$.

¹⁴ Als Maß für die Aktivität einer radioaktiven Substanz dient (unter anderen) die Einheit *Becquerel* (Bq); ein Zerfallsprozess pro Sekunde ist 1 Bq.

Die *Halbwertszeit* $t_{1/2}$ ist die Zeit, nach der die Hälfte der ursprünglichen Menge zerfallen ist: $N_{t_{1/2}} = N_0/2$, $\Rightarrow t_{1/2} = (\ln 2)/\lambda$. Halbwertszeiten liegen im Bereich 10^{-9} s bis 10^{14} a (z. B. ^{14}C 5730 a, ^{238}U 4.5×10^9 a)

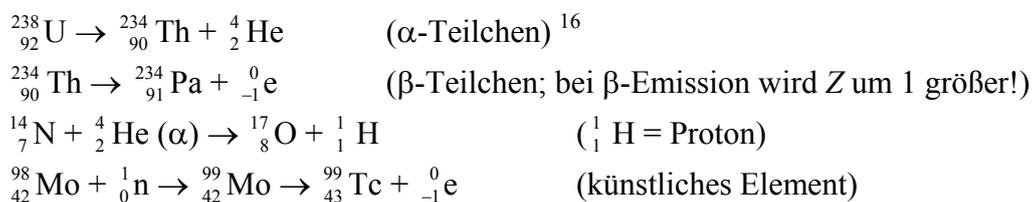
Emissionstypen: (i) α -Radioaktivität, Emission von α -Teilchen (He-Kernen); (ii) β -Radioaktivität, Emissionen von β -Teilchen (Elektronen; werden *im Kern* durch $n \rightarrow p + e$ erzeugt);¹⁵ (iii) Beide Typen werden oft von γ -Emission (γ -Strahlung, elektromagnetische Strahlung hoher Energie) begleitet.

Aufgabe: Das Nuklid ^{209}Bi galt bis vor kurzem als das einzige stabile Isotop des Bismuths; man hat inzwischen festgestellt, dass es mit einer Halbwertszeit von 4.5×10^{19} a α -Teilchen emittiert (vgl. Alter des Weltalls ca. 10^{10} a). Wieviele Atome zerfallen pro Tag bei 1 mol ^{209}Bi ? Tipp: Als Näherung: $e^{-x} \approx (1-x)$ bei kleinem x .

Lösung: Standardgleichung: $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$; N_t ist die Zahl der Kerne, die nach einer Zeit t noch da sind!! Hier gilt: Startmenge $N_0 = N_A$ (Avogadro-Zahl), $t_{1/2} = (\ln 2)/\lambda$ oder $\lambda = (\ln 2) / (4.5 \times 10^{19} \times 365)$ (Zeitangabe in Tagen). Es wird aber danach gefragt, wie viele Kerne zerfallen; diese Zahl sei N_Z , so dass $N_t = N_0 - N_Z$ oder $N_Z = N_0 - N_t = N_0 (1 - e^{-\lambda t})$. Nun ist λt nach 1 Tag [$t = 1$] eine *sehr* kleine Zahl, so dass $e^{-\lambda t} = (1 - \lambda t)$, oder $N_Z = N_0 \lambda t = [6 \times 10^{23} \times (\ln 2)] / [4.5 \times 10^{19} \times 365] = 25$.

Kernreaktionen können auch z. B. durch Beschuss mit anderen Teilchen erzwungen werden.

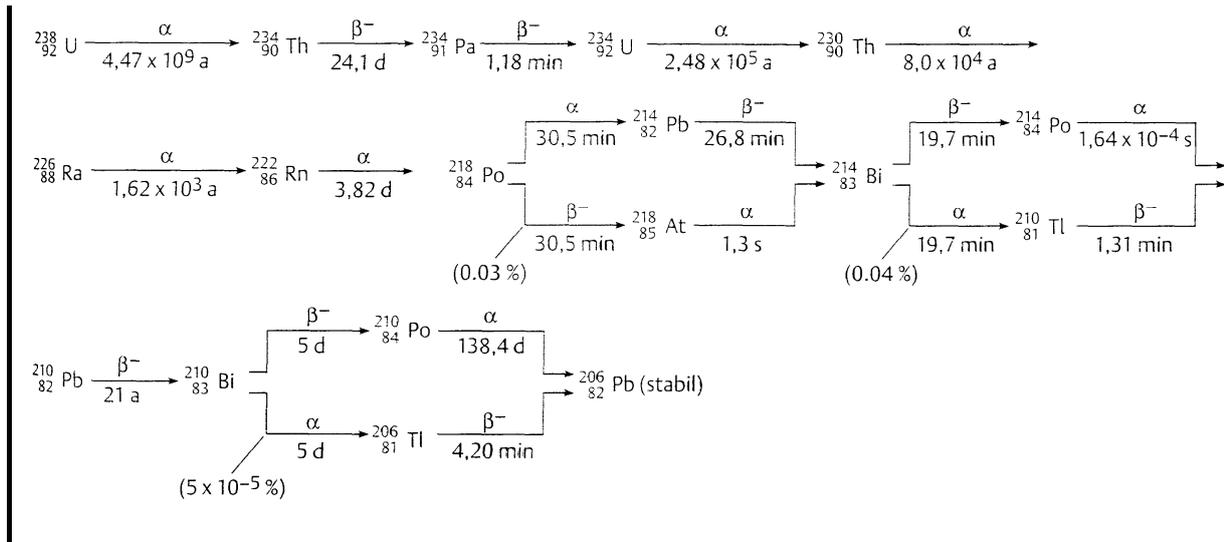
Kernreaktionsgleichungen berücksichtigen den chemischen Zustand eines Atoms (d. h. die Elektronenhülle) *nicht*. ΣA und ΣZ bleiben konstant. Bei Elektronen wird die Ladung -1 formal als Kernladungszahl -1 dargestellt.



Oft zerfallen die Produkte weiter und bilden eine *Zerfallsreihe* (bis ein stabiles Nuklid entsteht), z. B. von $^{238}_{92}\text{U}$ ausgehend (Abb. 1.4).

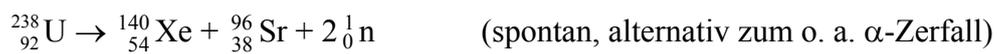
¹⁵ Es entsteht dabei auch ein *Antineutrino* (für Physiker wichtig, für Chemiker weniger relevant).

¹⁶ Warum darf man α -Teilchen, die keine Elektronen besitzen, als ${}^4_2\text{He}$ schreiben?

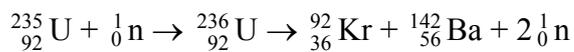
Abb. 1.4: Zerfallsreihe von ^{238}U .

Eine weitere Art der Kernreaktion ist die *Kernspaltung*, wobei Kernbruchstücke entstehen.

Diese kann entweder spontan sein:



oder erzwungen werden (z. B. durch Neutronenbeschuss):



2. Struktur der Elektronenhülle

Die chemischen Eigenschaften von Atomen beruhen auf dem Verhalten ihrer Elektronen. Diese bewegen sich nicht willkürlich, sondern unterliegen bestimmten Gesetzmäßigkeiten. Um die Struktur der Elektronenhülle zu verstehen, benötigen wir einige einfache Ergebnisse aus der Physik, insbesondere aus den Bereichen Mechanik, Elektrostatik und Wellentheorie. Siehe auch *Dimensionsanalyse*, Abschn. 5.6.

2.1 Einfache Definitionen und Prinzipien aus der Physik

2.1.1 Mechanik

(i) *Kraft*: Eine Kraft von 1 *Newton* (N) beschleunigt eine Masse vom 1 kg um 1 m/s^2 . (ii) *Arbeit*: Bewegt sich eine Kraft von 1 N über eine Strecke von 1 m, so wird 1 *Joule* (J) Arbeit geleistet. (iii) *Leistung*: Eine Leistung von 1 J/s ist ein *Watt* (W).¹⁷ (iv) *Impuls, kinetische Energie*: Ein Gegenstand mit Masse m , der sich mit linearer Geschwindigkeit v bewegt, hat einen *Impuls* mv und *kinetische Energie* $\frac{1}{2}mv^2$; bei einer kreisförmigen Bewegung mit Radius r beträgt der *Drehimpuls* mvr .

2.1.2 Elektrostatik

Die elektrostatische Kraft (*Coulomb-Kraft*) F zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 bei einem

Abstand r ist gegeben durch
$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Dabei ist ϵ_0 die *Dielektrizitätskonstante* oder moderner die *Permittivität* des Vakuums; $\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ A s / V m}$.

Haben q_1 und q_2 gleiche Vorzeichen, so kommt es zu einer Abstoßung (F positiv); bei entgegengesetzten Vorzeichen zu einer Anziehung (F negativ).

Die *potentielle Energie* (Arbeit = Kraft \times Weg!), wenn sich zwei Ladungen aus unendlicher Entfernung (Definition des Energienullpunkts für dieses System) auf einen Abstand r nähern, ist das Integral

$$E = \int_{\infty}^r F (-dr) = \int_{\infty}^r -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Vorzeichenkonvention: Positive Energie wird dem System zugefügt.

¹⁷ Die Definition der Leistung wird nur der Vollständigkeit halber angegeben; sie trägt nicht zum Verständnis der Elektronenhülle bei.

2.1.3 Elektromagnetische Strahlung

Definitionen für alle Wellen: Die *Wellenlänge* λ ist der Abstand zwischen äquivalenten Punkten benachbarter Schwingungen (Abb. 2.1), ihr Kehrwert ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (Einheiten oft cm^{-1}). Die Frequenz ν ¹⁸ ist der Kehrwert von t , der Dauer einer Schwingung (Einheiten von ν : s^{-1} oder *Hertz*, Hz).

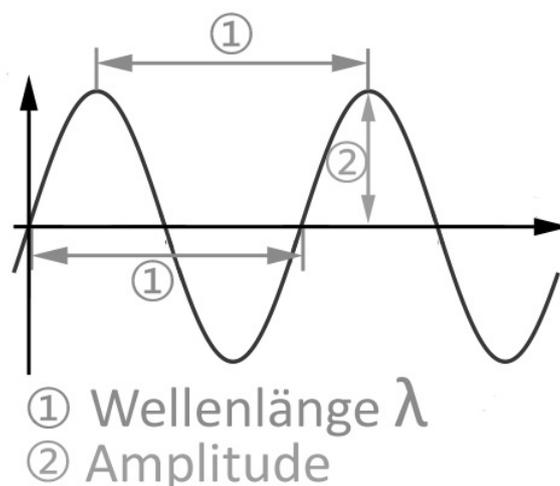


Abb. 2.1: Allgemeine Darstellung einer Welle (aus bs-wiki.de)

Die bekannteste Form der *elektromagnetischen Strahlung*, einer Welle aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern, ist das sichtbare Licht (λ etwa 450–750 nm). Langwelligere Formen sind Infrarotstrahlung, Mikrowellen, Radiowellen; kurzwelligere Formen sind Ultraviolettstrahlung, Röntgen, Gamma-Strahlung. Es gelten speziell bei elektromagnetischer Strahlung: sie bewegt sich mit Geschwindigkeit c , die "Geschwindigkeit des Lichts"; $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $c = \nu\lambda$ und $\tilde{\nu} = \nu/c$.

Nach Planck und Einstein (photoelektrischer Effekt, s. u.) besteht die elektromagnetische Strahlung aus Energiebündeln oder *Photonen*, sie hat also Teilchencharakter. Die Energie eines Photons ist gegeben durch $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$; dabei ist h die *Planck-Konstante* = $6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

Die Energie ist also direkt proportional zur Wellenzahl. In der Spektroskopie¹⁹ werden Energien oft in cm^{-1} angegeben. Die Umrechnungsfaktoren zu kJ/mol sind: $1 \text{ kJ/mol} \approx 83.5 \text{ cm}^{-1}$ oder $1 \text{ cm}^{-1} \approx 11.96 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$.

¹⁸ ν ist der griechische Buchstabe *nü* und kommt auch im Symbol $\tilde{\nu}$ vor (lesen: nü-tilde). Im Word-Zeichensatz ist dieser Buchstabe sehr ähnlich dem Schrägschrift- ν (ν) des normalen Alphabets.

¹⁹ *Spektroskopie* bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen man versucht, die chemische Struktur eines Systems anhand seiner Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zu untersuchen (s. u.).

2.1.4 Der photoelektrische Effekt

Elektromagnetische Strahlung (im Bereich sichtbar bis UV) kann Elektronen aus sauberen Metalloberflächen herausschlagen (Abb. 2.2). Für ein bestimmtes Metall gilt: (i) Es gibt keine emittierten Elektronen, wenn die Lichtfrequenz einen charakteristischen Schwellenwert nicht übersteigt (unabhängig von der Intensität). (ii) Die KE der emittierten Elektronen nimmt mit der Lichtfrequenz linear zu (auch unabhängig von der Intensität). (iii) Selbst bei niedriger Intensität werden Elektronen sofort emittiert, wenn die Lichtfrequenz über den Schwellenwert liegt.

Das alles ist nur mit einem Teilchencharakter des Lichts kompatibel: $h\nu = mv^2/2 + \phi$ oder Energie des Photons = KE des Elektrons + "Austrittsarbeit".

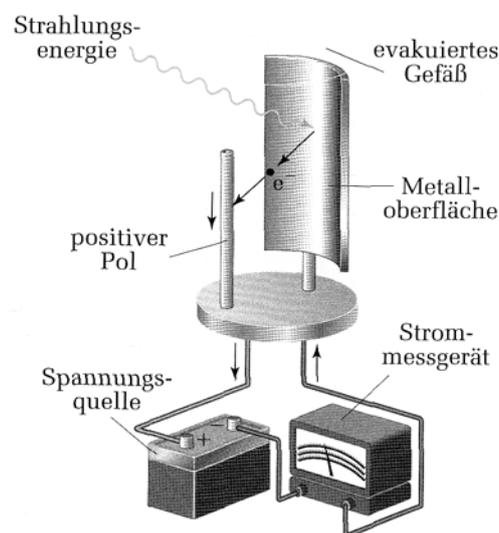


Abb. 2.2: Apparatur zur Untersuchung des photoelektrischen Effekts

2.2 Das Wasserstoffatom: Spektren und das klassische Modell

Das Wasserstoffatom ist das einfachste Atom; es besteht aus einem Elektron und einem Proton. Es wäre also zu erwarten, dass die Struktur der Elektronenhülle beim H-Atom am leichtesten zu verstehen wäre. Zu diesem Zweck wurden Spektren des Wasserstoffs aufgenommen.²⁰ (i) *Absorptionsspektrum* (Abb. 2.3; das Sonnenlicht!). H-Atome absorbieren nur bei bestimmten Wellenlängen (oder Wellenzahlen); es ergibt sich eine Serie dunkler Linien auf hellem Untergrund. (ii) *Emissionsspektren*. Durch elektrische Entladung werden energetisch angeregte H-Atome erzeugt, die ihre überschüssige Energie als elektromagnetische Strahlung ausstrahlen. Dabei entstehen *mehrere* Serien von hellen Spektrallinien mit ähnlichem Muster, je nach ihren Entdeckern benannt (s. u.).

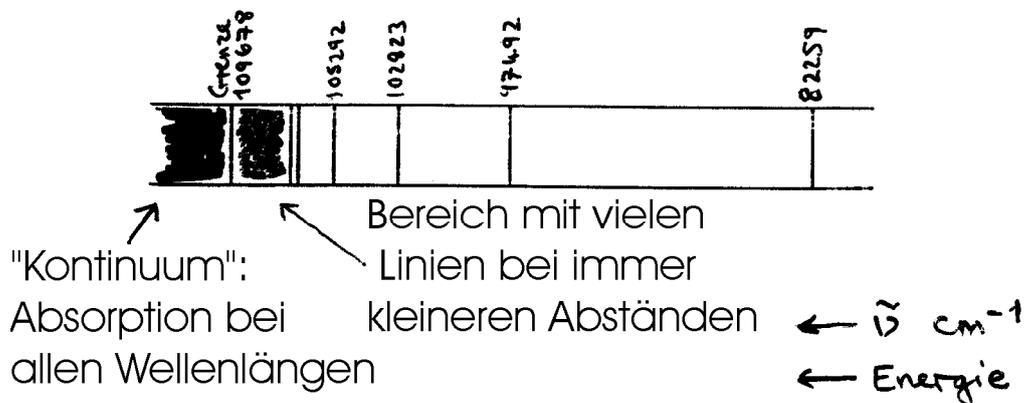


Abb. 2.3: Absorptionsspektrum des H-Atoms (wird im UV-Bereich beobachtet)

Rydberg entdeckte eine empirische mathematische Beschreibung aller Spektrallinien der

Emissionsspektren: $\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$. Dabei ist R_H die Rydberg-Konstante = 109677.581

cm^{-1} ; n_1, n_2 sind positive ganze Zahlen, $n_1 < n_2$. Jeder n_1 -Wert ergibt eine Serie: $n_1 = 1$, *Lyman* (UV-Bereich, identisch mit dem Absorptionsspektrum); $n_1 = 2$, *Balmer* (sichtbarer Bereich); $n_1 = 3$, *Paschen* (infrarot), usw.

Die Linienstruktur der Spektren (nur bestimmte Frequenzen sind vertreten) führte zum Gedanken, dass im H-Atom nur bestimmte Energiezustände (*Niveaus*) erlaubt sind (Energie hängt nach $E = h\nu$ mit Frequenz zusammen!).

²⁰ Problem: wie bekommt man Wasserstoffatome, um deren Spektren aufzunehmen?!

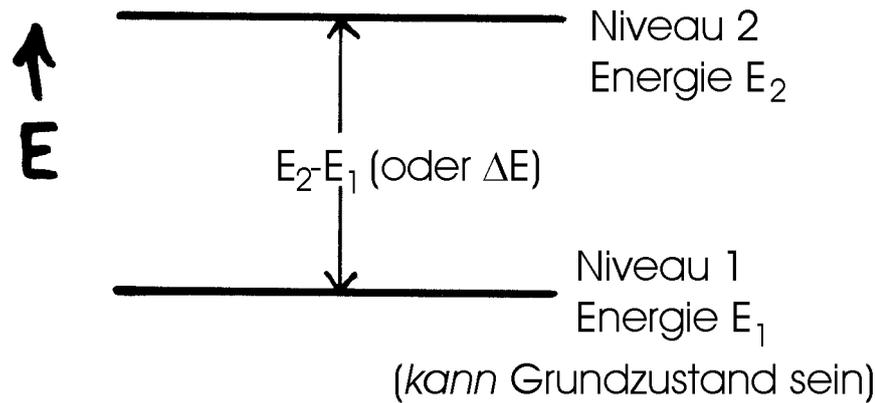


Abb. 2.4: Übergang Niveau 1 \rightarrow 2 absorbiert Energie in Form eines Strahlenquants ($h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$).

Übergang 2 \rightarrow 1 emittiert ein Strahlenquant mit gleicher Energie ΔE .

Der niedrigste Zustand ist der *Grundzustand*, alle anderen sind *angeregte Zustände*. Übergänge zwischen Niveaus entsprechen einer bestimmten Energiedifferenz und somit auch elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Frequenz (Abb. 2.4). Das ist die Basis für Spektroskopie aller Art.

Es galt, die Energiestruktur des H-Atoms und somit seiner Spektren zu erklären. Das *klassische* Modell des H-Atoms ist ein Elektron, das den Kern auf einer kreisförmigen Bahn mit Radius r umkreist (Abb. 2.5).

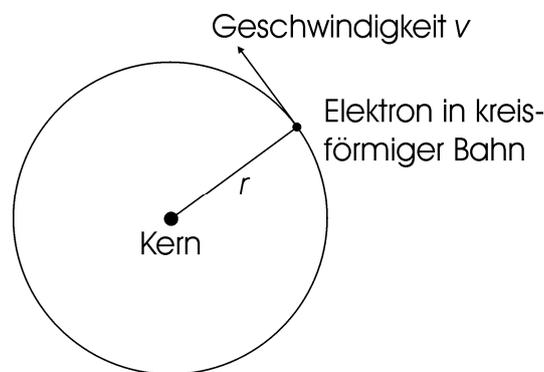


Abb. 2.5: Klassisches Modell des H-Atoms

Prinzipiell sind nach klassischer Physik alle Radien r und alle Energien E erlaubt. Die Kraft, um das Elektron in der Bahn zu halten, ist mv^2/r ; das ist gleich der elektrostatischen Kraft (eine stabile Bahn erfüllt die Bedingung elektrostatische Kraft = Fliehkraft):

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{oder} \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = mv^2 \quad (1)$$

Ferner gilt: Gesamtenergie = PE + KE

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2}mv^2 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

Das System ist aber nach klassischer Physik nicht stabil; das Elektron sollte Licht abstrahlen und in einer Spiralbahn in den Kern stürzen (die "ultraviolette Katastrophe").

2.3 Das Bohr-Modell

Ein *Postulat* ist ein plausibler Grundsatz, der jedoch nicht bewiesen werden kann. Bohr nahm als Postulat an, nur bestimmte Bahnen seien erlaubt, alle mit strahlungsfreier Bewegung des Elektrons; der Bahndrehimpuls mvr sei gleich einem ganzen Vielfachen einer Grundeinheit $h/2\pi$ (die oft als Sondersymbol \hbar geschrieben wird):

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (n \text{ ist eine ganze Zahl } > 0) \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr}, \text{ in (1) einsetzen:}$$

$$\Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{mn^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$\Rightarrow r = \left(\frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \right) n^2 = n^2 (0.53 \times 10^{-10}) \text{ m; } 0.53 \times 10^{-10} \text{ m ist } a_0, \text{ der Bohr-Radius.}$$

Die kleinste Bahn hat $n = 1$, $r = a_0$, $v \approx 2.2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$.

r in (2) einsetzen:

$$\Rightarrow E = - \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{\pi m e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} \right) = - \left(\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (3)$$

$$= -2.179 \times 10^{-18} \text{ J oder } -13.60 \text{ eV.}$$

Das Ergebnis des *Bohr-Postulats* ist also, dass nur bestimmte Bahnen und Energien erlaubt sind (Abb. 2.6). Die *Bohr-Theorie* ist die erste Anwendung einer *Quantenzahl*, einer Zahl, mit deren Hilfe man ein Quantensystem (auf atomarer Ebene) beschreibt und die nur bestimmte Werte annimmt.

Die Energie des Übergangs $n_1 \rightarrow n_2$ ist gegeben durch

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \left(\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Ist $n_2 > n_1$, so ist ΔE positiv, es erfolgt Absorption (üblicherweise vom Grundzustand aus, $n_1 = 1$); bei $n_2 < n_1$ ist ΔE negativ, es erfolgt Emission. Die Emissionsserien ergeben sich, indem das untere Niveau n_2 konstant bleibt, mit Übergängen von allen $n_1 (> n_2)$ zu n_2 . Die

entsprechenden Wellenzahlen sind $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \Delta E/hc = \left(\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ (Absolutwert,

Wellenzahlen können nur positiv sein!), konsistent mit Experiment und mit der Rydberg-Konstante.

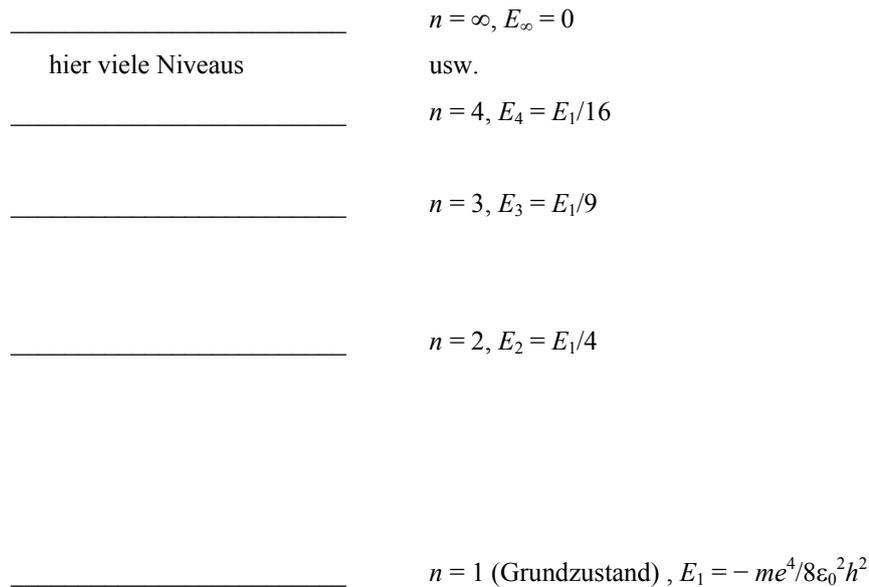


Abb. 2.6: Bohr-Niveaus des H-Atoms (nicht maßstabsgerecht).

Aufgabe: Die Energie des Grundzustands des Wasserstoffatoms ($n = 1$) beträgt $E = -me^4/8\epsilon_0^2h^2 = -2.179 \times 10^{-18}$ J. Es findet ein Übergang vom Zustand $n = 3$ zum Zustand $n = 2$ statt. Berechnen Sie die Wellenlänge des emittierten Lichts in nm. [Planck'sche Konstante $h = 6.6262 \times 10^{-34}$ J s; Lichtgeschwindigkeit $c = 2.998 \times 10^8$ m s $^{-1}$].

Lösung: Die Energieniveaus E_n des H-Atoms sind proportional zu $1/n^2$. Die Energie ΔE eines Übergangs ist die Differenz zwischen zwei Niveaus; $|E_3 - E_2| = 2.179 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 2.179 \times 10^{-18} \times 0.1389$ J. Aber $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$, $\lambda = hc/\Delta E = (6.6262 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8)/(2.179 \times 10^{-18} \times 0.1389)$ m = $(6.6262 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 10^9)/(2.179 \times 10^{-18} \times 0.1389)$ nm = 656 nm.

2.4 Wellencharakter des Elektrons

de Broglie postulierte, dass bewegte Teilchen *Wellencharakter* besitzen, gemäß

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (p = mv = \text{Impuls}) \quad (\text{vgl. Teilchencharakter des Lichts!})$$

Die experimentelle Bestätigung erfolgte durch z. B. Beugungsexperimente. Für das Elektron mit $v \approx 2.2 \times 10^6$ m s $^{-1}$ (s. o.) errechnet sich λ zu 0.333 nm.

Zusammen mit dem Teilchen-Charakter des Lichts führt der Wellencharakter des Elektrons zum Begriff *Welle-Teilchen-Dualismus*.

Elektronenwellen in Atomen müssen zeitlich unveränderlich sein; d. h. der Umfang einer Kreisbahn muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein (sonst treten destruktive Interferenzerscheinungen auf): $n\lambda = 2\pi r$ oder (nach dem *de Broglie*-Postulat) $mvr = nh/2\pi$

(Abb. 2.7). Das *Bohr*-Postulat und das *de Broglie*-Postulat sind also äquivalent, und die Quantenzahl n erfolgt aus dem Wellencharakter des Elektrons.

Die *Bohr*-Theorie gilt nur für das H-Atom;²¹ sie kann auch den *Zeeman*-Effekt (Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld) nicht erklären. Die Suche nach einer umfassenderen Theorie führte zur modernen Quantenmechanik.

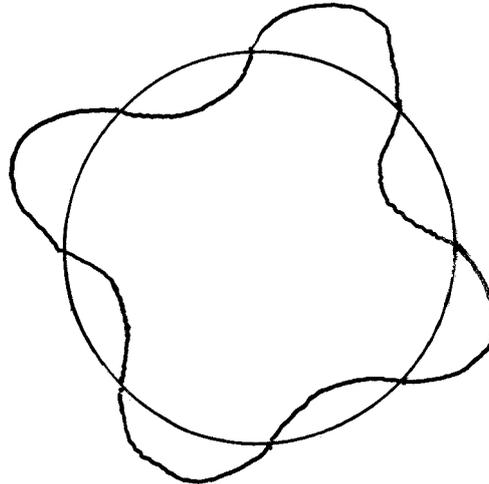


Abb. 2.7: *De Broglie*-Postulat: stehende Welle bei $n = 4$.

2.5 Unschärfebeziehung

Die *Unschärfebeziehung* (Unbestimmtheitsbeziehung) wurde von Heisenberg formuliert:

Es ist unmöglich, Ort und Geschwindigkeit eines Teilchens gleichzeitig mit beliebiger Präzision zu bestimmen

(auch bekannt als "Die Beobachtung stört das System"):

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (\Delta x = \text{Unbestimmtheit des Orts, } \Delta p \text{ des Impulses)}^{22,23}$$

Das *Bohr*-Modell (Bahn und Geschwindigkeit gleichzeitig festgelegt) wäre also unmöglich.

Bei $v \approx 2.2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ sei Δv 1% dieses Wertes $\approx 10^4 \text{ m s}^{-1}$:

$$\Rightarrow \Delta x = h/m\Delta v = (6.6 \times 10^{-34}) / (9.1 \times 10^{-31} \times 10^4) \approx 7 \times 10^{-8} \text{ m} = 70 \text{ nm}$$

²¹ Strenggenommen gilt die Bohr-Theorie auch für *wasserstoffähnliche* Kationen, die nur ein Elektron besitzen, z. B. He^+ , Li^{2+} , ... usw. Solche Ionen sind aber in der chemischen Praxis unwichtig. Um welchen Faktor (bezogen auf das H-Atom) ändern sich die Energien eines solchen Systems mit Kernladungszahl Z ?

²² Verschiedene statistische Definitionen der Ungenauigkeit führen zu anderen Konstanten, z. B. $\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$.

²³ Ähnliches gilt für das Parameterpaar Energie und Zeit; extrem kurzlebige Moleküle weisen sehr breite Spektrallinien auf.

vgl. *Bohr'scher* Radius 0.053 nm! Das Elektron (die *Elektronendichte*) ist verschmiert; die *Elektronenwolke* (Abb. 2.8) hat die höchste Dichte dort, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am größten ist.

Die Darstellung kann als eine Summe von Momentaufnahmen aufgefasst werden. Auf atomarer Ebene haben wir keine festen Bahnen mehr, obwohl der Begriff *Bahn* trotzdem oft nützlich ist.

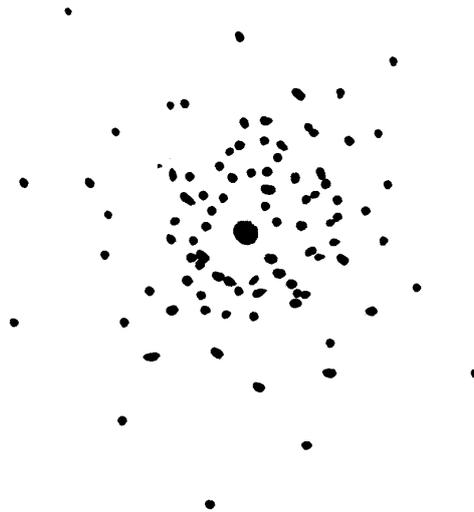


Abb. 2.8: Elektronenwolke um den Kern (den großen Punkt in der Mitte).

2.6 Die *Schrödinger-Gleichung*

Aus Analogie zur Optik (vgl. Welle-Teilchen-Dualismus) postulierte *Schrödinger* seine Gleichung, um das Verhalten eines Teilchens in einem Potentialfeld zu beschreiben:

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \right) (E - V) \psi = 0$$

ψ ist die *Wellenfunktion*, mit deren Hilfe wir ein Quantensystem beschreiben wollen;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

ist der *Laplace-Operator*, die Summe aller zweiten partiellen

Ableitungen bezogen auf die orthogonalen Achsen x, y, z ; m ist die Masse des Teilchens, E die Gesamtenergie des Systems, V die Potentialenergie (im allgemeinen eine Funktion der Raumkoordinaten, z. B. bei elektrostatischen Wechselwirkungen).

Für die *Schrödinger-Gleichung* gibt es in der Regel (je nach System) eine (unendliche) Reihe von Lösungen,²⁴ bestehend für die N -te Lösung aus E_N und der dazugehörigen Wellenfunktion

²⁴ Vorausgesetzt, man kann die Gleichung überhaupt lösen!

ψ_N . Aus der mathematischen Form der Wellenfunktion können weitere Eigenschaften des Systems abgeleitet werden. Die Wellenfunktion selbst ist aber nicht direkt beobachtbar.

Beispiel der Schrödinger-Gleichung: das Teilchen in einer eindimensionalen Box der Länge l

Die Box hat eine Raumkoordinate x , die von 0 bis l läuft; die Potentialenergie V ist in der Box konstant (= 0) und sonst unendlich (d. h. $\psi = 0$ außerhalb der Box). Somit lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}E\psi = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad \left(\text{definieren } k^2 = \frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)$$

Lösungen sind $\psi = A \cos kx + B \sin kx$; A und B sind zu bestimmende Konstanten.

Randbedingung (i): ψ ist kontinuierlich, $\psi(0) = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \psi = B \sin kx$

Randbedingung (ii): $\psi(l) = 0 \Rightarrow \sin kl = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{l}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; Winkel als Bogenmaß)

$$\Rightarrow \quad E = \frac{h^2}{8m} \frac{n^2}{l^2} \quad \text{und} \quad \psi(x) = B \sin \frac{n\pi x}{l}$$

Das Integral von ψ^2 über den ganzen Raum beträgt zunächst $B^2l/2$. Um ψ zu *normalisieren* (Integral = 1) muss gelten $B = \sqrt{2/l}$.

Das scheint alles sehr theoretisch, führt aber in etwa zu richtigen Energien für z. B. Elektronen in delokalisierten Bindungssystemen ... =C–C=C–C=C– ...

2.7 Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom; Quantenzahlen und Orbitale

2.7.1 Einführung

Die Schrödinger-Gleichung für das H-Atom lautet:

$$\nabla^2\psi + \left(\frac{8\pi^2m}{h^2}\right) \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

Genau genommen ist m die reduzierte Masse $m_e m_K / (m_e + m_K)$ (m_e Masse des Elektrons, m_K Masse des Kerns); das elektrostatische Potential ist bekannt (Abschn. 2.1).

Die Gleichung ist exakt lösbar; die Lösungen (die kompliziert sind, s. u.) sind Funktionen von drei Quantenzahlen, die im Folgenden einzeln diskutiert werden.

2.7.2 Die Hauptquantenzahl

Die Hauptquantenzahl n ist eine ganze positive Zahl (> 0).

Die Hauptquantenzahl bestimmt die *Energie* des Systems.

$$E = - \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{wie bei der Bohr-Theorie!})$$

Jedes Energieniveau heißt eine *Schale* (vgl. Bahnmodell) und wird mit einem Buchstaben gekennzeichnet, beginnend mit K .²⁵

n	1	2	3	4	5	...
Schale	K	L	M	N	O	...

2.7.3 Die Nebenquantenzahl

Die Nebenquantenzahl l ist eine ganze positive Zahl; $0 \leq l \leq (n-1)$ (oder $0 \leq l < n$). Die Werte werden mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet.²⁶

l	0	1	2	3	4	... ab 5 ...
Bezeichnung	s	p	d	f	g	... alphabetisch ab h ...

Eine bestimmte Kombination aus n und l heißt eine *Unterschale*. Um Unterschalen zu kennzeichnen, verwendet man üblicherweise die Hauptquantenzahl explizit; die Nebenquantenzahl wird durch ihren Buchstaben vertreten. Manche Kombinationen, wie z. B. $1p$ und $2d$, sind wegen der Bedingung $l < n$ unmöglich. Mögliche Unterschalen sind also

$1s$
 $2s$ $2p$
 $3s$ $3p$ $3d$
 $4s$ $4p$ $4d$ $4f$ usw.

Die Nebenquantenzahl bestimmt den Betrag des Bahndrehimpulses (eines Vektors)²⁷ zu $\hbar\sqrt{l(l+1)}$, also haben s -Zustände keinen Bahndrehimpuls (in der klassischen Physik

²⁵ Die ersten Röntgenstrahlen (bei denen man zunächst nicht wusste, wie sie entstanden) wurden als A (hohe Energie) und B (etwas niedrigere Energie) bezeichnet; später wurden die Bezeichnungen K und L bevorzugt, um die Buchstaben A - J aufzuheben, falls weitere Röntgenarten mit noch höheren Energien entdeckt werden sollten (was nicht der Fall war!). Die Atomschalen wurden dann nach den Röntgenstrahlen genannt, die entstehen, wenn Elektronen, die aus der Schale herausgeschlagen worden waren, dort wieder aufgenommen werden.

²⁶ Die Buchstaben wurden historisch aus Atomspektren festgelegt und bedeuten *sharp*, *principal*, *diffuse*, *fundamental* (aus dem Englischen); diese ursprünglichen Bedeutungen sind nicht mehr direkt relevant.

unmöglich!). Wichtiger für den Chemiker ist, dass die Nebenquantenzahl die *räumliche Form* des Orbitals bestimmt (Abschn. 2.8).

Im H-Atom hat die Nebenquantenzahl keine Auswirkung auf die Energie; somit haben alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl n die gleiche Energie (sie sind *entartet*).

2.7.4 Die magnetische Quantenzahl

Die magnetische Quantenzahl m_l ist eine positive ganze Zahl; $-l \leq m_l \leq +l$. Die Zahl gibt an, wie viele Zustände mit einem bestimmten l -Wert existieren:

$l = 0 \Rightarrow m_l = 0$: es gibt nur einen s -Zustand (bei gegebener Hauptquantenzahl)

$l = 1 \Rightarrow m_l = 0, \pm 1$: es gibt p -Zustände als "Dreiersätze"

$l = 2 \Rightarrow m_l = 0, \pm 1, \pm 2$: es gibt d -Zustände als "Fünfersätze", usw.

Jetzt kann offenbart werden: die "Zustände" sind die *Orbitale*, d. h.

Ein *Orbital* ist eine Wellenfunktion des H-Atoms,

entweder explizit (voll ausgeschrieben, s. u.), oder implizit anhand der Quantenzahlen bzw. ihrer Buchstabensymbole (oder als Bild).

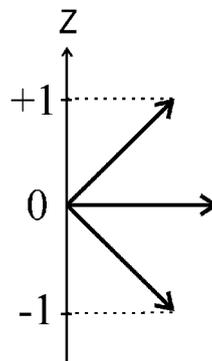


Abb. 2.9: Erlaubte Richtungen des Bahndrehimpulses bei $l = 1$. Der Betrag des Vektors ist immer $\sqrt{2} \hbar$; die Projektion entlang der z -Achse ist $m_l \hbar$ ($m_l = 0, \pm 1$).

Die magnetische Quantenzahl bestimmt die Richtung des Bahndrehimpulses anhand seiner Projektion entlang der z -Achse:²⁸ die projizierte Länge ist $m_l \hbar$ (Abb. 2.9). Wegen der Dreidimensionalität definieren alle möglichen Positionen eines Vektors mit $m_l \neq 0$ die Fläche

²⁷ Bahndrehimpulse verwenden wir in diesem Semester nicht; sie spielen eine wichtige Rolle z. B. in der Atomspektroskopie.

²⁸ Wo ist bei einem kugelförmigen Atom die z -Achse? Sie wird erst durch einen äußeren Einfluss wie ein zweites Atom oder ein Magnetfeld definiert.

eines *Kegels*. Wichtiger für den Chemiker ist, dass die magnetische Quantenzahl die *Orientierung* des Orbitals bestimmt (Abschn. 2.8).

Im Magnetfeld sind die Zustände mit unterschiedlichem m_l nicht mehr entartet (deswegen der Name *magnetische Quantenzahl!*).

2.7.5 Explizite mathematische Form einiger Orbitale

$$\begin{aligned}\psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) & n=1, l=0 \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi a_0^3}} \right) \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) & n=2, l=0 \\ \psi_{2px} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi a_0^5}} \right) x \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) & n=2, l=1 \\ \psi_{2py} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi a_0^5}} \right) y \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) & n=2, l=1 \\ \psi_{2pz} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi a_0^5}} \right) z \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) & n=2, l=1\end{aligned}$$

s-Orbitale sind radialsymmetrisch (nur Funktionen von r), andere Orbitale sind auch Funktionen der Raumkoordinaten x, y, z .

2.8 Räumliche Form einiger Orbitale

Die Hauptquantenzahl bestimmt die *Größe*, die Nebenquantenzahl die *räumliche Form*, und die magnetische Quantenzahl die *Orientierung* eines Orbitals.

Abb. 2.10 zeigt verschiedene graphische Darstellungen des $1s$ -Orbitals; ψ , ψ^2 sowie $4\pi r^2 \psi^2$, alle gegen r . Die ersten beiden Funktionen haben bei $r=0$ einen positiven Wert (also $\neq 0$) und nehmen mit zunehmendem r ab (ψ^2 steiler), erreichen aber nie den Wert 0. Nach einem Vorschlag von *Born* entspricht ψ^2 einer *Wahrscheinlichkeitsdichte*; die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Volumenelement dV bei Vektorposition r (Abb. 2.11) zu finden, ist $\psi^2(r)dV$. Da das Elektron irgendwo sein muss, ist das Integral von $\psi^2 dV$ über den ganzen Raum gleich 1.²⁹

²⁹ Eine Wellenfunktion ψ , für die das Integral von ψ^2 über den ganzen Raum erwartungskonform gleich 1 ist, heißt *normalisiert*. Ist das nicht der Fall, sondern das Integral beträgt zunächst p , so fehlt der Wellenfunktion ein konstanter Vorfaktor $1/\sqrt{p}$ (vgl. Vorfaktoren der expliziten Wellenfunktionen des H-Atoms). Auch aus nicht-

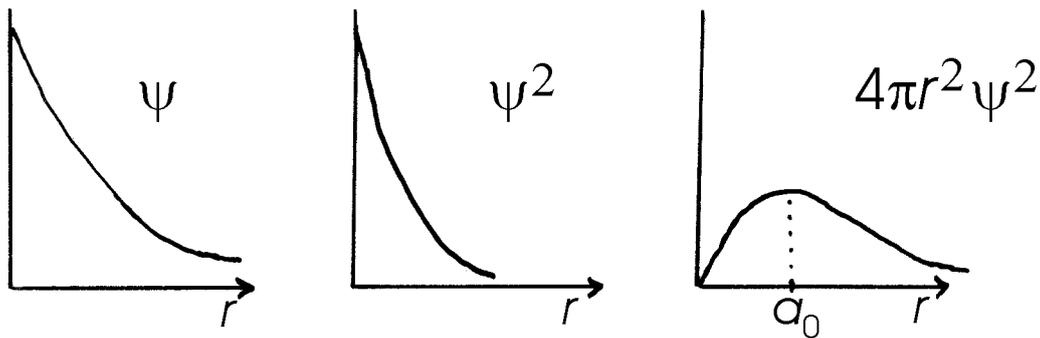
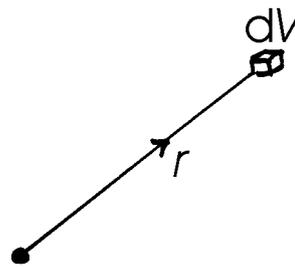


Abb. 2.10: Graphische Darstellungen des 1s-Orbitals

Abb. 2.11: Volumenelement dV am Ende des Vektors r (Ursprung im Kern)

Eine dünne Schale ("Schale" hier *nicht* im Sinne der Hauptquantenzahl) zwischen zwei Kugeln mit Radien r und $(r + dr)$ hat das Volumen $4\pi r^2 dr$; wählen wir unser Volumenelement auf diese Weise ($dV = 4\pi r^2 dr$), so bekommen wir die *radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung* $P(r) = 4\pi r^2 \psi^2 dr$. Diese Funktion weist bei $r = a_0$ ein Maximum auf (dort ist die erste Ableitung gleich Null).

Ohne Normalisierungskonstante gilt $\psi_{1s} = \exp(-r/a_0)$; die radiale Wahrscheinlichkeitsfunktion ist $4\pi r^2 \{\exp(-r/a_0)\}^2$. Diese Funktion hat ein Maximum, wenn ihre erste Ableitung

$$8\pi r \{\exp(-r/a_0)\}^2 + 4\pi r^2 [2 \{\exp(-r/a_0)\} \cdot \{\exp(-r/a_0)\} \cdot (-1/a_0)]$$

gleich Null ist, d.h. nach Kürzung um Faktor 4π

$$2r \{\exp(-r/a_0)\}^2 + r^2 [2 \{\exp(-r/a_0)\}^2 \cdot (-1/a_0)] = 0$$

$$\{\exp(-r/a_0)\}^2 [2r + r^2 \{2 \cdot (-1/a_0)\}] = 0$$

normalisierten Wellenfunktionen können die meisten Eigenschaften eines Systems abgeleitet werden, so dass man oft von der Normalisierung absieht.

Eine Exponentialfunktion kann aber (außer bei r unendlich) nie gleich Null sein, also

$$[2r + r^2 \{2 \cdot (-1/a_0)\}] = 0$$

$$[2 - (2r/a_0)] = 0$$

$$r = a_0$$

Um zu beweisen, dass das ein Maximum und kein Minimum ist, bräuchte man eigentlich auch die zweite Ableitung ...

Orbitale können auch als *Grenzflächen* dargestellt werden, die Flächen, innerhalb deren das Elektron eine gegebene Aufenthaltswahrscheinlichkeit P hat; das Integral von $\psi^2 dV$ innerhalb der Grenzfläche ist P . Für s -Orbitale sind die Grenzflächen Kugeln (Kreise in 2D-Bildern).

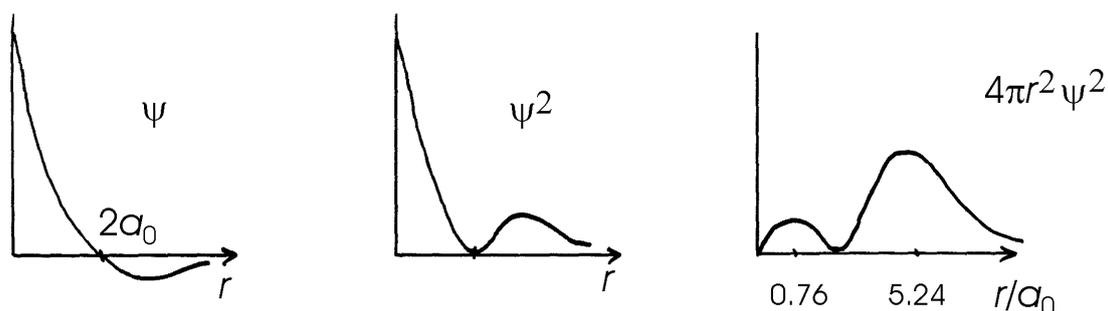


Abb. 2.12: Graphische Darstellungen des $2s$ -Orbitals

Das $2s$ -Orbital (Abb. 2.12) weist wichtige Unterschiede zum $1s$ -Orbital auf; ψ kreuzt die r -Achse bei $r = 2a_0$ (einem *Knotenpunkt*) und wird bei größerem r negativ. ψ^2 muss überall ≥ 0 sein, hat aber bei $r = 2a_0$ den Wert 0 (vgl. explizite Form von ψ , mit Faktor $(2 - r/a_0)$). Die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung hat zwei Maxima, ein kleines bei $r \approx 0.76a_0$ und ein großes bei $r \approx 5.24a_0$. An der Lage des größeren Maximums, verglichen mit dem des $1s$ -Orbitals, sieht man, dass (i) die Hauptquantenzahl neben der Energie auch die Größe des Orbitals bestimmt (vgl. Bohr-Modell!) und (ii) der Begriff "Schale" gerechtfertigt ist (die 1er-Schale liegt fast vollständig innerhalb der 2er-Schale).

Die $2p$ -Orbitale sind Funktionen von r und den Raumkoordinaten x, y, z , (vgl. explizite Formen) und somit nicht kugelsymmetrisch; die Darstellung als radiale Funktionen ist also nicht für alle Zwecke sinnvoll. Im Gegensatz zu s -Orbitalen gilt $\psi(0) = 0$. Die Grenzfläche zeigt eine "Hantelform" (allerdings ohne Querstange, Abb. 2.13), mit zwei Lappen, die entlang der jeweiligen Achse gerichtet sind. Die Vorzeichen der zwei Lappen sind unterschiedlich, mit einer Knotenfläche bei Null. Die ψ^2 -Lappen sind gestreckter ("Sanduhrform") und zwangsläufig positiv. Fazit: ein p -Orbital ist räumlich konzentriert entlang "seiner" Achse und hat axiale Symmetrie um diese Achse.

Abb. 2.14 zeigt einen Satz von fünf d -Orbitalen. Diese haben im Gegensatz zu p -Orbitalen *nicht* alle die gleiche Form. Drei davon (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) weisen (in zwei Dimensionen dargestellt) eine Kleeblatt- oder Rosettenform entlang der Diagonalen auf. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist auch ein Kleeblatt, aber entlang der x - und y -Achsen. Das d_{z^2} -Orbital weist eine andere Form auf; die Hauptlappen liegen parallel zur z -Achse, mit einem kleineren Ring (*Torus*) in der xy -Ebene.³⁰

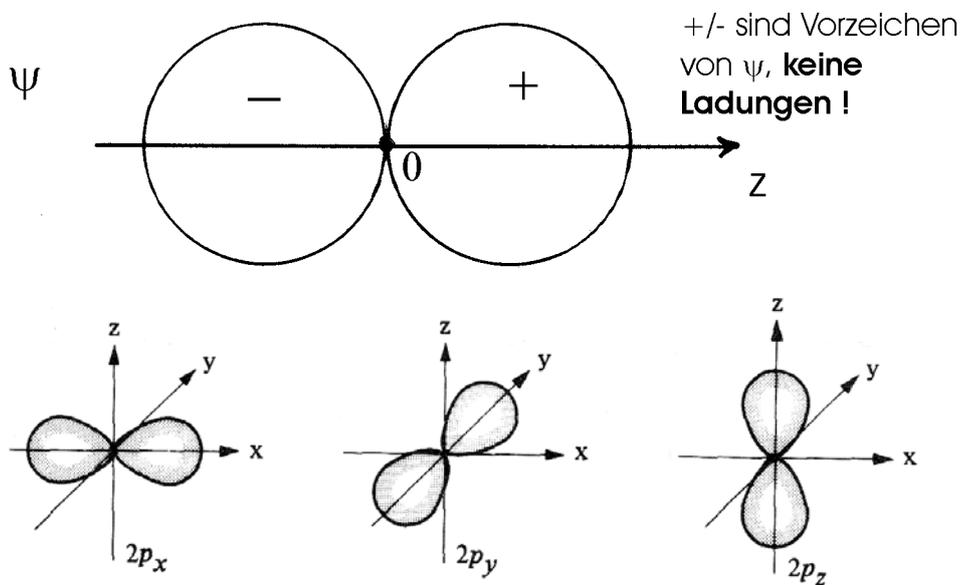


Abb. 2.13: (oben) Darstellung des $2p_z$ -Orbitals (die Lappen vereinfacht als Kreise dargestellt); (unten) ψ^2 hat für alle drei p -Orbitale gestreckte Lappen.

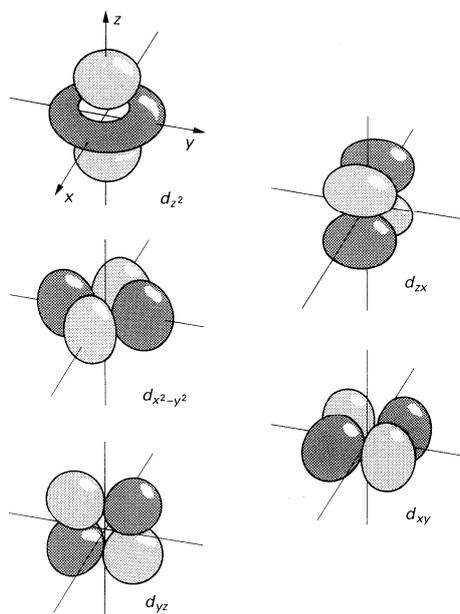


Abb. 2.14 : Ein Satz d -Orbitale. Vorzeichen der Lappen sind durch unterschiedliche Schattierung dargestellt.

³⁰ Die Form der d -Orbitale ist besonders wichtig für die Eigenschaften der Übergangsmetalle (Kap. 23).

2.9 Spin-Quantenzahlen

Zur vollständigen Beschreibung der Eigenschaften eines H-Atoms brauchen wir eine vierte Quantenzahl, die nicht der *Schrödinger*-Gleichung entstammt. Es geht um die Eigenschaft *Spin*;

Spin ist die Eigendrehung des Elektrons um die eigene Achse.³¹

Analog zu den Quantenzahlen, die den Bahndrehimpuls definieren, gibt es auch *zwei* Spinquantenzahlen. Die Quantenzahl s kann *nur* den Wert $\frac{1}{2}$ einnehmen; sie bestimmt den Betrag des Spindrehimpulses zu $\hbar\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}\hbar/2$. Die Quantenzahl m_s (manchmal s_z) ist *die* Spinquantenzahl; sie kann $\pm\frac{1}{2}$ betragen und bestimmt die Richtung des Spindrehimpulses; die Projektion entlang der z -Achse ist $m_s\hbar$ (Abb. 2.15). Der Pfeilsymbolismus $\uparrow\downarrow$ ("nach oben / nach unten") beschreibt die beiden möglichen Richtungen.

Mit den vier Quantenzahlen einschl. m_s können wir nun alle erweiterten Zustände des H-Atoms einschl. Spin definieren. In Tab. 2.1 werden diese bis einschl. $n = 4$ aufgelistet. Im Grundzustand besetzt das Elektron das $1s$ -Orbital; ist es (fast) vergebliche Mühe, alle sonstigen Zustände aufzulisten?!

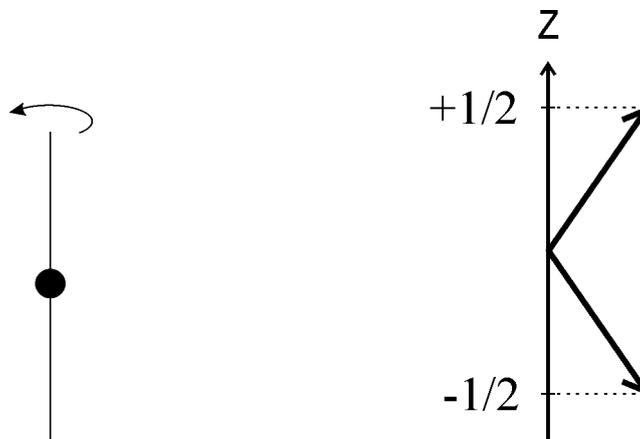


Abb. 2.15: (links) Eigendrehung des Elektrons; (rechts) erlaubte Richtungen des Spindrehimpulses nach Quantenzahl m_s (Einheiten \hbar entlang der z -Achse).

³¹ Im Übrigen führt diese Bewegung, wie prinzipiell die Bahnbewegung, zu einem magnetischen Moment; diese Momente gehen wie Magnete Wechselwirkungen miteinander ein.

Tab. 2.1: Erweiterte Zustände des H-Atoms unter Berücksichtigung der Spinquantenzahl

n	l	Orbital(e)	m_l	Anzahl der Orbitale	m_s	Gesamtanzahl der Zustände	Gesamtzahl der Zustände für Schale n
1	0	1s	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	2 für $n = 1$
2	0	2s	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	8 für $n = 2$
2	1	2p	0, ± 1	3	$\pm\frac{1}{2}$	6	
3	0	3s	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	
3	1	3p	0, ± 1	3	$\pm\frac{1}{2}$	6	18 für $n = 3$
3	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm\frac{1}{2}$	10	
4	0	4s	0	1	$\pm\frac{1}{2}$	2	
4	1	4p	0, ± 1	3	$\pm\frac{1}{2}$	6	32 für $n = 4$
4	2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm\frac{1}{2}$	10	
4	3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm\frac{1}{2}$	14	

2.10 Mehr-Elektronen-Atome; Durchdringung und Abschirmung

Die Schrödinger-Gleichung ist für das H-Atom sowie für wasserstoffähnliche Ionen (vgl. Bohr-Theorie) exakt lösbar. Bereits beim He-Atom, mit einem Kern und zwei Elektronen (ein Dreikörpersystem), ist das Potentialfeld zu kompliziert, so dass die *Schrödinger*-Gleichung nicht mehr exakt lösbar ist. Glücklicherweise gibt es eine brauchbare Näherung (die *Orbitalnäherung* nach *Hartree*), nach der man die Elektronen *einzel*n betrachten kann.

Auf das betrachtete Elektron bewirken die anderen Elektronen eine *Abschirmung* der Kernladung; die *effektive Kernladung* Z_{eff} für dieses Elektron wird signifikant kleiner als Z

(Abb. 2.16, links). Die Wirksamkeit der Abschirmung hängt von den relativen Positionen der abschirmenden Elektronen und des betrachteten Elektrons ab. Die Abschirmung durch Elektronen in inneren Schalen ist sehr gut (um je ca. $0.85e_0$ bis e_0); durch Elektronen in derselben Schale mäßig (um je ca. $0.35e_0$); durch Elektronen in Schalen weiter außen so gut wie null (warum?)! Als Beispiel: Lithium, $Z = 3$,³² $Z_{\text{eff}} = 1.28$ für das 2s-Elektron; die Abschirmung der Kernladung durch die innere Schale (1s-Elektronen) ist sehr effizient (vgl. Radialverteilungen der 1s- bzw. 2s-Orbitale des H-Atoms, Abb. 2.10, 2.12; das 1s-Orbital liegt größtenteils deutlich innerhalb des 2s-Orbitals).

³² Beim Li-Atom gibt es zwei Elektronen im 1s- und ein Elektron im 2s-Orbital, Abschn. 2.12.

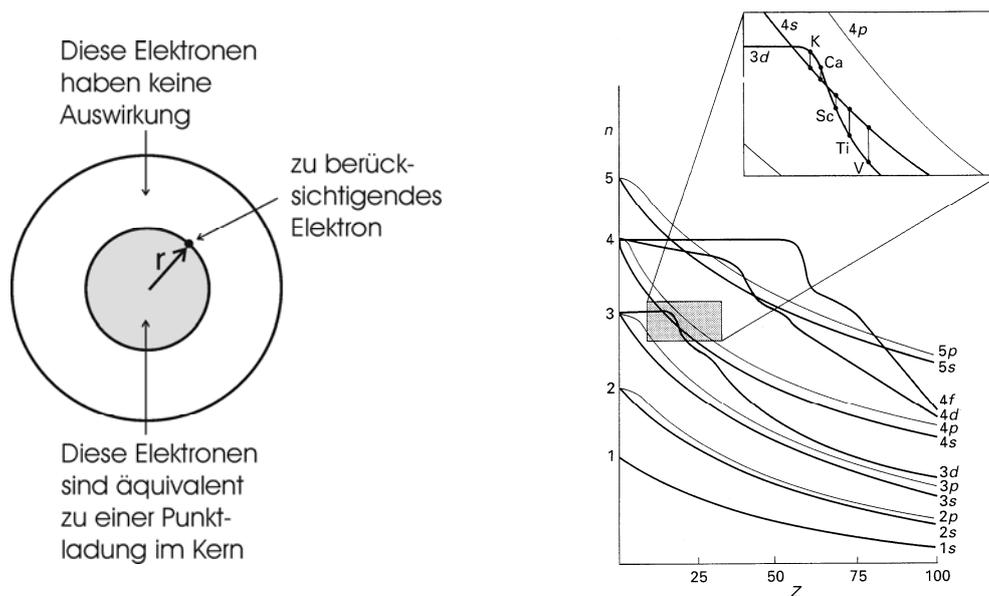


Abb. 2.16: (links) Ein Elektron im Abstand r vom Kern erfährt eine elektrostatische Abstoßung durch alle anderen Elektronen innerhalb der Kugel mit Radius r , äquivalent zu einer negativen Punktladung im Kern. Die effektive Kernladung reduziert sich von Z zu Z_{eff} . Elektronen außerhalb dieser Kugel haben keine Auswirkung. (rechts) Orbitalenergien. Wichtig: Es sind nicht nur Orbitalenergien, die die Orbitalbesetzung beeinflussen (s. Abschn. 2.11).

Das neue System ist wieder ein Zweikörpersystem, bestehend aus dem betrachteten Elektron und einem Kern mit Ladung Z_{eff} . Die Schrödinger-Gleichung ist wieder lösbar, und es ergibt sich ein ähnliches Bild wie beim H-Atom; die gleichen Quantenzahlen sind noch gültig, und auch die Orbitale sind äquivalent zu denen des H-Atoms (deswegen der Name *Orbitalnäherung*). Es gibt allerdings einen sehr wichtigen Unterschied:

Bei Nicht-H-Atomen sind Orbitale mit gleichem n , aber unterschiedlichem l , **nicht entartet**;

$2s$ hat z. B. nicht mehr die gleiche Energie wie $2p$. Innerhalb einer *Unterschale* sind die Orbitale jedoch immer noch entartet (Abb. 2.17, rechts). Bestimmte (Unter-)Schalen kreuzen sich in der Energie, so dass z. B. $4s$ für viele Elemente unterhalb $3d$ liegt (Abb. 2.16, 2.17, jew. rechts).³³

Es sind die unterschiedlichen Formen und Abschirmungsvermögen der verschiedenen Unterschalen, die die Entartung aufheben. Als Beispiel: das innere Orbital $1s$ schirmt sowohl das $2s$ - wie auch das $2p$ -Orbital vor der Kernladung ab. Das $2s$ -Orbital weist jedoch ein inneres Maximum auf (Abb. 2.12); es *durchdringt* somit das $1s$ -Orbital signifikant. Das $2p$ -Orbital hat *kein* inneres Maximum in der Radialverteilung (nicht abgebildet) und durchdringt

³³ Weiterer Effekt: Relativistische Effekte (sehr schnelle Elektronen!) können die Orbitalenergien von Schweratomen z.T. stark verändern.

das 1s-Orbital kaum. Das 2s-Orbital erfährt deswegen eine schlechtere Abschirmung (eine größere effektive Kernladung) und hat eine etwas niedrigere Energie als 2p.

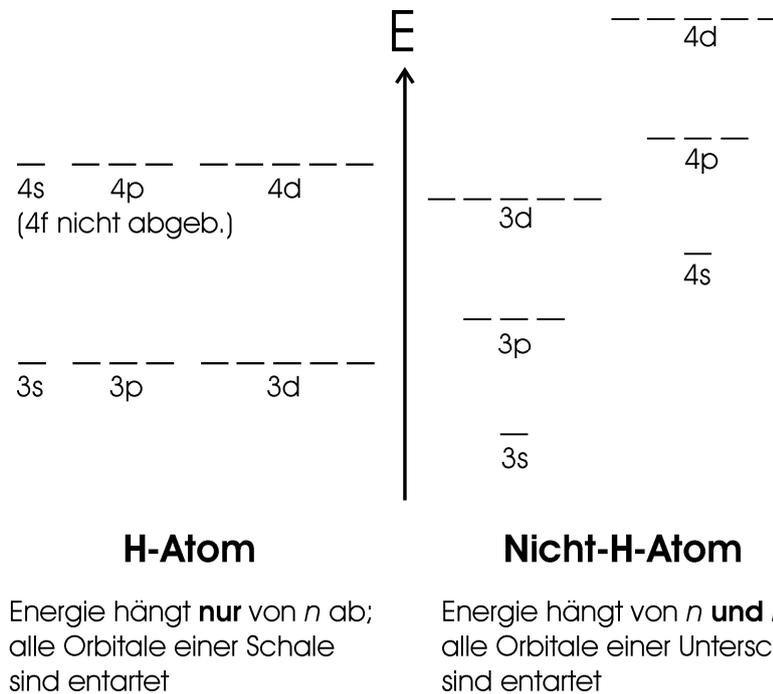


Abb. 2.17: Ausgewählte Energieniveaus beim H-Atom (links) sowie anderen Atomen (rechts). Energien links und rechts der Zentrallinie sind anders skaliert!

Aufgabe: Entsprechend der Bohr-Theorie für das Wasserstoffatom ist die Energie eines

Elektronenübergangs zwischen den Niveaus n_1 und n_2 gegeben durch $\Delta E = \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

(Absolutwert). Dabei ist m die Masse des Elektrons, 9.109×10^{-31} kg; e die Ladung des Elektrons, 1.602×10^{-19} Coulomb; ϵ_0 die Permittivität des freien Raums, 8.854×10^{-12} A s / V m; und h die Planck-Konstante, 6.6262×10^{-34} J s (alles kompatible SI-Einheiten). Die effektive Kernladung für das 2s-Elektron des Lithiumatoms beträgt 1.28. Berechnen Sie das Ionisierungspotential von Lithium in kJ/mol.

Lösung: man merke: (i) das Ladungsprodukt (Kernladung \times Elektronenladung) kommt beim H-Atom im Faktor e^4 zweimal vor; (ii) $n_1 = 2$, $n_2 = \infty$; (iii) für 1 mol braucht man auch die Avogadro-Zahl! Also IP =

$$= [9.109 \times 10^{-31} \times 1.28^2 \times (1.602 \times 10^{-19})^4 \times 6.0223 \times 10^{23}] / [8 \times 4 \times (8.854 \times 10^{-12})^2 \times (6.6262 \times 10^{-34})^2]$$

$$= [9.109 \times 1.28^2 \times 1.602^4 \times 6.0223] / [8 \times 4 \times 8.854^2 \times 6.6262^2] \times [10^{-84} / 10^{-92}]$$

$$= [594.9 / 110143] \times 10^8 \text{ J/mol} = 540 \text{ kJ/mol.}$$

2.11 Aufbauprinzip

Wie werden bei Mehr-Elektronen-Atomen die Orbitale von Elektronen besetzt? Dieser Vorgang unterliegt mehreren Regeln:

1. Die Orbitale werden in der Reihenfolge zunehmender Energie besetzt (beginnend mit $1s$).
2. Nach dem *Pauli-Prinzip* (hier nicht bewiesen) darf es im selben Atom keine zwei Elektronen geben, bei denen alle vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s gleich sind. Das bedeutet, **Orbitale können maximal zwei Elektronen enthalten**; bei doppelter Besetzung eines Orbitals müssen die Spins entgegengesetzt sein ($m_s = \pm 1/2$). Die Schalen können somit nur eine begrenzte Zahl Elektronen aufnehmen (vgl. Tab. 2.1).
3. Die *Hund'sche Regel* (hier nicht bewiesen) besagt, beim Auffüllen einer Unterschale gehen die Elektronen **mit parallelen Spins in unterschiedliche Orbitale**, bevor ein Orbital doppelt besetzt wird; z. B. sieht bei einer p -Unterschale die Besetzung für 1 bis 6 Elektronen wie folgt aus:



Abb. 2.18: Schrittweise Besetzung einer p -Unterschale

Alle Regeln zusammen ergeben das *Aufbauprinzip*. Die entsprechende Verteilung der Elektronen heißt die *Elektronenkonfiguration*. Die Konfigurationen der ersten zehn Elemente sind in der Tab. 2.2 zusammengestellt.

Tab. 2.2. Elektronenkonfigurationen der Elemente H bis Ne.

Element	Z	1s	2s	2p (drei Orbitale)			Konfiguration
H	1	↑					$1s^1$
He	2	↑↓					$1s^2$
Li	3	↑↓	↑				$1s^2 2s^1$
Be	4	↑↓	↑↓				$1s^2 2s^2$
B	5	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6$

Bei den weiteren Elementen Na bis Ar wiederholen sich zunächst die gleichen Konfigurationen, aber mit höherer Hauptquantenzahl (Tab. 2.3). Die Schreibweise [Ne] in Tab. 2.3 bedeutet die *Rumpfkongfiguration* des Ne-Atoms ($1s^2 2s^2 2p^6$), der weitere Schalen folgen.

Tab. 2.3. Elektronenkonfigurationen der Elemente Na bis Ar.

Element	Z	Konfiguration
Na	11	[Ne] $3s^1$
Mg	12	[Ne] $3s^2$
Al	13	[Ne] $3s^2 3p^1$
Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$
P	15	[Ne] $3s^2 3p^3$
S	16	[Ne] $3s^2 3p^4$
Cl	17	[Ne] $3s^2 3p^5$
Ar	18	[Ne] $3s^2 3p^6$

Bei den nächsten Elementen (Tab. 2.4) gibt es zwei weitere Faktoren: (i) Die $4s$ -Unterschale liegt unterhalb von $3d$, so dass $4s$ vor $3d$ besetzt wird.³⁴ (ii) Die Tendenz, Orbitale mit Elektronen parallelen Spins zu besetzen, führt dazu, dass bei den $3d$ -Orbitalen die Konfigurationen d^5 und d^{10} auf Kosten des $4s$ -Orbitals gebildet werden ("Unregelmäßigkeiten" bei Cr und Cu):³⁵

Tab. 2.4. Elektronenkonfigurationen der Elemente K bis Zn.

Element	Z	Konfiguration	Element	Z	Konfiguration
K	19	[Ar] $4s^1$	Mn	25	[Ar] $4s^2 3d^5$
Ca	20	[Ar] $4s^2$	Fe	26	[Ar] $4s^2 3d^6$
Sc	21	[Ar] $4s^2 3d^1$	Co	27	[Ar] $4s^2 3d^7$
Ti	22	[Ar] $4s^2 3d^2$	Ni	28	[Ar] $4s^2 3d^8$
V	23	[Ar] $4s^2 3d^3$	Cu	29	[Ar] $4s^1 3d^{10}$
Cr	24	[Ar] $4s^1 3d^5$	Zn	30	[Ar] $4s^2 3d^{10}$

³⁴ Die Energien der Orbitale sind sehr ähnlich; darüber hinaus spielen nicht nur diese Energien eine Rolle, sondern auch die Abstoßungen zwischen Elektronen in derselben Unterschale. Welches Orbital tatsächlich besetzt wird, ist eine subtile Bilanz zwischen diesen Faktoren. Bei der Chemie der $3d$ -Elemente handelt es sich meistens um die Ionen mit Ladung $\geq +2$, deren Konfigurationen sowieso regelmäßig (im Sinne $4s^0 3d^n$) sind.

³⁵ Ähnliche Effekte werden bei den f -Konfigurationen f^7 sowie f^{14} beobachtet — hier nicht weiter diskutiert.

Die Reihenfolge der Orbitalenergien bei höheren Schalen führt zu folgender allgemeiner Reihenfolge der Orbitalbesetzung (Abb. 2.19): $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$ (wie gehabt, dann ...) $4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p$.³⁶

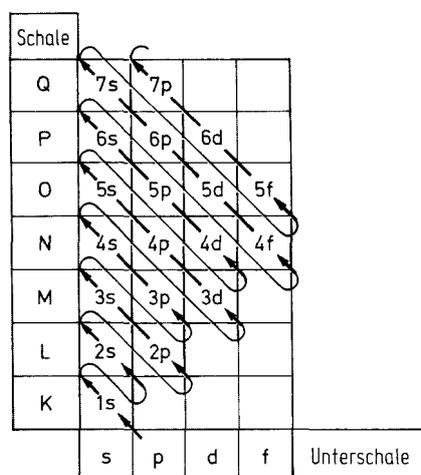


Abb. 2.19: Allgemeine Reihenfolge der Orbitalbesetzung.

2.12 Das Periodensystem

Die chemischen Eigenschaften eines Elements sind durch die äußerste *Elektronenschale* (*Valenzschale*) bestimmt (Ausnahmen s. u.). Das Aufbauprinzip führt dazu, dass sich gleiche Außenschalen (mit unterschiedlichen Hauptquantenzahlen) periodisch wiederholen, z. B. $2s^1$ bei Li ($Z = 3$), dann $3s^1$ bei Na ($Z = 11$), $4s^1$ bei K ($Z = 19$), $5s^1$ bei Rb ($Z = 37$), $6s^1$ bei Cs ($Z = 55$), $7s^1$ bei Fr ($Z = 87$). Solche Elemente haben ähnliche Eigenschaften und werden als *Gruppen* bezeichnet, z. B.:

Alkalimetalle, Außenschale ns^1 (große Tendenz, das Außenelektron unter Bildung des M^+ -Ions abzugeben);

Halogene, Außenschale $ns^2 np^5$ (Tendenz, ein weiteres Elektron unter Bildung des X^- -Ions aufzunehmen);

Edelgase, Außenschale voll (besonders reaktionsträge).

³⁶ Weitere "unregelmäßige" Elektronenkonfigurationen werden beobachtet: (i) bei den Elementen Nb bis Ag mit $5s^1$ oder $5s^0$ statt $5s^2$ -Konfigurationen (sowie Pt und Au mit $6s^1$); (ii) bei La und Gd, wo $5d$ - (mit 1 Elektron) neben $4f$ - und bei einigen Actiniden, wo $6d$ - (mit 1 oder 2 Elektronen) neben $5f$ -Orbitale besetzt werden. Die Grundkonfigurationen aller Elemente sind bekannt und stehen tabelliert zur Verfügung. Wie bereits kommentiert, sind die Konfigurationen der Neutralatome chemisch weniger interessant als die der Kationen (warum?), die "regelmäßiger" sind.

Das *Periodensystem der Elemente* (PSE, Tab. 2.5) ist eine systematische Gruppierung der Elemente in der Reihenfolge der Kernladungszahlen nach Außenkonfiguration / Eigenschaften.³⁷

Gleiche Außenkonfigurationen (*Gruppen*) werden senkrecht geordnet. Die Gruppen werden von links nach rechts von 1 bis 18 numeriert. Die waagerechten Zeilen heißen *Perioden*, mit Periodenzahl gleich der Hauptquantenzahl der äußersten Schale (Perioden 1–6 sind komplett, Periode 7 noch nicht). Waagerechte Lücken in Perioden 1–3 entstehen, weil die Orbitale $1p$, $1d$ und $2d$ nicht existieren. Die maximale Anzahl der Elemente in einer Periode (2, 8, 18, 32, ...) kennen wir bereits als die "Gesamtzahl der Zustände für eine Schale" aus der Tabelle 2.1 (warum?).

Tab. 2.5. Periodentabelle (ohne die neuesten Elemente!)

Hauptgruppen	1	2										3	4	5	6	7	8		
Nebengruppen			3	4	5	6	7	8			1	2							
IUPAC* Nomenklatur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioden	1	¹ H 1.008															² He 4.003		
	2	³ Li 6.94	⁴ Be 9.01										⁵ B 10.81	⁶ C 12.011	⁷ N 14.01	⁸ O 16.00	⁹ F 19.00	¹⁰ Ne 20.18	
	3	¹¹ Na 22.99	¹² Mg 24.31											¹³ Al 26.98	¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.97	¹⁶ S 32.07	¹⁷ Cl 35.45	¹⁸ Ar 39.95
	4	¹⁹ K 39.10	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sc 44.96	²² Ti 47.88	²³ V 50.94	²⁴ Cr 52.00	²⁵ Mn 54.94	²⁶ Fe 55.85	²⁷ Co 58.93	²⁸ Ni 58.69	²⁹ Cu 63.55	³⁰ Zn 65.39	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.61	³³ As 74.92	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.90	³⁶ Kr 83.80
	5	³⁷ Rb 85.47	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.91	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.94	⁴³ Tc 98.91	⁴⁴ Ru 101.07	⁴⁵ Rh 102.91	⁴⁶ Pd 106.42	⁴⁷ Ag 107.87	⁴⁸ Cd 112.41	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.71	⁵¹ Sb 121.75	⁵² Te 127.60	⁵³ I 126.90	⁵⁴ Xe 131.29
	6	⁵⁵ Cs 132.91	⁵⁶ Ba 137.33	⁵⁷ La 138.91	⁷² Hf 178.49	⁷³ Ta 180.95	⁷⁴ W 183.85	⁷⁵ Re 186.21	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.22	⁷⁸ Pt 195.08	⁷⁹ Au 196.97	⁸⁰ Hg 200.59	⁸¹ Tl 204.38	⁸² Pb 207.2	⁸³ Bi 208.98	⁸⁴ Po (209)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)
	7	⁸⁷ Fr (223)	⁸⁸ Ra (226.03)	⁸⁹ Ac (227)	¹⁰⁴ (Ku) (261)	¹⁰⁵ (Ha) (262)	¹⁰⁶ (Uu) (263)												
Lanthanoiden			⁵⁸ Ce 140.12	⁵⁹ Pr 140.91	⁶⁰ Nd 144.24	⁶¹ Pm (145)	⁶² Sm 150.36	⁶³ Eu 151.96	⁶⁴ Gd 157.25	⁶⁵ Tb 158.93	⁶⁶ Dy 162.50	⁶⁷ Ho 164.93	⁶⁸ Er 167.26	⁶⁹ Tm 168.93	⁷⁰ Yb 173.04	⁷¹ Lu 174.97			
Actinoiden			⁹⁰ Th 232.04	⁹¹ Pa 231.04	⁹² U 238.03	⁹³ Np 237.05	⁹⁴ Pu (244)	⁹⁵ Am (243)	⁹⁶ Cm (247)	⁹⁷ Bk (249)	⁹⁸ Cf (249)	⁹⁹ Es (254)	¹⁰⁰ Fm (257)	¹⁰¹ Md (258)	¹⁰² No (255)	¹⁰³ Lr (256)			
(zugängliches Isotop mit der längsten Halbwertszeit)																			

³⁷ Die frühesten PSEs (19. Jahrhundert) basierten nur auf Eigenschaften und z. T. ungenauen Atommassen. Nach den Massen ist die Reihenfolge der Elemente anders (z. B. Ni vor Co, Ar vor K).

Elementblöcke (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-Blöcke) entstehen durch die Auffüllung verschiedener Unterschalen:

s-Elemente oder *s*-Block:

Gruppe 1, Alkalimetalle, Außenschale ns^1 (s.o.)

Gruppe 2, Erdalkalimetalle, Außenschale ns^2 (Helium gehört nicht dazu!).

p-Elemente oder *p*-Block:

Gruppe 13, Triele, Außenschale $ns^2 np^1$.

Gruppe 14, Tetrele, Außenschale $ns^2 np^2$.

Gruppe 15, Pnictogene (oder Pnicogene) (= Erstickter!), Außenschale $ns^2 np^3$.

Gruppe 16, Chalcogene (= Erzbildner), Außenschale $ns^2 np^4$.

Gruppe 17, Halogene (= Salzbildner), Außenschale $ns^2 np^5$ (s.o.).

Gruppe 18, Edelgase, Außenschale $ns^2 np^6$ (s.o.), auch Helium.

d-Elemente oder *d*-Block:

Gruppen 3 bis 12, Übergangsmetalle (Übergang vom *s*- zum *p*-Block!), Außenschalen $(n-1)d$ und ns .

f-Elemente oder *f*-Block:

Diese inneren Übergangselemente entsprechen einer Auffüllung der $(n-2)f$ -Unterschale.

In Periode 6 stehen die *Lanthanoide* oder *seltenen Erden*.

In Periode 7 stehen die *Actinoide* (radioaktiv).

Bei den *Hauptgruppenelementen* (*s*- und *p*-Blöcke) ist nur die äußerste Schale (mit n = Periodenzahl) unvollständig besetzt (auch die Edelgase werden hinzugerechnet). *Nebengruppenelemente* oder *Übergangsmetalle* entsprechen einer Auffüllung der inneren *d*- oder *f*-Unterschalen (auch diese Elektronen sind Valenzelektronen!). Auch Gruppe 12, mit voller *d*-Schale, wird hinzugerechnet (Kap. 23).

Ältere Gruppenbezeichnungen: Diese werden noch verwendet, so dass man sie kennen sollte. Die Hauptgruppen hießen A-Gruppen, mit römischen Zahlen, also IA,³⁸ II A (= Gr. 1, 2); III A, IV A, V A, VI A, VII A, VIII A (= Gr. 13 bis 18). Die Edelgase hießen auch "Gruppe 0". Die Nebengruppen hießen B-Gruppen, also III B bis VII B (= Gr. 3 bis 7), VIII B (9 Elemente, Gr. 8, 9, 10), IB, II B (Gr. 11, 12).

³⁸ ... oder "Hauptgruppe I" oder "erste Hauptgruppe", entsprechend für die anderen A-Gruppen.

3. Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität

Eine Art chemischer Veränderung besteht in der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen. Diese Vorgänge sind mit bestimmten Energieänderungen verbunden.

3.1 Ionisierungsenergie

Die *Ionisierungsenergie* (oder *Ionisierungspotential* IP) ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Atom (oder Molekül, Ion, ...) im Grundzustand zu entfernen.

z. B. Ionisierung eines H-Atoms: $H \rightarrow H^+ + e^-$ (alles im Gaszustand; warum?), $\Delta E = IP(H) = me^4/8\epsilon_0^2 h^2 = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ (oder 1312 kJ/mol); entsprechende Wellenzahl $\tilde{\nu} = IP(H)/hc = 1.09 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Bohr/Schrödinger). Das Vorzeichen ist immer positiv (Ionisierung braucht Energie!).

Tab. 3.1: IPs (kJ/mol) für Perioden 1 bis 3:

Element	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
IP	1312	2372	520	899	801	1086	1403	1314	1681	2080
Element			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
IP			496	738	577	787	1012	1000	1251	1520

Tab. 3.2: IPs (kJ/mol) für einige ausgewählte Gruppen:

Element	IP	Element	IP	Element	IP	Element	IP
Li	520	Be	899	O	1314	F	1681
Na	496	Mg	738	S	1000	Cl	1251
K	419	Ca	590	Se	941	Br	1140
Rb	403	Sr	550	Te	869	I	1008
Cs	376	Ba	503	Po	812		

Die Zahlenwerte weisen Regelmäßigkeiten auf, die den Elektronenkonfigurationen und der Periodizität entsprechen:

(i) Innerhalb einer Periode nimmt das IP wegen der zunehmenden Kernladung (besonders hohe Werte bei den Edelgasen!) von links nach rechts zu, jedoch nicht regelmäßig. Wegen Abschirmungseffekte (Energie von $2p > 2s$, Abschn. 2.10) ist $IP(B) < IP(Be)$. Das IP ist etwas niedriger, wenn eine halbvolle Unterschale erzeugt wird ($IP(O) < IP(N)$).

- (ii) Innerhalb einer Gruppe wird das IP von oben nach unten kleiner (größere Atome!).
- (iii) Die IPs der Alkalimetalle sind besonders gering; bei der s^1 -Konfiguration ist das äußere s -Elektron durch die inneren Schalen gut abgeschirmt.
- (iv) Höhere IPs (für die Entfernung weiterer Elektronen, Zahlenwerte oben nicht angegeben) sind immer wesentlich größer als das 1. IP; Gründe sind die schlechtere Abschirmung durch weniger Elektronen sowie die schwierigere Trennung entgegengesetzter Ladungen. Besonders große Sprünge gibt es, wenn bei einem Hauptgruppenelement eine innere Schale angebrochen wird (Na: 1. IP 496, 2. IP 4562; Mg: 1. IP 738, 2. IP 1451 kJ/mol).
- (v) Sonderstellungen der Elemente Wasserstoff und Helium in der Periodentabelle: Nach den Elektronenkonfigurationen ($1s^1$ bzw. $1s^2$) sollten diese Elemente den Gruppen 1 bzw. 2 angehören. Die hohen IPs (keine Innenschalen innerhalb der Valenzschale, keine bzw. schlechte Abschirmung) bedeuten jedoch, dass die chemischen Eigenschaften den Gruppen 1 bzw. 2 nicht entsprechen. Beide Elemente sind formal s -Elemente, jedoch keine Metalle, sondern Gase; Wasserstoff ist nicht sehr reaktiv und Helium ist komplett inert. Wasserstoff gehört eigentlich in keine Gruppe; wegen der vollen Valenzschale gehört Helium zu den Edelgasen (Gr. 18).

3.2 Elektronenaffinität

Elektronenaffinitäten haben mit dem entgegengesetzten Vorgang zu tun, der Aufnahme von Elektronen.

Die Elektronenaffinität (EA) ist die Energie, die *freigesetzt* wird, wenn ein Atom (oder ggf. Ion) ein Elektron aufnimmt; $X + e^- \rightarrow X^-$.³⁹

d. h. das Vorzeichen der EA ist positiv, wenn Energie freigesetzt wird (!) z. B. $H + e^- \rightarrow H^-$, $\Delta E = -EA(H)$, $EA(H) = +68$ kJ/mol.

Die Elektronenaffinität des Atoms X ist gleich dem Ionisierungspotential des Anions X^- (Vorsicht: ist die EA negativ, so existiert X^- nicht! – warum?).

³⁹ Diese Definition ist *korrekt*!! In vielen Büchern (z. B. Riedel) steht sie aber *falsch*!!

Allgemeine Kommentare zu den Zahlenwerten der Elektronenaffinitäten (Tab. 3.3):

- (i) Die (Absolut-)Werte sind in der Regel kleiner als IPs.
- (ii) Die experimentelle Bestimmung ist schwierig, und die Werte sind mit entsprechend großen Fehlern behaftet. Zum Teil müssen die Werte berechnet werden (z. B. wenn X^- nicht existiert). Die Literaturwerte sind z. T. erheblich unterschiedlich!
- (iii) Energie wird bei der Aufnahme eines Elektrons meist freigesetzt; die meisten EAs sind positiv, einige aber negativ (ungünstig) — vgl. Vorzeichen IPs!
- (iv) Zweite und höhere EAs sind negativ (ungünstig); man versucht, ein Anion (bereits negativ geladen) mit einem weiteren Elektron (auch negativ geladen) zu versehen, z. B. $O + e^- \rightarrow O^-$, 1. EA +140 kJ/mol; $O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$, 2. EA -844 kJ/mol.

Tab. 3.3: Elektronenaffinitäten (kJ/mol):

Element	H	Li	Be	B	C	N	O	F
EA	+68	+52	-58	+29	+109	-19	+143	+349
Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
EA	+71	-29	+39	+183	+77	+200	+369	

3.4 Metalle und Nichtmetalle ⁴⁰

Metalle haben eine hohe Tendenz zur Abgabe eines Elektrons (Kationenbildung); die IPs sind niedrig. Meistens wird bei Hauptgruppenmetallen das Kation gebildet, das die Konfiguration des nächstkleineren Edelgases hat (z. B. $Al \rightarrow Al^{3+}$, mit [Ne]-Konfiguration). Nichtmetalle haben eine Tendenz, unter Anionenbildung Elektronen aufzunehmen (hohe IPs, hohe positive EAs), wobei oft die Konfiguration des nächstgrößeren Edelgases erreicht wird (z. B. $S \rightarrow S^{2-}$, mit [Ar]-Konfiguration). Es gibt allerdings keine absolut klare Trennlinie. Metalle sind: *d*- und *f*-Elemente; *s*-Elemente außer H und He; *p*-Elemente unten links von der diagonalen Trennlinie etwa "zwischen B, Al" → "zwischen Po, At" (Abb. 3.1). Die Elemente nahe der Trennlinie weisen "gemischte" Eigenschaften auf und heißen *Halbmetalle*, z. B. hat das Zinn eine metallische sowie eine nicht-metallische Form.

⁴⁰ s. auch Abschn. 4.7.1.

B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	At

Abb. 3.1: Trennlinie Metalle/Nichtmetalle

3.4 Magnetische Eigenschaften

Ladungen, die sich bewegen, erzeugen Magnetfelder. Vom Elektronenspin (unerwarteterweise generell nicht vom Bahndrehimpuls!) kommt ein magnetisches Moment, das Analogon zum elektrischen Dipolmoment (Abschn. 4.2.5), das sich parallel/antiparallel zur Richtung eines äußeren Magnetfeldes richtet.⁴¹ Bei zwei Elektronen im selben Orbital heben sich die Momente jedoch auf. Also:

Ein magnetisches Moment entsteht durch **ungepaarte** Elektronen.

Einheiten des magnetischen Moments μ sind *Bohr'sche Magnetonen* μ_B ; $1 \mu_B = e_0 h / 4\pi m_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$. Bei n ungepaarten Elektronen gilt $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ (1e, $1.73 \mu_B$; 2e, $2.83 \mu_B$, usw.).

Bei den relativ seltenen Spezies mit ungepaarten Elektronen (*Radikalen*) wird die Substanz in ein Magnetfeld schwach hineingezogen, sie ist *paramagnetisch*. Sind alle Elektronen gepaart (der weitaus häufigere Fall), wird die Substanz von einem Magnetfeld schwach abgestoßen, sie ist *diamagnetisch*. Solche Effekte können mit der Gouy-Waage (Abb. 3.2) qualitativ und quantitativ untersucht werden.

⁴¹ Die Richtung eines magnetischen Moments ist vom Süd- zum Nordpol des entsprechenden Magnets.

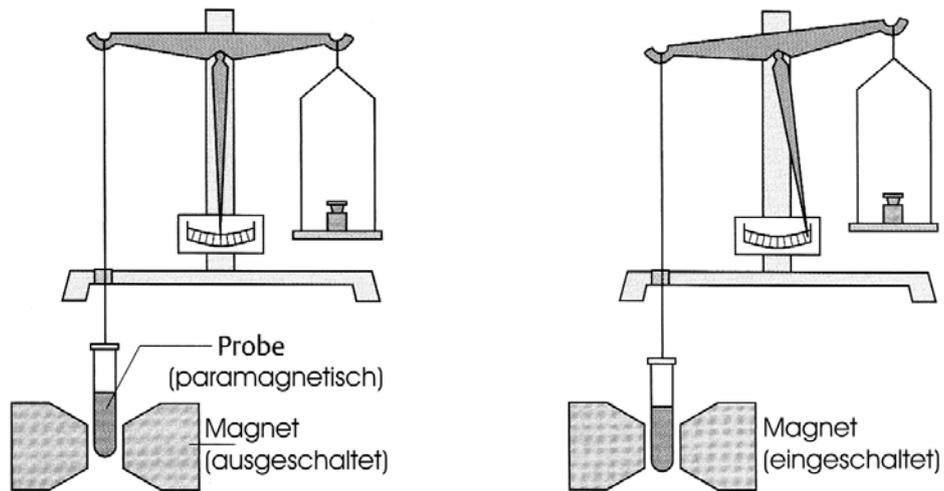


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Gouy-Waage. (links) Die Waage wird *ohne Magnetfeld* tariert. (rechts) Paramagnetische Verbindungen werden ins Magnetfeld hineingezogen, was durch zusätzliches Gewicht auf der Waagschale ausgeglichen werden muss.

[*Ferromagnetisch* ist hingegen die Bezeichnung für Substanzen, die sehr starke Wechselwirkungen mit Magnetfeldern eingehen; diese Substanzen bilden die typischen Magnete, die man aus dem Alltag kennt, z. B. Hufeisenmagnete aus Eisen.]

4. Chemische Bindungen

4.1 Idealtypen (Überblick)

Alle Typen werden unten wesentlich detaillierter diskutiert.

(i) *Ionenbindung*. Ein Elektron (oder mehr) wird von einem Atom (ggf. Molekül) auf ein anderes vollständig übertragen; es bildet sich ein *Ionengitter*, z. B. $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Die Anziehungskräfte sind elektrostatisch und wirken durch das ganze Gitter.

(ii) *Metallbindung*. Metallatome geben Elektronen ab und bilden ein Kationengitter mit "Elektronengas". Die Anziehungskräfte sind elektrostatisch und wirken durch das ganze Gitter.

(iii) *Kovalente Bindung*. Diese kommt im Allgemeinen zwischen Nichtmetallatomen zustande (diese haben wenig Tendenz zur Kationenbildung), z. B. $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Die Bindungskraft ist stark *gerichtet*; zwischen den aneinander gebundenen Atomen herrschen starke, zwischen Molekülen jedoch nur schwache Kräfte (Abb. 4.1).⁴² Auch hier sind die Kräfte tatsächlich elektrostatisch, was aber nicht so offensichtlich ist.

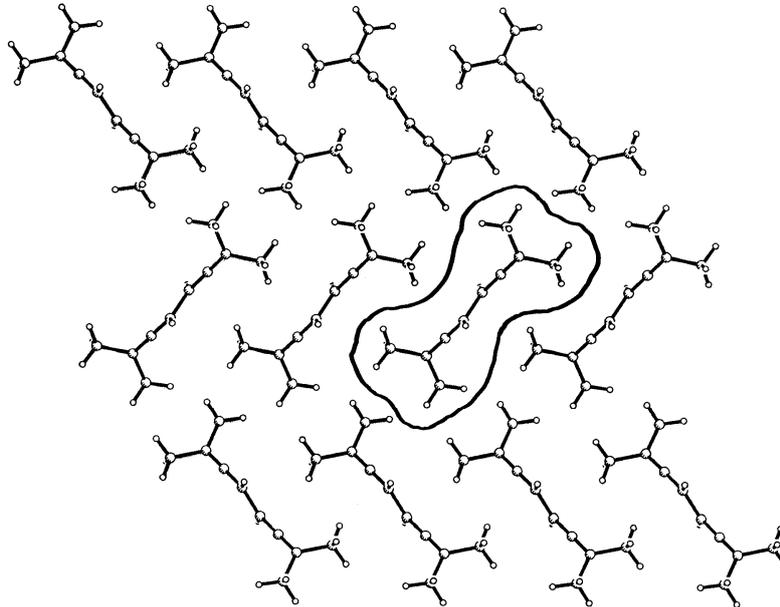


Abb. 4.1: Ausschnitt aus der kovalenten Festkörperstruktur eines Kohlenwasserstoffs. Isolierte Einheiten (Moleküle) lassen sich leicht erkennen. Abstände zwischen Molekülen sind wesentlich größer als Bindungslängen zwischen Atomen. (In dieser Projektion sind benachbarte Moleküle leicht höhenversetzt).

⁴² Wie entscheidet man, ob zwei Atome miteinander gebunden sind?!

4.2 Die Kovalente Bindung

4.2.1 Grundbegriffe

Nach *Lewis* besteht eine kovalente Bindung, die zwei Atome zusammenhält, aus einem Elektronenpaar, das beiden Atomen gemeinsam angehört.

Bei den *Lewis-Formeln* (Abb. 4.2) zeichnet man ein Elektronenpaar als Strich (oder Doppelpunkt), ein einzelnes Elektron als Punkt. Es können in einer Bindung auch mehr als ein Elektronenpaar sein; bei *Bindungsordnung* (BO) zwei hat man eine Doppelbindung, bei BO drei eine Dreifachbindung. Bindungen höherer Ordnung sind stärker.

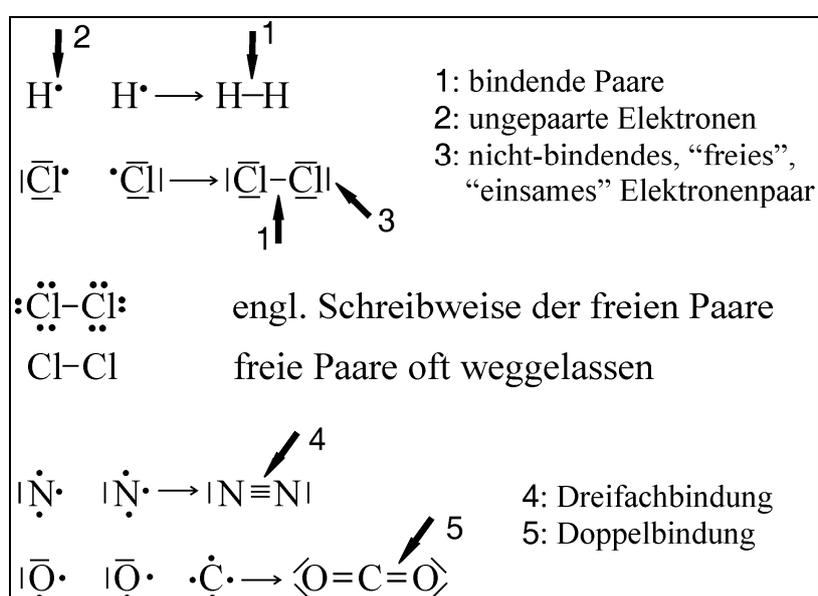


Abb. 4.2: Lewisformeln: Elektronenpaare als Striche, ungepaarte Elektronen als Punkte.

An den Bindungen sind hier nur ungepaarte Elektronen der Valenzschalen beteiligt,⁴³ die inneren Schalen sind zu klein und haben zu niedrige Energie. Oft, aber nicht immer, erreichen beide Atome dabei eine Edelgaskonfiguration (vgl. *Oktettregel*). Die *Bindigkeit* eines Atoms ist die Zahl an bindenden Elektronenpaaren um das Atom.

An Bindungen nicht beteiligte Elektronenpaare bezeichnet man als *nicht-bindende, freie* oder (wirklich!) *einsame* Elektronenpaare (engl.: *lone pairs*).⁴⁴ Diese werden international mit

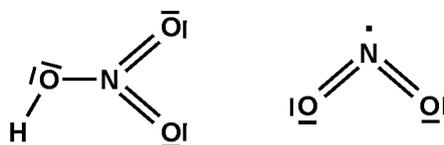
⁴³ Zur Erinnerung: bei Hauptgruppenelementen ist die Valenzschale die äußerste Schale. Definitionen: *Valenzelektronen* sind diejenigen, die an Bindungen prinzipiell teilnehmen können (im allg. alle Elektronen der Valenzschale(n)); *Bindungselektronen* sind diejenigen, die in einem bestimmten Molekül tatsächlich Bindungen bilden.

⁴⁴ Bei Lewis-Formeln werden freie Elektronenpaare oft weggelassen, besonders an endständigen Atomen. Bei formellen Anlässen (z. B. Klausuren) sollten freie Elektronenpaare immer eingezeichnet werden.

Doppelpunkten statt Striche gezeichnet (Vorteil: keine Verwechslung mit negativer Ladung!); vgl. Zeichnung mit "Kaninchenohren" beim Wassermolekül.

Bei Atomen der Gruppen 15 bis 18 gilt üblicherweise: Zahl der Bindungen = Zahl der ungepaarten Elektronen vor der Bindungsbildung. Bei z. B. Be, B, C werden hingegen *angeregte Zustände* formal postuliert. Beim C-Atom muss ein Elektron aus dem $2s$ in ein $2p$ -Orbital angeregt werden (Grundzustand $2s^2 2p^{1,1} \rightarrow 2s^1 2p^{1,1,1}$), sonst wäre das Atom nur zwei- statt vierbindig.

Bei den Atomen der zweiten Periode gibt es nur vier Orbitale in der Valenzschale; die maximale Bindigkeit ist also vier, und die maximale Zahl an Elektronen in der Valenzschale ist acht (Oktettregel!). Formulierungen mit $2p$ -Elementen, die fünfbindig sind bzw. fünf besetzte Orbitale haben, wie z. B.



für Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxid, sind zwangsläufig **falsch**.

Die maximale Bindigkeit in höheren Perioden kann z. B. unter Beteiligung der d -Orbitale (erst in der dritten Periode vorhanden!) höher sein: PF_5 mit Anregung des Phosphoratoms von $3s^2 3p^3$ zu $3s^1 3p^3 3d^1$, SF_6 mit Anregung des Schwefelatoms von $3s^2 3p^4$ zu $3s^1 3p^3 3d^2$.⁴⁵

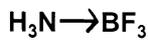
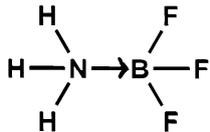
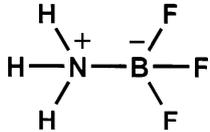
4.2.2 Koordinative Bindung, Formalladung

Koordinative Bindungen (dative Bindungen) sind eigentlich ganz normale kovalente Bindungen, aber:

Bei einer koordinativen Bindung stammen beide Elektronen formal vom selben Atom.

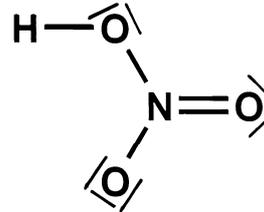
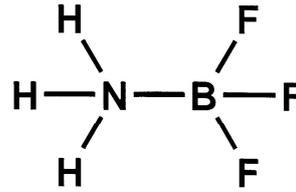
Das führt zu *Formalladungen*; z. B. bei $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ teilt das N-Atom vier kovalente Bindungen und hat damit *anteilig* vier Elektronen, eins weniger als das neutrale N-Atom, so dass eine Formalladung von +1 zuzuordnen ist. Analog hat das B-Atom eine Formalladung -1 (Abb. 4.3). Die Formalladungen entsprechen nicht unbedingt der realen Ladungsverteilung; die Summe aller Formalladungen ist aber gleich der tatsächlichen Ladung eines Moleküls / eines Ions.

⁴⁵ (i) Zur allgemeinen Gültigkeit der Oktettregel s. Abschn. 4.9! (ii) Moleküle, in denen das formale Oktett am Zentralatom überschritten wird, heißen *hypervalent*. Moderne Berechnungen zeigen, dass bei hypervalenten Systemen die d -Orbitalbeteiligung **sehr gering** ist. Tatsächlich reichen alleine die s - und p -Orbitale, um alle Bindungen zu bilden. Eine genaue Analyse auf der Basis von Mehrzentrenbindungen (Abschn. 4.8, 4.9) ist aber für Anfänger (und besonders für Nebenfächler) ungeeignet.



Formalladungen – nicht
gleich tatsächlichen
Ladungen!

Mit Pfeilsymbolismus



Ein freies N-Atom hat 5
VE.

Hier hat das N-Atom
anteilig die Hälfte von 4
kov. Bindungen = 4e.
Formalladung +1.
(B: Formalladung -1)

Ein freies O-Atom hat 6
VE.

Die **untere** N-O-Bindung
ist die dative Bindung.

Ihr O-Atom hat 3 LP
(nicht geteilt) = 6e, dazu
1 geteilte kov. Bindung
(1e), macht 7e.

Formalladung -1.

(N: Formalladung +1 wie
oben)

Abb. 4.3: (links) Koordinative Bindung zwischen NH_3 und BF_3 (BF_3 ist als isoliertes Molekül planar!); (rechts) Berechnung der Formalladungen (nicht eingezeichnet!) für H_3NBF_3 und HNO_3 . Auch die freien Elektronenpaare an den endständigen F-Atomen sind nicht eingezeichnet.

4.2.3 Bindungsenergie, Bindungslänge

Was passiert, wenn sich zwei H-Atome aus zunächst unendlicher Entfernung (Energie-nullpunkt) nähern? Die Energie des Systems trägt man gegen den Abstand auf; beide werden zunächst immer kleiner, die Atome ziehen sich gegenseitig an (Abb. 4.4).

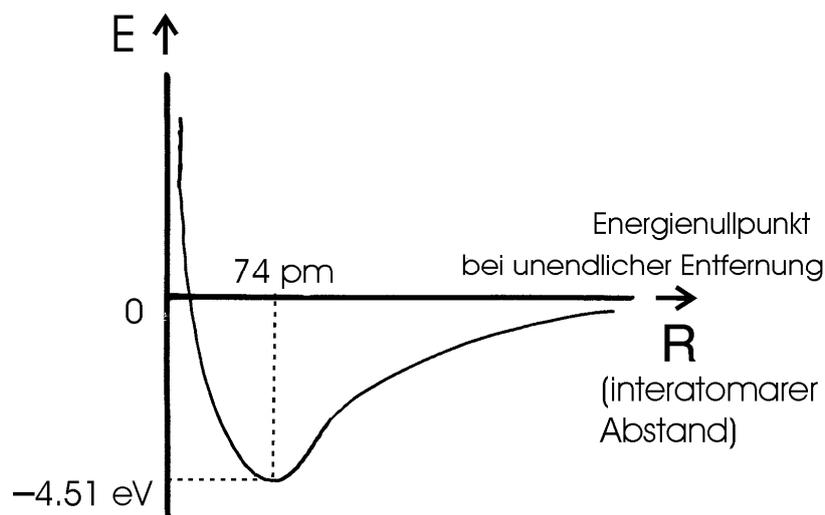


Abb. 4.4: Energiekurve für die bindende H-H-Wechselwirkung ($-4.51 \text{ eV} \equiv -436 \text{ kJ/mol}$).

Bei einem gewissen Abstand, dem *Bindungsabstand* oder der *Bindungslänge* R_0 ,⁴⁶ erreicht die Energie ein Minimum; der Betrag dieses Wertes ist die *Bindungsenergie* D_0 .

Diese Energie müsste man aufbringen, um die Bindung zu brechen. Beim H_2 -Molekül ist die Bindungslänge 74 pm, und die Bindungsenergie beträgt 4.51 eV (436 kJ/mol).

Nach dem Minimum steigt die Energie des Systems bei noch kleineren Abständen steil nach oben; die Abstoßungskräfte werden größer als die Anziehungskräfte. Atome kann man nicht miteinander verschmelzen (vgl. Kernfusion!).

Bei zweiatomigen Molekülen (die alle analoge Kurven aufweisen) ist die Bindungsenergie gleich der *Dissoziationsenergie*. Ansonsten sind Bindungsenergien als Mittelwerte zu betrachten, z. B. beim Methan CH_4 , wo die C—H-Bindungsenergie ein Viertel der Energie für den Vorgang $CH_4 \rightarrow C + 4H$ beträgt, jede einzelne Dissoziationsstufe jedoch sicherlich eine etwas unterschiedliche Energie benötigt.

Bindungsenergien und Bindungslängen (Tab. 4.1) sind für bestimmte Bindungspartner und Bindungsordnungen etwa konstant. Bindungslängen sind z. B. mit spektroskopischen oder Beugungsmethoden messbar.

Der *kovalente Radius* r_{kov} eines Elements X ist definiert als $\frac{1}{2}R_0(X_2)$; kovalente Radien sind additiv, so dass $R_0(XY) \approx r_{kov}(X) + r_{kov}(Y)$ (alles nur bei Einfachbindungen gültig!).

Tab. 4.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -energien (kJ/mol)

Bindung	H—H	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I	C—C	C=C	C≡C	C—O	C=O
Länge	0.74	1.42	1.99	2.28	2.67	1.54	1.35	1.20	1.43	1.22
Energie	436	155	243	193	151	348	612	820	360	743

Mehrfachbindungen sind stärker und kürzer als Einfachbindungen!

4.2.4 Polare Bindungen, Elektronegativität

Bindungsabstände können aus den kovalenten Radien berechnet werden. Bei Bindungsenergien gibt es kein entsprechendes Verfahren (Bindungsenergien sind auf die Atome bezogen *nicht* additiv, im Allgemeinen gilt $D_{AB} > \frac{1}{2}(D_{A_2} + D_{B_2})$) – aber warum?

Bei einer kovalenten Bindung zwischen verschiedenartigen Atomen wird das bindende Elektronenpaar unterschiedlich stark von den beiden Atomen angezogen. Das entspricht einer Abweichung von der idealen (50/50) Teilung einer kovalenten Bindung in Richtung einer

⁴⁶ (i) Vorsicht, es gibt viele alternative Symbole wie d_0 ! (ii) Man merke: $R_0 < 2a_0$.

Ionenbindung, und somit einem partiellen ionischen Charakter mit einer *polaren Bindungen* wie $A^{\delta+}-B^{\delta-}$. Polare Bindungen sind aber immer noch kovalent!

Die Tendenz eines Atoms, bindende Elektronendichte einer kovalenten Bindung an sich zu ziehen, heißt *Elektronegativität*,

eine dimensionslose Zahl mit Symbol x (!). Das Atom mit der höchsten Elektronegativität ist Fluor; auf der Elektronegativitätsskala bekommt F willkürlich den höchsten Wert 4. Werte für andere Elemente (Tab. 4.2, Abb. 4.5) werden zugeordnet, um einen konsistenten Satz zu bekommen (Kriterien: Bindungsenergien, Dipolmomente, s. u.). Nichtmetalle haben höhere Elektronegativitäten (sind *elektronegativ*); Metalle weisen niedrige Elektronegativitäten auf und heißen deswegen *elektropositiv*. Die Beschreibung ist bestenfalls halbquantitativ (Elektronegativitäten können nicht direkt gemessen werden, und es gibt verschiedene Elektronegativitätsskalen durch unterschiedliche Berechnungsmethoden), bietet aber in vielen Branchen der Chemie eine gute Diskussionsbasis. Elektronegativität ist mit Elektronenaffinität (bezieht sich auf Ionenbildung) stark korreliert.

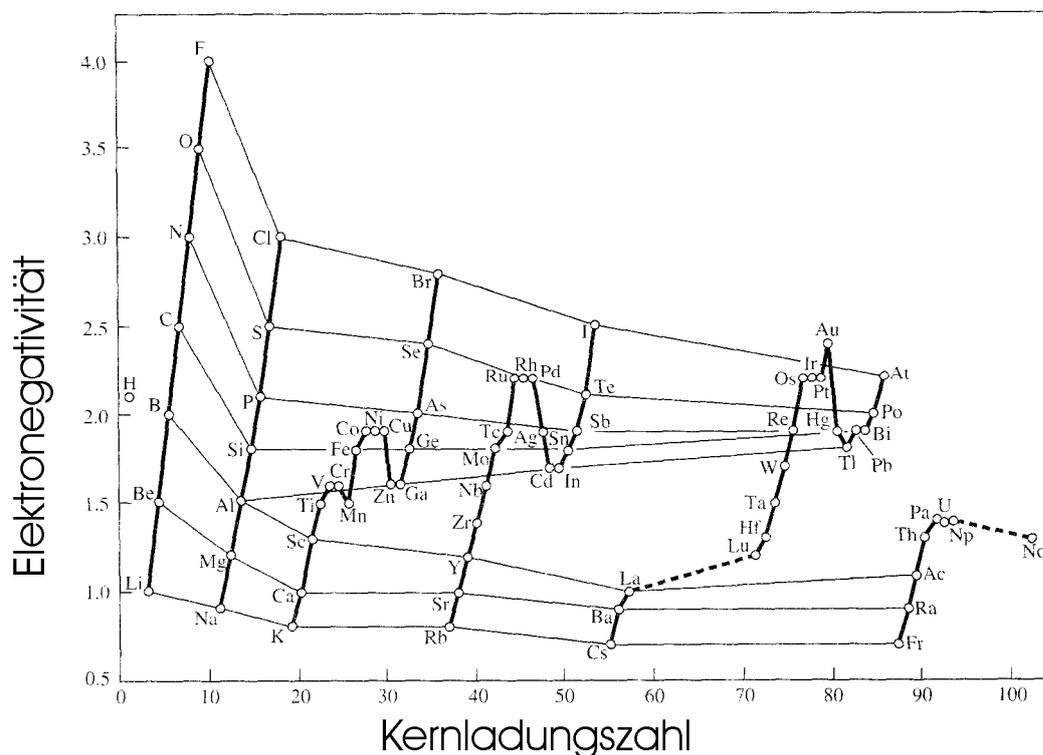


Abb. 4.5: Elektronegativitäten

3.336×10^{-30} C m (Beispiele s. Tab. 4.4). Formal sind Dipolmomente Vektoren. Molekulare Dipolmomente sind über makroskopische Messungen der Permittivität bei verschiedenen Temperaturen experimentell zugänglich.

Dipolmomente in Molekülen wurden nach einer alten Konvention mit einem Pfeil vom positiven zum negativen Ende gezeichnet; am positiven Ende des Pfeils war ein "+"-Zeichen angedeutet (Abb. 4.6). Manches ältere Buch verwendet diese Konvention. Der nicht eingezeichnete Dipolmomentvektor zeigt trotzdem vom negativen zum positiven Ende des Dipols!

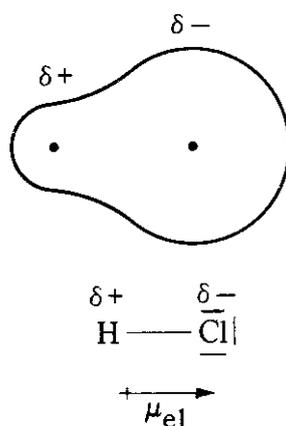


Abb. 4.6: Dipolmoment nach alter Konvention

Fallen in einem Molekül die Schwerpunkte der Ladungsverteilungen δ^+ und δ^- nicht zusammen, so entsteht ein Dipol. Diese Dipole dienten als frühe Hinweise auf Molekülstruktur, z. B. NH_3 (pyramidal) hat ein messbares Dipolmoment, BF_3 (planar) hat keins.

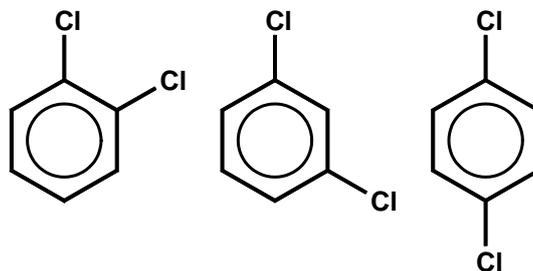


Tab. 4.4. Dipolmomente der Halogenwasserstoffe

Molekül	HF	HCl	HBr	HI
Δx	1.9	0.9	0.7	0.4
$\mu(\text{D})$	1.8	1.0	0.8	0.4

Aufgaben: (a) In welche Richtung zeigen die Dipolmomente bei folgenden Molekülen: HCl, H_2O , NH_3 , BCl_3 ? (b) Unten sind die Formeln der drei Isomere 1,2-, 1,3- sowie 1,4-Dichlorbenzol abgebildet. Welche der Isomere haben Dipolmomente, in welche Richtung zeigen diese, und wie sind in etwa ihre

relativen Größen (Begründung!) ? (Nicht eingezeichnete Substituenten an den Ringen sind H-Atome; C—H- und C—C-Dipolmomente sind zu vernachlässigen).



4.3 Theorien der kovalenten Bindung

4.3.1 Molekül-Orbital-Theorie bei H_2 und verwandten Molekülen

Das einfachste Molekül ist H_2 . Jedes H-Atom hat ein $1s$ -Valenzorbital. Wenn sich zwei H-Atome nähern (vgl. Abschn. 4.2.3), so wissen wir aus Erfahrung, dass eine bindende Wechselwirkung zustandekommt. Der Abstand zwischen den Atomen ist weniger als zwei *Bohr*'sche Radien (Abb. 4.4), also überlappen sich die $1s$ -Orbitale (und deren Elektronendichten); aus Atomorbitalen (AOs) werden *Molekülorbitale* (MOs). Wie sehen die MOs aus?

Eine exakte Berechnung des Systems mit der *Schrödinger*-Gleichung ist unmöglich, denn es gibt vier geladene Teilchen. Um das Problem zu lösen, brauchen wir bestimmte Vereinfachungen bzw. Annahmen. Das MO-Modell beruht auf der Näherung "LCAO" (engl.: *linear combination of atomic orbitals*):

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots \quad (\psi \text{ ist das MO, } \psi_n \text{ sind AOs, } c_n \text{ sind Konstanten)}$$

Die Zahl der MOs ist gleich der Zahl der AOs.

Für das H_2 -Molekül haben wir nur zwei $1s$ -AOs und deswegen zwei MOs. Weil die Atome gleich sind, gehen die AOs mit gleichem Gewicht in die MOs ein: $c_1^2 = c_2^2$ (vgl. ψ^2 als Elektronendichte) oder $c_1 = \pm c_2$. Unter Vernachlässigung der Normalisierungskonstanten (Abschn. 2.8) setzt man $c_1 = 1$, $c_2 = \pm 1$, und es ergeben sich zwei MOs (Abb. 4.7):⁴⁷

$$\psi_B = \psi_1 + \psi_2 \quad \text{und} \quad \psi_A = \psi_1 - \psi_2.$$

Beim MO ψ_B gibt es eine Anhäufung der Elektronendichte zwischen den Kernen, die Abstoßung der Kerne wird herabgesetzt, die Elektronen und Kerne im Bereich zwischen den Atomen ziehen sich an (auch kovalente Kräfte sind also elektrostatisch!), die Energie wird herabgesetzt, das MO ist *bindend*. Ihm wird das Symbol $1s\sigma$ {oder $\sigma(1s)$ oder σ_{1s} } zugeordnet. Bei ψ_A haben wir die entgegengesetzten Effekte, die Energie wird höher, das MO

⁴⁷ Warum berücksichtigt man nicht die Vorzeichenkombinationen $-/-$ sowie $-/+$?

ist *antibindend* (Symbol: $1s\sigma^*$ oder $\sigma^*(1s)$ oder σ^*_{1s} ; antibindende Orbitale werden mit hochgestellten Sternchen gekennzeichnet).

Die Überlappung von Orbitalen (bzw. Orbitallappen) mit gleichen Vorzeichen ist energetisch günstig (bindend); die Überlappung mit entgegengesetzten Vorzeichen ist energetisch ungünstig (antibindend).

Das *Energiediagramm* (*Leiterdiagramm*, Abb. 4.8) stellt die zwei MOs dar. Der Aufbau erfolgt wie bei Atomen (Abschn. 2.11); die zwei Elektronen besetzen das bindende Orbital (Elektronenkonfiguration $1s\sigma^2$). Die Energie des Systems wird herabgesetzt, weswegen das H_2 -Molekül stabiler ist als zwei getrennte H-Atome. Die beiden Elektronen "gehören" beiden Atomen (Lewis-Postulat!).

Die Bindungsordnung (BO) ist definiert als $\frac{1}{2}\{(\text{Zahl der Elektronen in bindenden Orbitalen}) - (\text{Zahl der Elektronen in antibindenden Orbitalen})\}$

(Faktor $\frac{1}{2}$, weil zwei Elektronen eine Bindung machen!), und beträgt hier eins.

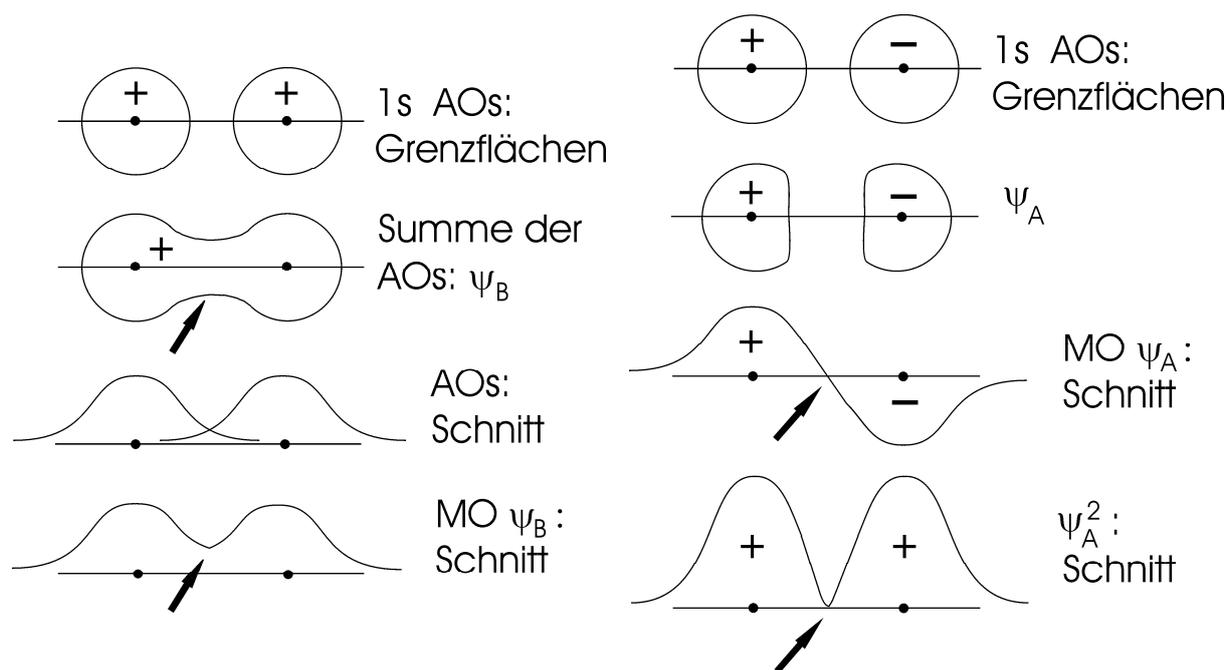


Abb. 4.7 : Molekülorbitale für das H_2 -Molekül. Links: Bildung des bindenden Orbitals ψ_B (s. Text), besser genannt $1s\sigma$ (oder σ_{1s}), aus $\psi_1 + \psi_2$; Pfeile deuten auf eine Anhäufung der Elektronendichte zwischen den Kernen hin. Rechts: Bildung des antibindenden Orbitals ψ_A , besser genannt $1s\sigma^*$ (oder σ^*_{1s}), aus $\psi_1 - \psi_2$; Pfeile deuten auf den Knotenpunkt ($\psi = 0$) hin.

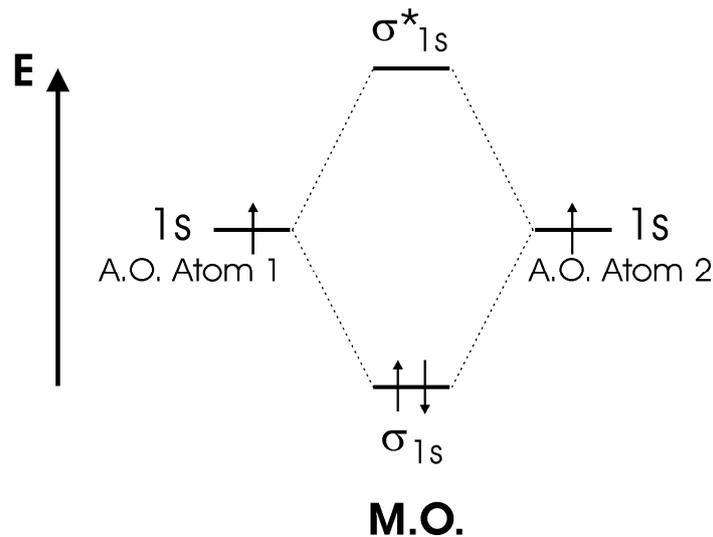


Abb. 4.8: Energie- (Leiter-)Diagramm für das H₂-Molekül.

Beim Molekül He₂ können wir das gleiche qualitative Energiediagramm verwenden; die zwei zusätzlichen Elektronen besetzen das antibindende Orbital, die BO ist Null; He₂ ist nicht-existent.

Aufgabe: Stellen Sie MO-Modelle für die Ionen H₂⁺ sowie He₂⁺ auf. Wie sind die jeweiligen Bindungsordnungen?

Bei den Molekülen Li₂ und Be₂ sind die MO-Diagramme auch gleich, außer dass die AOs 2s statt 1s sind (die 1s sind nun Rumpfelektronen und spielen bei der Bindung keine Rolle); Li₂ hat BO 1,⁴⁸ Be₂ ist nicht-existent.

Die Überlappung von Orbitalen ist mathematisch gesehen ein Integral über das Überlappungsvolumen. Nur Orbitale mit vergleichbarer Energie und Größe sowie gleicher Symmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse können miteinander kombinieren (Abb. 4.9).

⁴⁸ Li₂ ist nicht die übliche Form des Lithiums, kann aber in der Gasphase beobachtet werden.

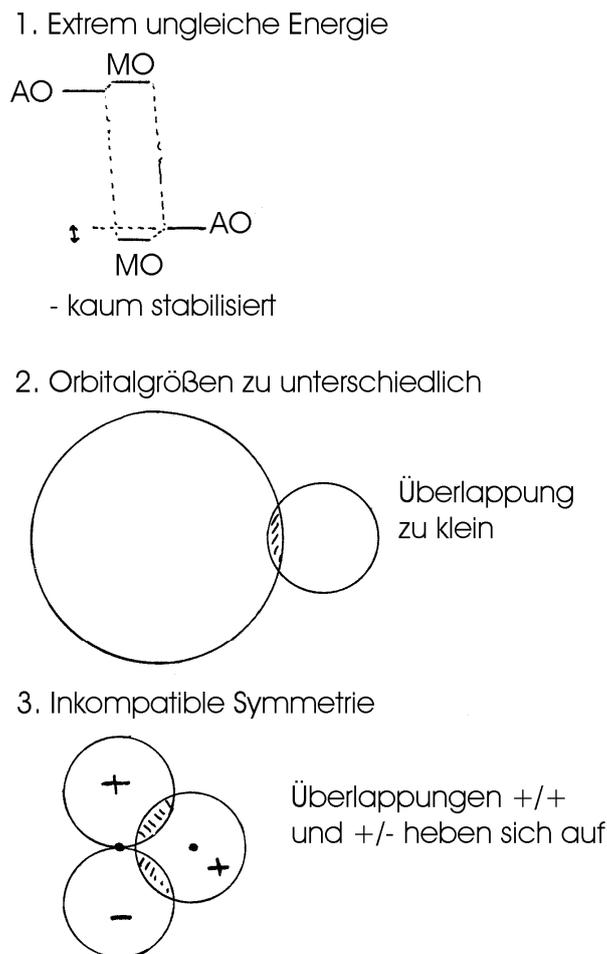


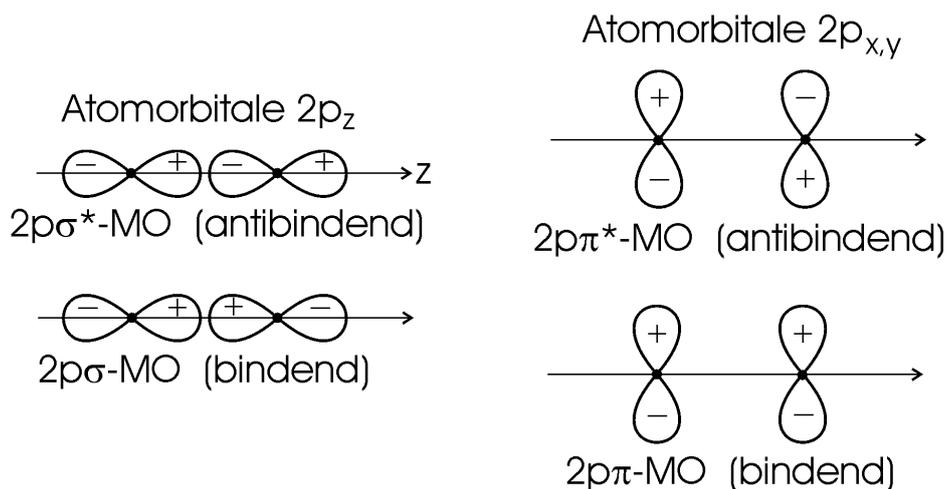
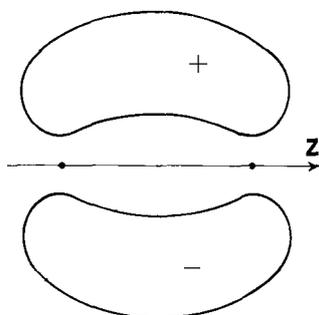
Abb. 4.9: Einige "unmögliche" Wechselwirkungen zwischen Orbitalen.

4.3.2 Molekül-Orbital-Theorie: Erweiterung auf p -Orbitale (Moleküle B_2 bis Ne_2)

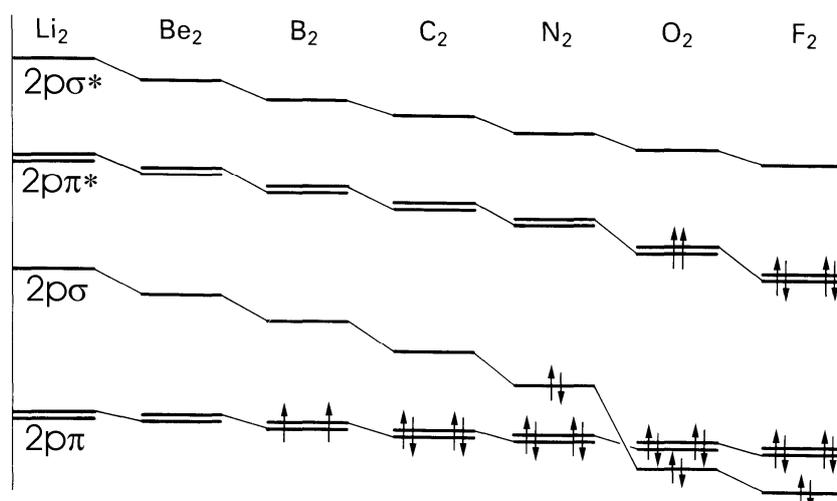
Die Überlappung von p -Orbitalen kann entweder entlang der Kernverbindungsachse (σ -Bindung) oder senkrecht darauf (π -Bindung) zustandekommen.

Konventionsmäßig wird die Kernverbindungsachse z genannt. Es entstehen drei bindende Orbitale: $2p\sigma$ aus den p_z -, zweimal $2p\pi$ (entartet) aus den p_x - und p_y -Orbitalen, sowie die entsprechenden drei antibindenden Orbitale: $2p\sigma^*$ und zweimal $2p\pi^*$ (Abb. 4.10).⁴⁹

⁴⁹ Genau definiert: bei einem π -MO ändern sich die Vorzeichen, wenn man das Bild 180° um die Molekülachse dreht.

Abb. 4.10a. $2p$ -Orbitale: σ - und π -Wechselwirkungen.Abb. 4.10b. $2p$ -Orbitale: π -Wechselwirkungen, alternative Darstellung des bindenden $2p\pi$ -Orbitals.

Leider kann die qualitative Theorie die Reihenfolge der Orbitalenergien $2p\sigma$ und $2p\pi$ nicht voraussagen.⁵⁰ Genaue Berechnungen zeigen, dass für die Moleküle B_2 bis einschl. N_2 $2p\pi$ niedriger, von O_2 bis Ne_2 $2p\sigma$ niedriger liegt (Abb. 4.11).

Abb. 4.11: Überlappung von $2p$ -Orbitalen: Reihenfolge der MO-Energien bei verschiedenen Molekülen X_2 .

⁵⁰ Außerdem muss man bei einer genaueren Analyse die Überlappungsmöglichkeit $2p_z$ mit $2s$ berücksichtigen.

Wie werden die MOs dieser Moleküle besetzt? Zunächst sind, wie bei Be_2 , $2s\sigma$ und $2s\sigma^*$ mit vier Elektronen besetzt; die bindenden und antibindenden Wirkungen heben sich gegenseitig auf, man kann diese Orbitale und damit die $2s$ -Elektronen "abhaken" und vernachlässigen. Bei B_2 (Abb. 4.12) besetzen die zwei p -Valenzelektronen die $2p\pi$ -Orbitale; diese sind aber entartet, so dass nach der Hund'schen Regel jedes Orbital ein Elektron enthält und die Spins parallel sind. Die BO ist 1, das Molekül ist paramagnetisch. Bei C_2 sind die zwei $2p\pi$ -Orbitale mit je zwei Elektronen besetzt (BO 2, diamagnetisch).⁵¹ Bei N_2 besetzen die sechs p -Elektronen die Orbitale $2p\pi$ und $2p\sigma$ voll (BO 3, diamagnetisch).

Ab O_2 liegt das $2p\sigma$ -Orbital unter $2p\pi$. Bei O_2 sind die bindenden MOs voll, die antibindenden $2p\pi^*$ -Orbitale werden besetzt, und zwar mit je einem Elektron (BO 2, paramagnetisch). Die Erklärung des Paramagnetismus des elementaren Sauerstoffs war ein Triumph der MO-Theorie. Bei F_2 sind die $2p\pi^*$ -Orbitale voll (BO 1, diamagnetisch). Bei Ne_2 sind alle Orbitale doppelt besetzt (BO 0, nicht-existent).

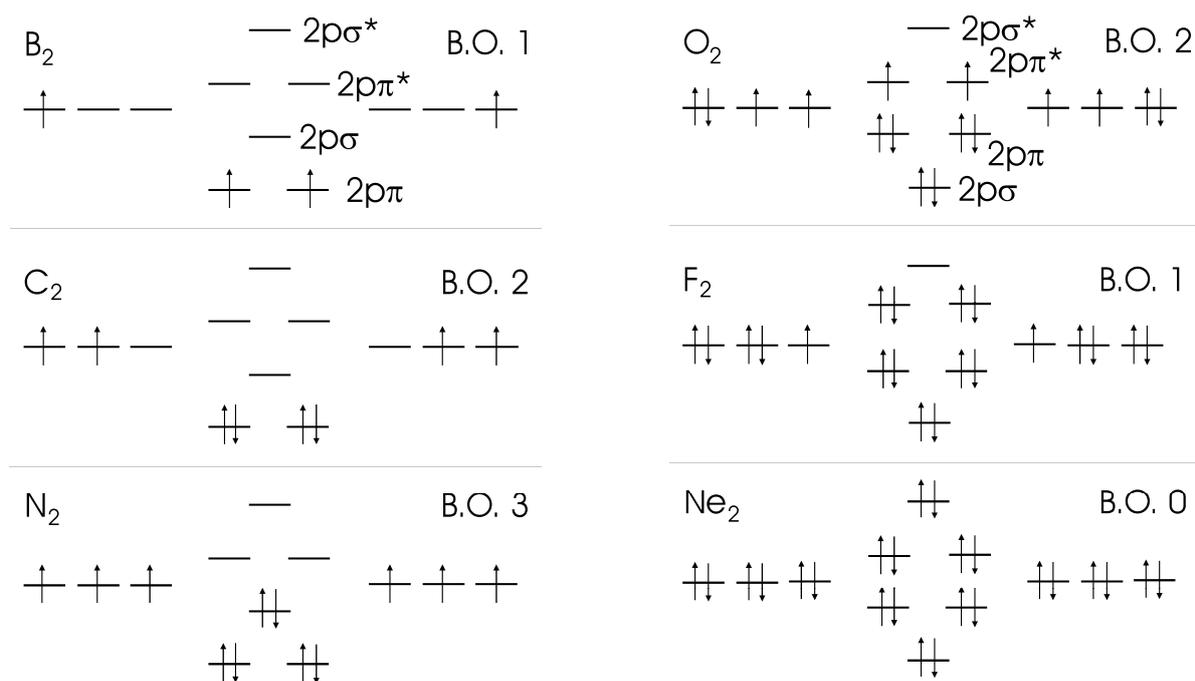


Abb. 4.12: MO-Diagramme für die Moleküle X_2 ($\text{X} = \text{B}$ bis Ne)

⁵¹ Wie Li_2 sind B_2 und C_2 Moleküle, die nicht der normalen Form des jeweiligen Elements entsprechen; sie lassen sich erst bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase erzeugen. Ihre physikalischen Eigenschaften sind trotzdem bekannt und stimmen mit der MO-Theorie gut überein.

Die MO-Theorie ist wichtig und erfolgreich (besonders dann, wenn sie mit Gruppentheorie kombiniert wird). An zweiatomigen Molekülen sieht man aber den großen Nachteil nicht; die MOs erstrecken sich über das ganze Molekül, es gibt keine lokalisierten Bindungen im Sinne einer Lewis-Formel, das Gesamtbild ist für viele Zwecke zu unübersichtlich (Abb. 4.13).⁵²

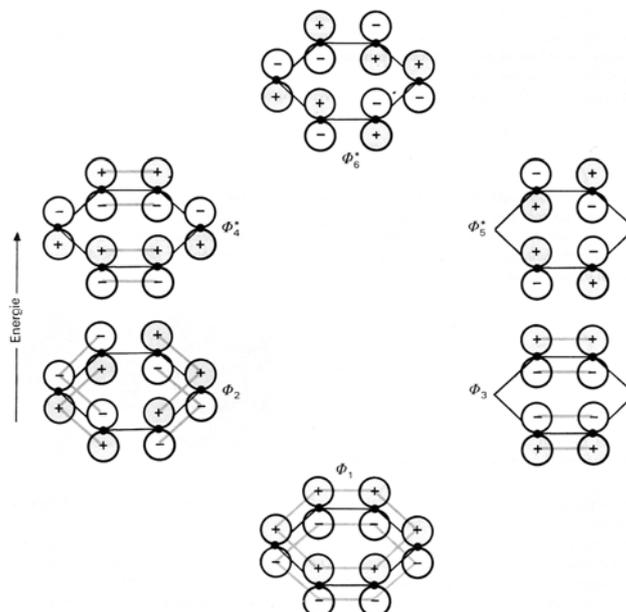


Abb. 4.13: MO-Diagramme für das π -System des Benzolmoleküls

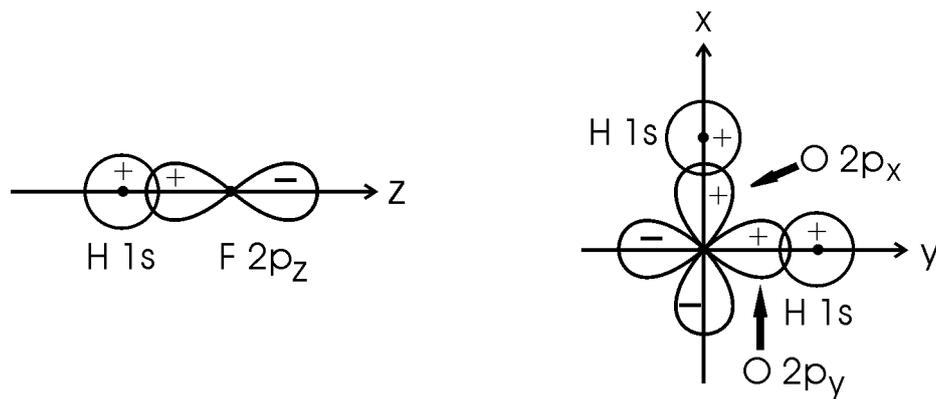
4.3.3 Valenz-Bindungs-Theorie

Die Valenz-Bindungs- (VB) oder Heitler-London-Theorie wurde vor der MO-Theorie entwickelt. Als Näherung wurde angenommen, die AOs sollten miteinander *multipliziert* werden.⁵³ Bei zweiatomigen Molekülen sind die Ergebnisse denen der MO-Theorie sehr ähnlich (Anhäufung der Elektronendichte zwischen den Kernen, Herabsetzung der Energie).⁵⁴ Der große Vorteil bei mehrkernigen Molekülen ist, dass die Elektronenpaare getrennt betrachtet werden. Alle Lewis-Formeln mit mehr als zwei Atomen basieren stillschweigend auf dem VB-Modell!

⁵² vgl. MO-Behandlung des Wassermoleküls von Riedel/Janiak in ihrem Buch "Anorganische Chemie".

⁵³ Das entspricht in der Quantenmechanik der Annahme, die AOs seien voneinander unabhängig, was bei einer interatomaren Wechselwirkung nicht stimmen kann!

⁵⁴ Die Ununterscheidbarkeit von Elektronen führt dazu, dass bei genauer Analyse MO- und VB-Modelle für das Molekül H_2 identisch sind.

Abb. 4.14: VB-Systeme HF und H₂O

Beim Molekül HF (Abb. 4.14) erfolgt die Überlappung der Orbitale am H-Atom ($1s$) sowie am F-Atom ($2p_z$) wie gehabt. Bei H₂O gibt es zwei unabhängige Systeme $1s(\text{H1})/2p_x(\text{O})$ sowie $1s(\text{H2})/2p_y(\text{O})$. Hier bekommen wir auch einen Hinweis auf die räumliche Struktur des Moleküls; es ist gewinkelt (allerdings ist der beobachtete Winkel 104.5° statt 90° ; für das verwandte Molekül H₂S ist der Winkel 92°). Dasselbe Prinzip lässt sich auf NH₃ erweitern (drei senkrechte Systeme, je ein $1s(\text{H})$ sowie ein $2p(\text{N})$ -Orbital; beobachteter Winkel 107° statt 90° ; vgl. PH₃ 93°). Was machen wir aber beim Molekül CH₄?

4.3.4 Hybridisierung

Beim Methan CH₄ gehen wir von einem angeregten Zustand des C-Atoms aus ($2s^1 2p^{1,1,1}$, s. o.). Einfache VB-Theorie sagt eine Überlappung zwischen den vier $1s(\text{H})$ -Orbitalen mit den drei $2p(\text{C})$ -Orbitalen (senkrecht aufeinander) sowie mit dem $2s(\text{C})$ -Orbital (in welcher Richtung?!) voraus. Messungen zeigen jedoch, alle Bindungen sind äquivalent und tetraedrisch gerichtet (Winkel H—C—H 109.5° ; Abb. 4.15).

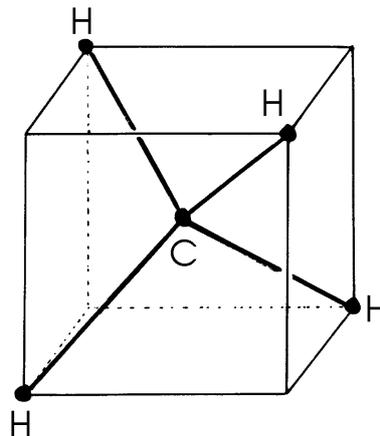


Abb. 4.15: Das tetraedrische Methan-Molekül

Die Bindungen erfolgen über vier sp^3 -Hybridorbitale am C-Atom, die durch lineare Kombinationen des s - und der drei p -Orbitale gebildet werden (Vorgang: *Hybridisierung*):⁵⁵

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \Psi_s + \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}; & \Psi_2 &= \Psi_s + \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}; \\ \Psi_3 &= \Psi_s - \Psi_{p_x} + \Psi_{p_y} - \Psi_{p_z}; & \Psi_4 &= \Psi_s - \Psi_{p_x} - \Psi_{p_y} + \Psi_{p_z}.\end{aligned}$$

Die Zahl der Hybridorbitale ist gleich der Zahl der AOs, aus denen sie gebildet werden. Diese Orbitale sind tetraedrisch gerichtet (hier nicht bewiesen). Die Elektronendichte wird in den Hybridlappen konzentriert (vgl. BeCl_2 , s. u.), was zu einer besseren Überlappung führt.

Der Energieaufwand beim eigentlichen Hybridisieren ist Null, denn wir haben die bereits existierenden Orbitale nur umkombiniert; die Anregung kostet doch Energie.

Die verwandten Moleküle H_2O und NH_3 sind ebenfalls sp^3 -hybridisiert, jedoch mit freien Elektronenpaaren.⁵⁶

Es gibt einige andere Hybridarten. Bei der sp -Hybridisierung kombiniert man ein s - und ein p_z -Orbital, um zwei lineare Orbitale zu bekommen. In der Abb. 4.16 sieht man explizit, dass die kleinen Lappen vernachlässigt werden. sp^2 -Hybride sind trigonal planar (Winkel 120°), sp^3d^2 sind oktaedrisch, sp^3d sind trigonal bipyramidal (Abb. 4.17).⁵⁷

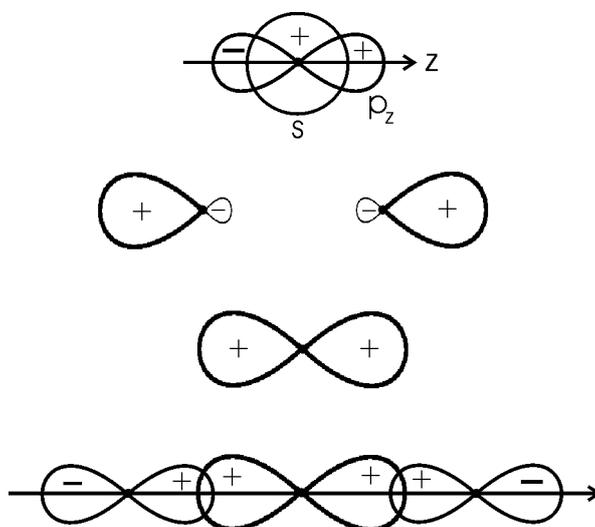


Abb. 4.16: sp -Hybridorbitale beim linearen Molekül BeCl_2 . Reihe 1: $2s$ und $2p_z$ -Orbitale des Be-Atoms, aufeinandergelegt. Reihe 2: die sp -Hybridorbitale $\psi(2s) + \psi(2p_z)$ (rechts) sowie $\psi(2s) - \psi(2p_z)$ (links), aus Übersichtlichkeitsgründen getrennt gezeichnet. Reihe 3: beide Hybridorbitale ohne die kleinen Lappen. Reihe 4: Bildung des Moleküls BeCl_2 (Cl-Atome links und rechts, mit $3p_z$ -Orbitalen; nicht maßstabgerecht).

⁵⁵ vgl. LCAO-Methode bei der MO-Theorie: beim Hybridisieren handelt es sich um lineare Kombinationen der Orbitale *desselben* Atoms.

⁵⁶ vgl. Abschn. 19.9. Die Gründe, weswegen die Moleküle H_2O und NH_3 hybridisiert, die analogen H_2S und PH_3 jedoch (scheinbar!) nicht hybridisiert sind, sind sehr subtil und werden hier nicht weiter diskutiert.

⁵⁷ Zur Beteiligung der d -Orbitale s. Fußnote Abschn. 4.2.1!

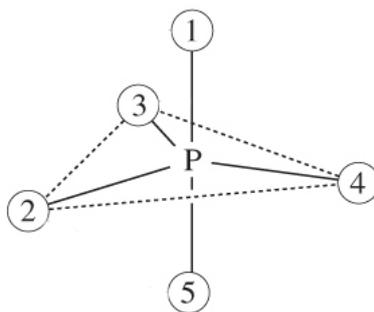


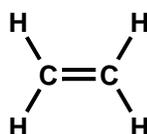
Abb. 4.17: Trigonale-bipyramidale Geometrie des 5-koordinierten Phosphors (z. B. im Molekül PF_5). Die Positionen 1 & 5 sind *axial*, 2–4 sind *equatorial*.

Der Vorgang (z. B.) $\text{C}(s^2p^2\text{-Konfiguration}) \rightarrow \text{C}(sp^3\text{-Konf.}) \rightarrow \text{C}(\text{hybridisiert}) \rightarrow \text{Verbindung}$ ist nur ein Gedankenexperiment. Der hybridisierte Zustand eines Atoms ist nicht experimentell realisierbar.

4.3.5 VB-Beschreibung von Mehrfachbindungen

Als erstes Beispiel nehmen wir das N_2 -Molekül. Die Beschreibung erfolgt analog zum MO-Modell; die σ -Bindung erfolgt über das $2p_z$ -Orbitale, die zwei π -Bindungen über die $2p_{x,y}$ -Orbitale, es ergibt sich insgesamt eine Dreifachbindung. Beim O_2 -Molekül sagt die VB-Beschreibung eine Doppelbindung voraus, erklärt jedoch nicht, warum das Molekül paramagnetisch ist.

Zweites Beispiel: Ethylen (Ethen) C_2H_4 (Abb. 4.18). Im planaren σ -Gerüst (xy -Ebene) sind die C-Atome sp^2 -hybridisiert. Senkrecht darauf können die p_z -Orbitale miteinander überlappen, um die π -Bindung zu bilden. Die Kombination aus σ - + π -Bindung ist die Doppelbindung. Analog ergibt sich das Dreifachbindungssystem des Acetylens (Ethins) C_2H_2 (sp -Hybridisierung, $\sigma + 2\pi$).

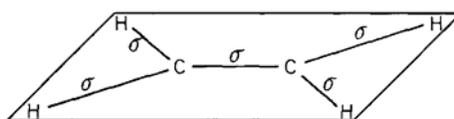


Ethylen (Ethen)

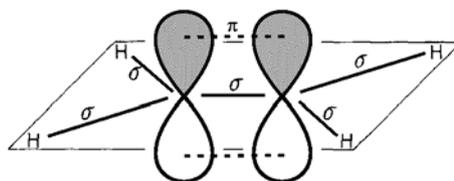


Acetylen (Ethin)

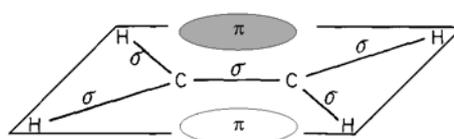
1. σ -Gerüst: planar, sp^2 -Hybride in der xy -Ebene



2. Wechselwirkungen der p_z -Orbitale ergibt π -Bindung



oder



3. Kombination $\sigma + \pi =$ Doppelbindung

Abb. 4.18: VB-Beschreibung des Doppelbindungssystems Ethylen

Die π -Überlappung wird bei größerem Kernabstand schlechter;

Atome der 3. Periode haben eine geringere Tendenz (besonders untereinander),
Mehrfachbindungen zu bilden (*Doppelbindungsregel*):

vgl. O_2/S_8 ; N_2/P_4 im 2. Teil der Vorlesung.

4.3.6 Mesomerie

Oft können für eine bestimmte Spezies mehrere alternative Lewis-Formeln geschrieben werden (anders ausgedrückt, eine reicht nicht!) – z. B. beim Carbonation CO_3^{2-} (Abb. 4.19, oben). Jede einzelne Formel impliziert eine lokalisierte Doppelbindung, in der Realität sind alle Bindungen gleich lang (131 pm, vgl. Standardwerte C—O 143, C=O 122 pm), und die tatsächliche Form des Ions entspricht einem Mittelbild aller drei dazu beitragenden Formeln: Bindungsordnung $4/3$, Ladung an jedem Sauerstoff $-2/3$. Dieses Phänomen nennt man *Mesomerie* oder *Resonanz*, die einzelnen Formeln sind *mesomere Formen*, *Resonanzformen* oder *Grenzformen*.

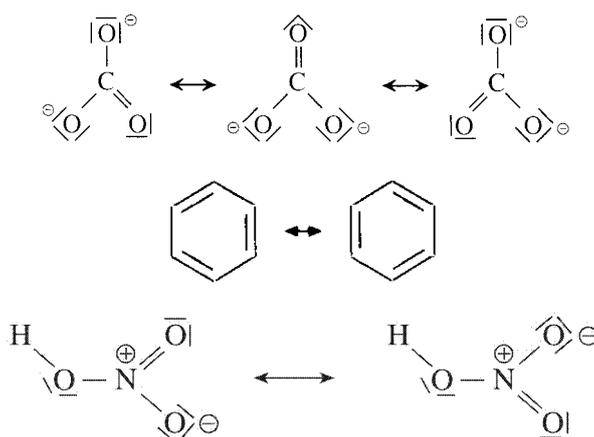


Abb. 4.19: Mesomere Systeme: (oben) Carbonat; (mitte) Benzol; (unten) Salpetersäure

Grundregeln der Mesomerie sind:

- (i) Alle mesomeren Formen entsprechen dem einen realen Zustand, einem gemittelten Bild (*keine* Fluktuation, weswegen der Name "Resonanz" schlecht ist).
- (ii) Es erfolgt eine Delokalisierung der Elektronendichte des π -Systems bzw. eine mittlere Bindungsordnung, die nicht ganzzahlig sein muß.
- (iii) Die geometrische Anordnung der Atome muss für alle Formen gleich sein (die Atome bleiben an denselben Stellen!).
- (iv) Mesomerie führt zu einer Stabilisierung des Systems (das mesomere System ist stabiler als jede seiner einzelnen Grenzformen).⁵⁸
- (v) Mathematisch setzt sich die mesomere Wellenfunktion ψ aus einer linearen Kombination der Grenzfunktionen ψ_n zusammen:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots \quad c_n \text{ sind Gewichtungskonstanten}$$

- (vi) Die Stabilisierung einer kovalenten Bindung durch Elektronegativitätsunterschiede erklärt sich als Mesomerie zwischen einer (fiktiven) rein kovalenten (50:50) und einer ionischen Form (Regel (iv)).
- (vii) Alternative Formeln der Mesomere werden mit einem doppelköpfigen Pfeil \longleftrightarrow verbunden; nicht mit dem Gleichgewichtsdoppelpfeil (Kap. 6) verwechseln!

Weitere Beispiele (Abb. 4.19) sind Salpetersäure, Benzol. Die Resonanzenergie des Benzols (seine Stabilisierung gegenüber einer seiner Grenzformen, dem fiktiven Cyclohexatrien) lässt sich z. B. durch Verbrennungsexperimente zu ca. 151 kJ/Mol abschätzen. Benzol hat eine Verbrennungsenthalpie, die deutlich niedriger ist als der berechnete Wert seiner Grenzformen.

⁵⁸ Generelles Ergebnis der Quantentheorie, hier nicht bewiesen.

Beim Benzolring und analogen Systemen gibt es eine Konvention, um bei Formeldiagrammen die Delokalisierung deutlich zu machen:



4.4 VSEPR-Theorie

Könnte man die geometrische Form einfacher kovalenter Moleküle und Ionen (z. B. XeF_4 ist planar) ohne das Konzept "Hybridisierung" erklären? Eine sehr erfolgreiche und einfache Theorie bei *Hauptgruppenverbindungen*⁵⁹ ist die *VSEPR*-Theorie (engl. *valence shell electron pair repulsion*), die bei Systemen verwendet wird, die aus einem Zentralatom mit einatomigen bzw. "einfachen" Substituenten bestehen.

Der Grundbegriff ist die *Koordinationszahl* (KZ: Zahl der nächsten Nachbaratome) des Zentralatoms, erweitert auf eine *Gesamt-KZ* durch Hinzurechnung der freien Elektronenpaare.

Es ist unwichtig, *wie* die nächsten Nachbarn an das Zentralatom gebunden sind (z. B. über Einfach- oder Doppelbindung).

Regel 1: Die Elektronenpaare verteilen sich geometrisch, um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren. Das führt je nach Gesamt-KZ zu verschiedenen Grundgerüsten:

Tab. 4.5: Grundgeometrien des VSEPR-Modells (alle Beispiele *ohne* freie Elektronenpaare)

Gesamt-KZ	Geometrie	Beispiele
2	linear	BeCl_2
3	trigonal planar	NO_3^- ⁶⁰
4	tetraedrisch	ClO_4^-
5	trigonal bipyramidal	PF_5
6	oktaedrisch	SF_6

Regel 2 (Abb. 4.21): In Anwesenheit freier Elektronenpaare wird die Idealgeometrie modifiziert. Ein freies Paar (LP) braucht mehr Platz (bindende Paare BP sind teilweise zum Partner hin weggezogen). Bei Abstoßungskräften gilt also: $\text{LP-LP} > \text{LP-BP} > \text{BP-BP}$.

Regel 3 (Abb. 4.21): (i) Ein BP zu einem elektronegativeren Substituenten braucht weniger Platz (am Zentralatom); die Elektronendichte wird in verstärktem Maße zum Bindungspartner

⁵⁹ Bei Übergangskomplexen braucht man ein anderes Modell – Kap. 23!

⁶⁰ Man berücksichtigt nur die σ -Paare (die verschiedenen Resonanzformen sind unwichtig).

weggezogen. (ii) Eine Mehrfachbindung (soweit nicht delokalisiert) braucht wegen der π -Wolke mehr Platz.

Beispiele mit Gesamt-KZ 3: NO_2^- hat einen Winkel $< 120^\circ$, das LP braucht mehr Platz. NO_2 hat einen Winkel $> 120^\circ$, das eine Elektron kann nicht so gut abstoßen wie ein LP (Radikale sind allerdings selten).

Beispiele mit Gesamt-KZ 4: NH_3 hat einen Winkel $< 109.5^\circ$ (LP-BP-Abstoßung), bei H_2O ist das noch ausgeprägter. Bei NF_3 sieht man die Wirkung der elektronegativen Substituenten, bei $\text{O}=\text{PF}_3$ die Wirkung der Doppelbindung. [Die Moleküle PH_3 und H_2S haben Winkel $\approx 90^\circ$ - wie kann man das erklären?].

Beispiele mit Gesamt-KZ 5: **Die LPs sind immer äquatorial** (das führt zur kleinsten Zahl LP-BP-Abstoßungen über 90° -Winkel). Das Molekül SF_4 ist ein stark verzerrtes Tetraeder oder *Bisphenoid* (Wippe), bei dem man die Wirkung des LP sieht (Winkel äq-äq 100° , ax-ax 172° , äq-ax 87.5°); ClF_3 hat eine "T"-Form (Winkel äq-ax 87° ; wie ist der Winkel ax-ax?) und XeF_2 eine lineare Struktur.⁶¹ Es gibt von SF_4 (Schmp. -121°C) erst seit kurzem eine zuverlässige Strukturbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse (*Angew. Chem.* **125**, 2013, 8195; Abb. 4.20).

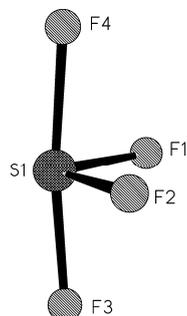
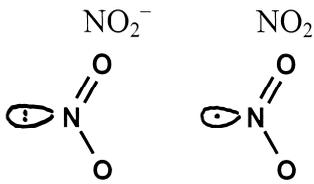


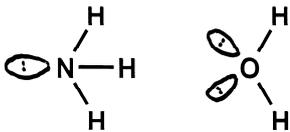
Abb. 4.20: Die Röntgenstrukturanalyse von SF_4 (das LP wird nicht direkt beobachtet).

Beispiele mit Gesamt-KZ 6: Vorweg: wenn alles Andere gleich bleibt, gibt es bei einem regelmäßigen Oktaeder keinen Unterschied zwischen axial und äquatorial! Bei einem LP entsteht z. B. bei BrF_5 eine quadratische Pyramide, bei zwei LPs (XeF_4 ; Winkel äq-ax 85°) eine quadratische Struktur. **Vorsicht:** Bei den Formelbildern in Abb. 4.21 sind die gestrichelten Hilfslinien, die die Quadratebenen definieren, keine Bindungen!

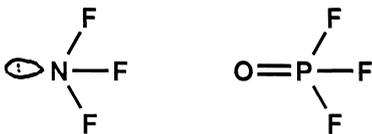
⁶¹ XeF_2 , XeF_4 : s. auch Abb. 22.1.

Gesamt-KZ 3, Idealwinkel 120°

O–N–O 115° O–N–O 134° (vgl. NO₂⁺)

Gesamt-KZ 4, Idealwinkel 109.5°

H–N–H 107° H–O–H 104.5° (vgl. PH₃, SH₂!)

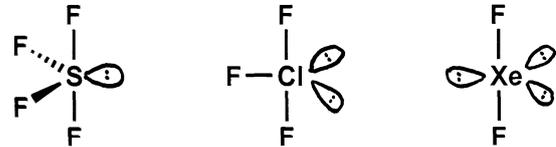


F–N–F 102.5° F–P–F 102°

Gesamt-KZ 5 (trigonale Bipyramide)

Idealwinkel: ax-ax 180°, äq-äq 120°, äq-ax 90°

Freie Paare liegen *äquatorial* (mehr Platz!)

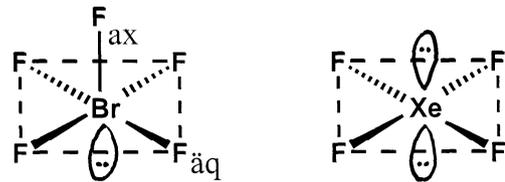


verz. Tetraeder T-Form linear

äq-äq 102°	–	–
ax-ax 173°	Hausaufg.	180°
äq-ax ?	87°	–

Gesamt-KZ 6 (Oktaeder)

Idealwinkel 90°/180°



quadr. Pyramide

Quadrat

ax-äq 85°

Abb. 4.21: VSEPR-Beispiele, fast alle **mit** freien Elektronenpaaren am Zentralatom (freie Paare endständiger Atome bzw. Formalladungen z. T. weggelassen)

Wie zählt man die Elektronen in der Valenzschale des Zentralatoms? Bei z. B. XeF₅[–] (alles Einfachbindungen) hat Xe 8e, jedes Fluor trägt ein Elektron bei, ein Elektron für die Ladung, macht insges. 14e, 7 Paare.⁶² ClO₄[–]: aus der Lewisformel sieht man nur 4 σ -bindende Paare.

Die VSEPR-Theorie liegt nicht immer richtig (z. B. hat TeBr₆^{2–} 14e, die Struktur ist aber regelmäßig oktaedrisch), und ist auf korrekte Lewis-Formeln angewiesen. Für eine einfache Theorie ist sie aber sehr erfolgreich.

⁶² 7 Paare ist ein schwieriger Fall. XeF₅[–] ist pentagonal planar (pentagonale Bipyramide, LPs axial).

4.5 Schwache Wechselwirkungen

Welche Kräfte gibt es bei kovalenten Systemen zwischen Atomen, die nicht direkt aneinander gebunden sind (z. B. zwischen benachbarten Molekülen)? Unter dem allgemeinen Titel *Van-der-Waals-Kräfte* diskutiert man zwei Arten schwacher Wechselwirkung: *London-* oder *Dispersionskräfte* sowie *Dipol-Dipol-Wechselwirkungen* (Sonderfall: *Wasserstoffbrücken*).

4.5.1 Dispersionskräfte

Edelgase (monoatomisch) sowie viele andere Gase, die aus kleinen kovalenten Molekülen bestehen (z. B. H_2), sind schwer zu verflüssigen (haben niedrige Schmelz- und Siedepunkte). Das zeigt, dass die intermolekularen Kräfte schwach sind. Dass man diese Substanzen doch verflüssigen kann, zeigt jedoch, dass die Kräfte nicht gleich Null sind.

Schwankungen in der Elektronendichte eines Atoms führen zu momentanen Dipolen; diese induzieren Dipole in den Nachbarmolekülen (Abb. 4.22, oben). Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Dipolen ist die Ursache der *Dispersionskräfte*.

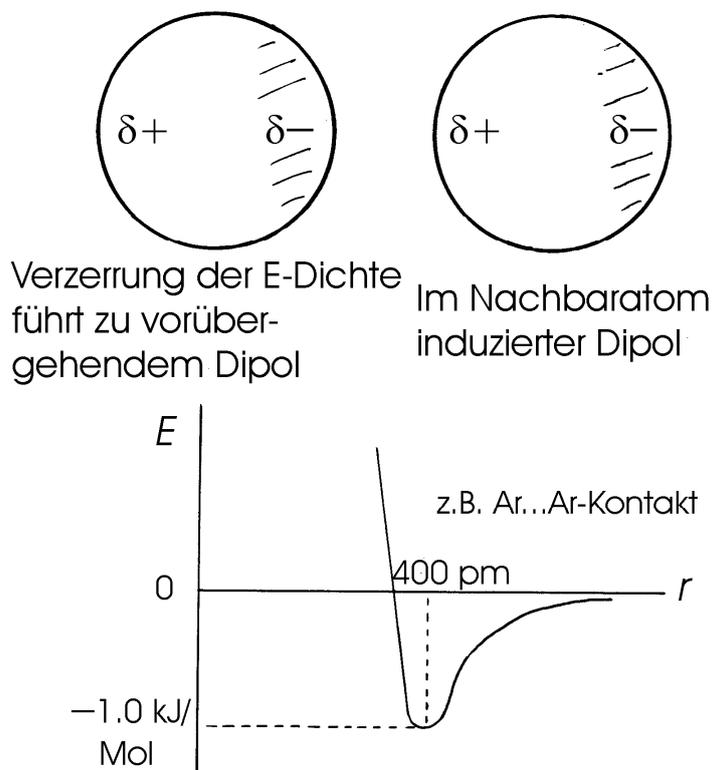


Abb. 4.22: Dispersionskräfte. Oben: Entstehung durch induzierte Dipole. Unten: Energiekurve für das System $Ar \cdots Ar$

Die Energiekurve (Abb. 4.22, unten) für zwei Ar-Atome zeigt, dass im Vergleich zu kovalenten Wechselwirkungen die Energie sehr niedrig (ca. 1 kJ/mol) und der Abstand lang ist (400 pm). Die Energie besteht aus zwei Komponenten:

$$E = k_1 e^{-k_2 r} - k_3 r^{-6} \quad k_n \text{ sind Konstanten}$$

Das zweite Glied ($-k_3 r^{-6}$) beschreibt die Dispersion.

Dispersionskräfte sind bei größeren, leichter verformbaren (*polarisierbaren* bzw. *weicheren*) Atomen größer;

deswegen steigen z. B. die Schmelzpunkte der Halogene von F_2 -220 °C bis I_2 114 °C.

Das erste Glied ($k_1 e^{-k_2 r}$) beschreibt die *van-der-Waals-Abstoßung* bei kleineren Abständen. Der dortige steile Anstieg der Energiekurve zeigt, dass sich Atome in etwa wie starre Kugeln verhalten; man kann sie nicht ineinander "verschachteln", so dass es zu einem minimalen Kontaktabstand, dem *Van-der-Waals-Abstand*, kommt.

Der *Van-der-Waals-Radius* eines Elements ist der halbe Abstand zwischen zwei benachbarten, jedoch nicht aneinander gebundenen, Atomen desselben Elements in einem Feststoff⁶³ und ist erheblich größer als der kovalente Radius (Abb. 4.23).

Bei ungleichen Atomen ist der Van-der-Waals-Abstand gleich der Summe der einzelnen Radien!

In der Regel nähern sich Atome nur bis zur Summe der vdW-Radien, soweit keine anderen Kräfte beteiligt sind. Der vdW-Radius kann je nach Hybridisierungszustand, chemischer Umgebung usw. variieren. Sind Atome in Molekülen kugelförmig?!

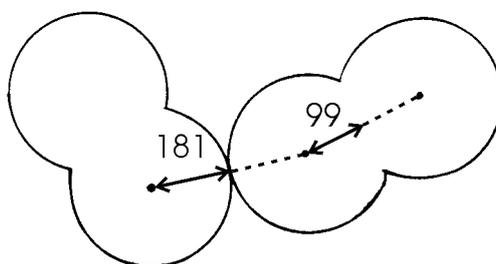


Abb. 4.23: Vergleich kovalenter Radius (rechts) / vdW-Radius (links) für Chlor (Abstände in pm)

vdW-Radien (pm): Edelgase Ne 160 bis Xe 220; H 120, F 135, Cl 175–180, Br 185–195, I 200–215, O 140–150, S 185, N 150–155, P 190. Je nach chemischer Spezies, Definition und Messmethode können etwas unterschiedliche Werte resultieren.

⁶³ Am besten aus der Struktur des jeweiligen Elements, wenn das geht!

4.5.2 Dipol-Dipol-Kräfte

Die elektrostatische Anziehung zwischen *permanenten* Dipolen kann etwas größer sein als die Dispersionskräfte, so dass etwas höhere Siedepunkte bei in etwa vergleichbar großen Molekülen resultieren (z. B. CO, μ 0.13 D, Sdp. $-190\text{ }^\circ\text{C}$; SO₂, μ 1.61 D, Sdp. $-10\text{ }^\circ\text{C}$). Auch Moleküle ohne Dipolmomente können Bindungsmomente aufweisen (z. B. $\delta^- \text{O}=\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$).

Es ist jedoch häufiger der Fall, dass bei Gruppen analoger Moleküle mit Dipolmomenten *etwa* < 1 D die Dispersionskräfte wichtiger sind als die Dipol-Dipol-Kräfte, z. B. HCl, HBr, HI; μ 1.07, 0.79, 0.38 D, Sdp. $-85, -67, -35\text{ }^\circ\text{C}$.

Kristalle, in denen Moleküle nur durch Dipol-Dipol- und/oder reine Dispersionskräfte zusammengehalten werden, heißen *Molekülkristalle*.

Typische Eigenschaften der Molekülkristalle sind: niedriger Schmelzpunkt und Siedepunkt, keine elektrische Leitfähigkeit, mechanische Weichheit.

4.5.3 Wasserstoffbrücken

Die Wasserstoffbrücke (engl.: *hydrogen bond*) stellt eine besondere Art der Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar.

Bei elektronegativen Atomen *D* und *A* lässt sich ein verallgemeinertes Wasserstoffbrückensystem wie folgt formulieren:



Das Atom *D*, das das H-Atom trägt, ist der Wasserstoffbrückendonator und das Atom *A* der Wasserstoffbrückenakzeptor. Hauptsächlich handelt es sich bei *D* und *A* um die Elemente N, O, F, Cl. Die eigentliche Wechselwirkung kommt zwischen dem Wasserstoffatom und dem Akzeptoratom zustande und kann für eine "schwache" Wechselwirkung ungewöhnlich stark sein; typische Energien der H-Brücken (etwa 10–50 kJ/mol) liegen zwischen denen der üblicheren vdW-Wechselwirkungen und denen der kovalenten Bindungen.

Experimentelle Hinweise auf H-Brücken sind:

(i) nach der Molekülgröße unerwartet hohe Siedepunkte (Ähnliches gilt bei Schmelzpunkten) von Verbindungen wie HF (19° , vgl. HCl -85°), H₂O (100° , vgl. H₂S -62°), NH₃ (-33° , vgl. PH₃ -88°); Abb. 4.24.

(ii) kurze intermolekulare Abstände in Kristallen, wesentlich unterhalb der Summe der vdW-Radien (z. B. $\text{O—H}\cdots\text{O}$ mit $\text{O}\cdots\text{O}$ 240–300 pm).

(iii) ungewöhnliche Strukturen (z. B. Eis, Abb. 4.25).

(iv) ungewöhnliche Spektren (z. B. sehr breite OH-Signale in IR-Spektren, Abb. 4.26).

Weitere Beispiele (Abb. 4.27): (1) HF (Zickzackketten); (2) H_2O (4 Brücken pro Molekül); (3) HF_2^- (ungewöhnlich starke H-Brücken, symmetrisches System); (4) Essigsäuredimer (typisch für Carbonsäuren); (5) Salicylsäure (intramolekular); (6) Proteinketten (idealisiert), Brücken zwischen Peptidgruppen H—N—C=O ; (7) DNS-Basen.

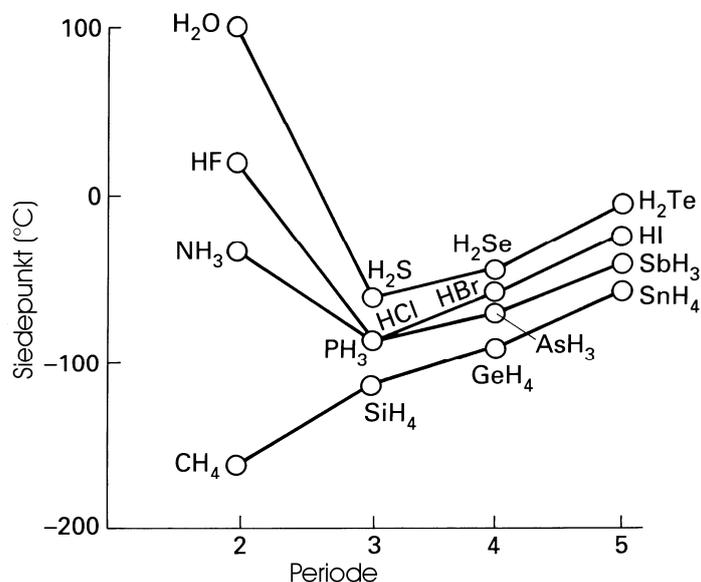


Abb. 4.24: Anomale Siedepunkte der Verbindungen Wasser, Ammoniak, Fluorwasserstoff

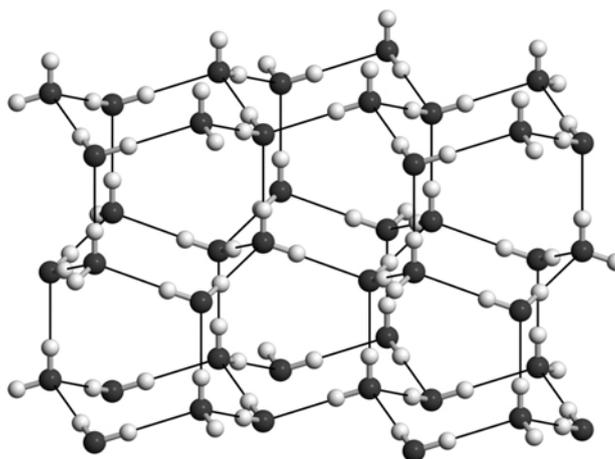


Abb. 4.25: Struktur des Eises (Ausschnitt); "Eis ist innen hohl".

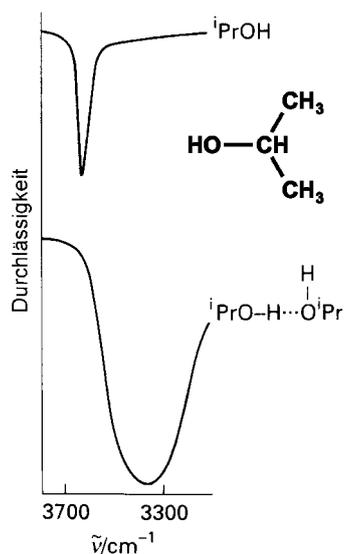


Abb. 4.26 (links): Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung auf das IR-Spektrum von Isopropanol (O—H-Schwingung). Oben: Nicht-assoziierte Moleküle in verdünnter Lösung. Unten: Reines Isopropanol; die H-Brücken erniedrigen die Energie, darüber hinaus wird die Bande verbreitert.

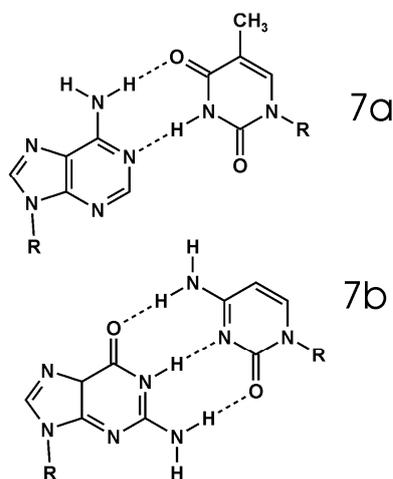
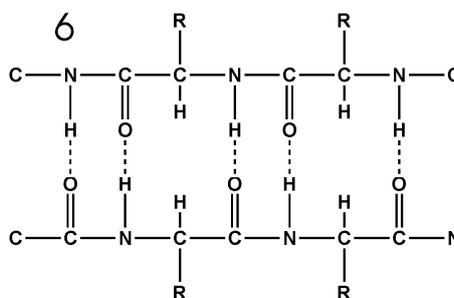
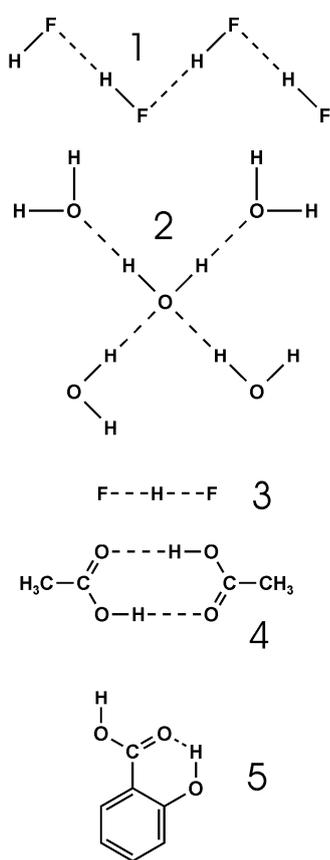
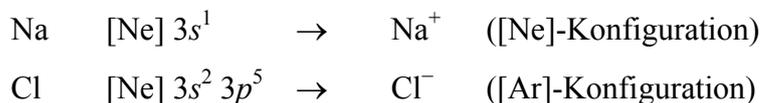


Abb. 4.27: H-Brücken, weitere Beispiele (Diskussion s. Text): **1** HF-Kette; **2** Eis (vier Brücken pro Molekül); **3** HF_2^- (symmetrisch!); **4** Essigsäuredimer; **5** Salicylsäure (intramolekulare Brücke); **6** idealisierte Proteinstruktur mit zwei Peptidketten (R = Substituent); **7** DNS-Basenpaare (a: Adenin...Thymin, b: Guanin...Cytosin; R = Phosphat-Zucker-Kette).

4.6 Die Ionische Bindung

4.6.1 Einleitung

Ionische Bindungen entstehen zwischen Atomen zweier Elemente, wenn das eine sehr elektronegativ und das andere sehr elektropositiv ist (typischerweise Halogen/Sauerstoff mit Metall). Es erfolgt eine vollständige Ladungstrennung (vgl. polare Bindung!):



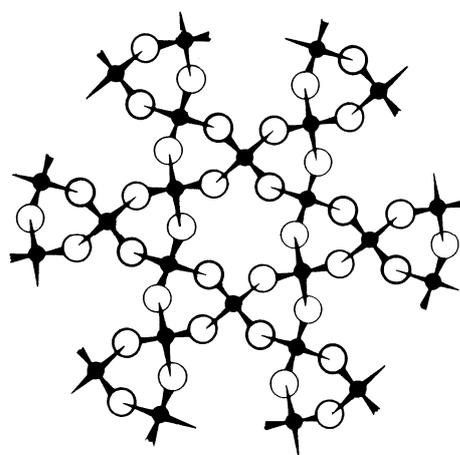
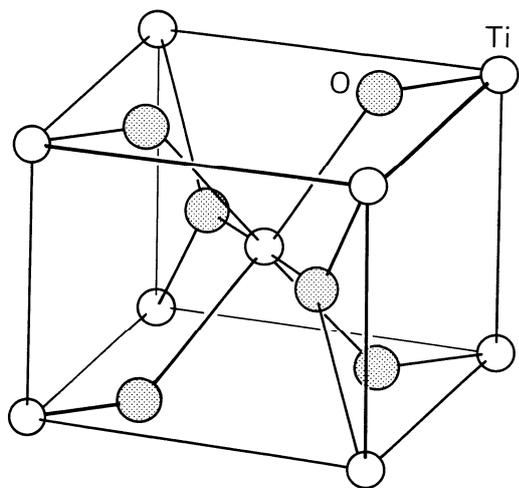
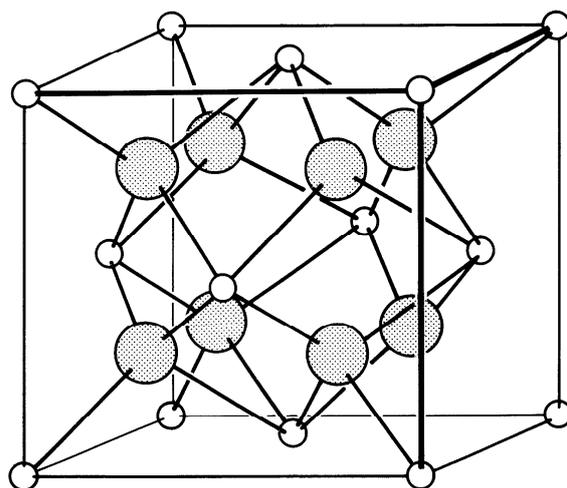
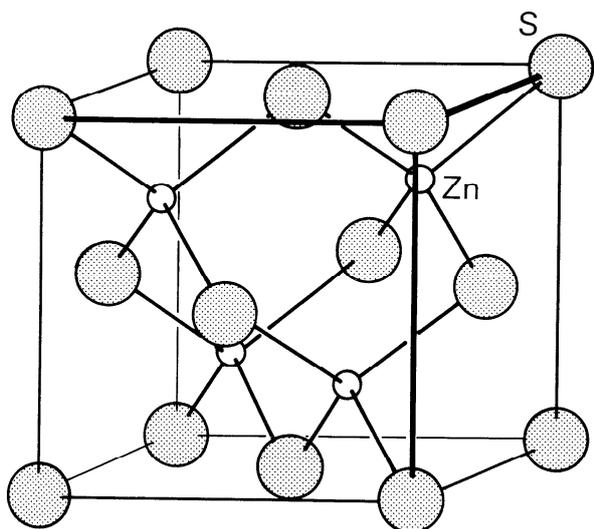
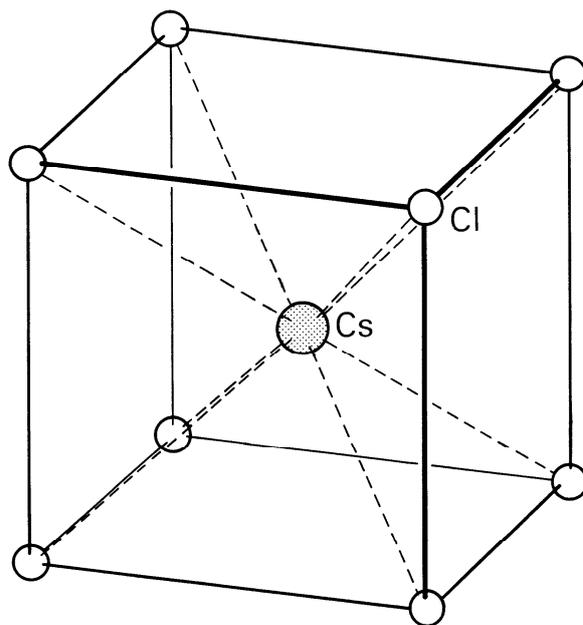
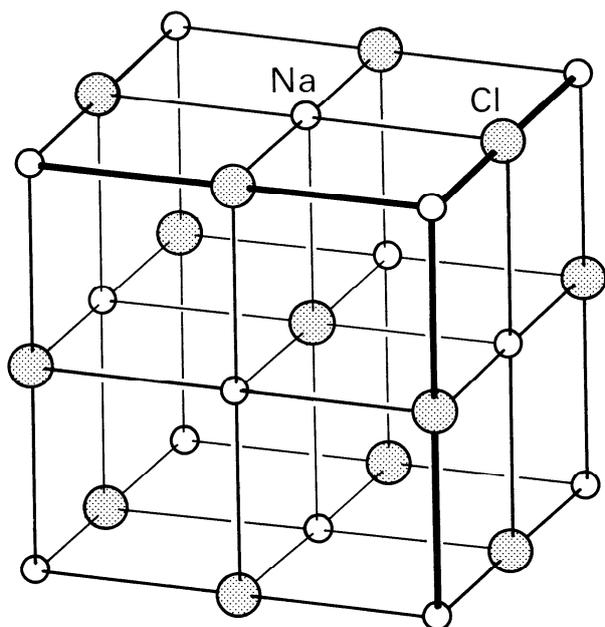
Höhere Ladungen sind auch möglich (bei anderen Elementen). Die Stabilität der festen *Ionenverbindungen* (*Salze*) beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Anionen und Kationen. Obwohl diese Kräfte formal nicht gerichtet sind (vgl. kovalente Bindungen!), entstehen dabei oft sehr regelmäßige Strukturen (*Ionenkristalle*, *Ionengitter*), z. B. Natriumchlorid (Abb. 4.28, erste Struktur). Solche Strukturen sind formal unendlich; es ist keine isolierte Formeleinheit zu erkennen. Im NaCl-Gitter sind die Koordinationszahlen von Anionen und Kationen 6 (warum müssen die KZ gleich sein?), die Geometrie ist oktaedrisch.⁶⁴

Typische Eigenschaften ionischer Verbindungen sind: (i) Elektrische Leitfähigkeit gibt es erst in der Schmelze; (ii) Kristalle sind spröde (kleine Versetzungen stellen gleiche Ladungen nebeneinander); (iii) Schmelzpunkte und Siedepunkte sind (z.T. sehr) hoch (NaCl: 801°, 1465°). Im Gaszustand besteht NaCl aus Ionenpaaren.

4.6.2 Zusammenstellung einiger Ionenstrukturen (s. Legende nach Abb. 4.26)

Zweidimensionale Abbildungen dreidimensionaler Strukturen sind nicht immer leicht zu verstehen. Als Alternative bieten sich die dreidimensionalen und/oder interaktiven Abbildungen an, die man in verschiedenen Lehrbüchern (mit Stereobrillen oder ähnlichen Hilfsgeräten) oder auch im Internet (z. B. <http://www.chemgapedia.de>) findet.

⁶⁴ (i) Bei der NaCl-Struktur unterscheidet man sorgfältig zwischen der Form der Zelle (kubisch) und der Koordinationsgeometrie (oktaedrisch). Die CsCl-Struktur (s. u.) hat eine kubische Zelle *und* eine kubische Koordinationsgeometrie. (ii) Andere Strukturtypen: s. u.



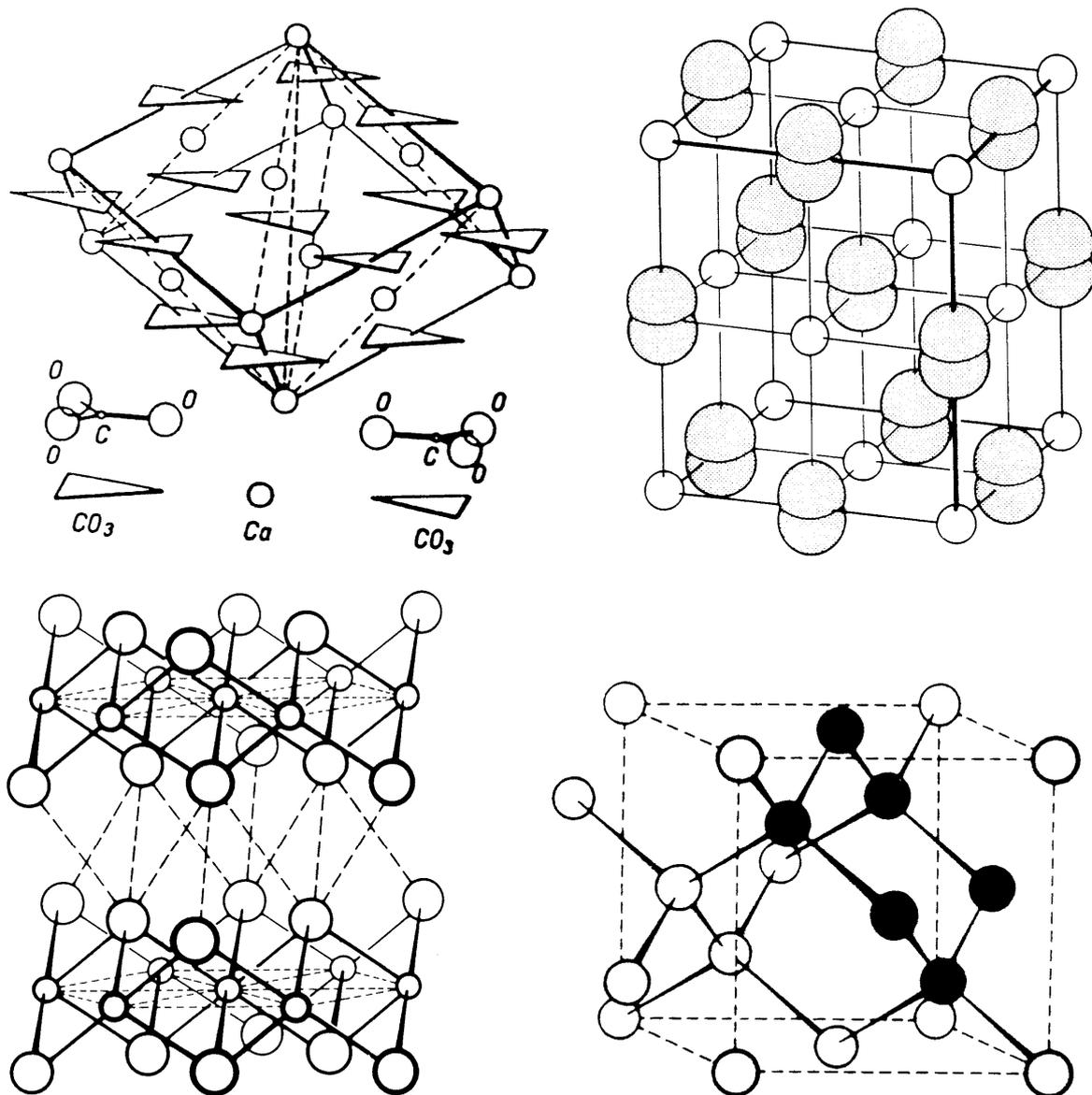


Abb. 4.28 (zwei Seiten): Verschiedene Ionenstrukturen. Reihe 1: NaCl, CsCl. Reihe 2: Zinkblende (ZnS), Fluorit oder Fluorapat (CaF_2). Reihe 3 (diese Seite): Rutil (TiO_2), β -Quarz (SiO_2 ; Projektion entlang einer Kette der helicalen Struktur). Reihe 4: Calciumcarbonat (CaCO_3), Calciumcarbid (CaC_2). Reihe 5: Cadmiumiodid- (CdI_2)-Schichtstruktur, Diamant (*keine Ionenstruktur!* – s. Abschn. 17.2). Die Striche zwischen Atomen sind außer bei der Diamantstruktur *nicht* als kovalente Bindungen anzusehen! Die Kästchen stellen *Elementarzellen* dar; eine Elementarzelle ist die kleinste sich durch Translation wiederholende Einheit einer Struktur (s. VL "Röntgenstrukturanalyse").

4.6.3 Gitterenergie

Die Energie eines isolierten Ionenpaares mit Kationenladung $+z_k e$ und Anionenladung $-z_a e$, in einem Abstand r voneinander, ist $-z_k z_a e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$. Wir benötigen jedoch die Summe aller Wechselwirkungen (auch der abstoßenden!) durch den ganzen Kristall (Abb. 4.29).

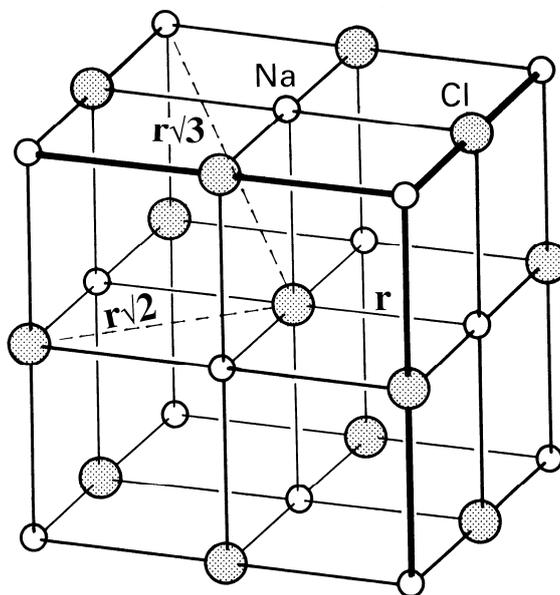


Abb. 4.29: Zur Berechnung der Gitterenergie im NaCl-Kristall. Alle nächsten, zweitnächsten und drittnächsten Nachbarn des Zentralions sind in dieser Abbildung zu erkennen.

Für ein bestimmtes Ion gibt es sechs nächste Nachbarn (mit entgegengesetzter Ladung) mit Abstand r , zwölf zweitnächste (mit gleicher Ladung) mit Abstand $r\sqrt{2}$, acht drittnächste mit $r\sqrt{3}$ (bis hierhin alle in Abb. 4.29 zu erkennen), sechs viertnächste mit Abstand $r\sqrt{4}$ ($= 2r$!), usw.⁶⁵ Die Gesamtenergie ist die Summe aller solcher Wechselwirkungen:

$$E = - \left(\frac{z_k z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \left\{ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \dots \right\} = - \left(\frac{z_k z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \{A\},$$

wobei das erste Glied (die anziehende Wechselwirkung zwischen direkt benachbarten Ionen entgegengesetzter Ladung) dem größten Beitrag entspricht. A ist eine je nach Strukturtyp berechenbare Konstante, die *Madelungkonstante*; sie liegt bei 1:1-Verbindungen normalerweise bei etwa 1.75 (somit ist die Energie größer als die eines einzelnen Ionenpaares). *Bei anderen Zusammensetzungen steigt die Konstante in etwa proportional zur Zahl der Ionen in der Formel* (Tab. 4.7).

Für ein Mol gilt

$$E = - \left(\frac{z_k z_a e^2 A N_A}{4\pi\epsilon_0 r} \right)$$

⁶⁵ Vergewissern Sie sich nach Abb. 4.29, dass die Zahlen stimmen! Wie geht die Summation weiter?

Die *Gitterenergie* U (oder GE) ist die Energie, die benötigt wird, um 1 mol einer Ionenverbindung in unendlich entfernte Ionen zu zerlegen.

$$U = -E = \left(\frac{z_k z_a e^2 AN_A}{4\pi\epsilon_0 r} \right).$$

Naturgemäß ist E immer negativ und U immer positiv. Ausgewählte U -Werte (kJ/mol): NaF 909, KI 641 (größere Ionen), MgO 3925 (höhere Ladung – unlöslich!), SnO₂ 11372 (gibt es wirklich Ionen mit Ladung 4+ ?!).

Aufgabe: Berechnen Sie die elektrostatische Energie für das Ionenpaar Natrium/Chlorid in kJ/Mol. Nehmen Sie einen Abstand Na—Cl von 2.8 Å an. [$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ A s / V m; Elementarladung = 1.60×10^{-19} C]. Die Gitterenergie des Natriumchlorids beträgt 780 kJ/Mol. Kommentieren Sie den Unterschied zu Ihrer berechneten Energie.

Lösung: $E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = -(1.6 \times 1.6 \times 10^{-38}) / (4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 2.8 \times 10^{-10})$ J für ein einzelnes

Ionenpaar, oder $-(1.6 \times 1.6 \times 10^{-38} \times 6 \times 10^{23}) / (4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 2.8 \times 10^{-10})$ J/mol, oder $-(1.6 \times 1.6 \times 10^{-38} \times 6 \times 10^{23} \times 10^{-3}) / (4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 2.8 \times 10^{-10}) = -493$ kJ/Mol.

Gitterenergie ist definiert positiv. Der "fehlende" Faktor von etwa 1.6 ist die Madelung-Konstante (mit Beiträgen *aller anderen* Ionen, nicht nur des einen Nachbarions).

Diese Gleichung ist etwas übervereinfacht, denn sie vernachlässigt die Abstoßungsenergie E' (auch Ionen sind "starre Kugeln"). Da $E' = N_A B / r^v$ (v ist der sogenannte Born-Exponent⁶⁶ und B ist eine systemabhängige Konstante)

$$E = - \left(\frac{z_k z_a e^2 AN_A}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + N_A \frac{B}{r^v}$$

1. Ableitung: $dE/dr = N_A \left\{ \left(\frac{z_k z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) - \left(\frac{vB}{r^{v+1}} \right) \right\}$

Das Energieminimum wird erreicht bei $r = r_0$ (dem im Kristall beobachteten Abstand)

$$\Rightarrow 0 = \left(\frac{z_k z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) - \left(\frac{vB}{r^{v+1}} \right) \Rightarrow B = \left(\frac{z_k z_a e^2 A r_0^{v-1}}{4\pi\epsilon_0 v} \right)$$

$$\Rightarrow U = \left(\frac{N_A z_k z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) (1 - 1/v)$$

⁶⁶ Experimentell bestimmte v -Werte sind z. B. 5 für [He], 7 für [Ne], 9 für [Ar]. Bei NaCl gilt der Mittelwert $(7+9)/2 = 8$.

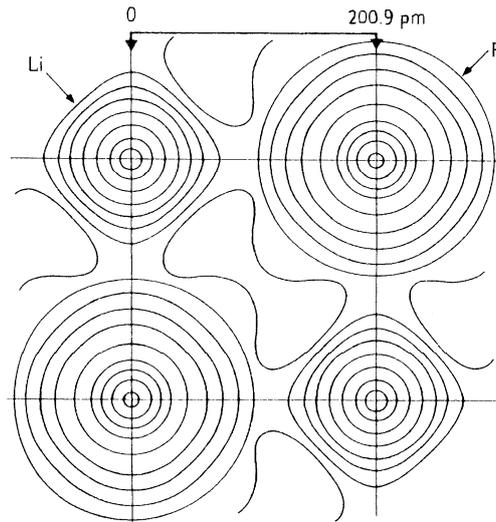


Abb. 4.30: Elektronendichtecontouren im LiF-Kristall. Sind Ionen wirklich "starre Kugeln"?!

4.6.4 Ionenradien / Koordinationszahl

Prinzipiell ist die GE am größten, wenn die Koordinationszahlen möglichst hoch sind. Der KZ sind aber bestimmte Grenzen gesetzt (s. u.). Die GE kann auch maximiert werden, wenn der Anion-Kation-Abstand r kleiner wird. Die Ionen nähern sich aber wegen der Abstoßung der Elektronenhüllen (selbst bei entgegengesetzter Ladung der Ionen) nur bis zu einer bestimmten Entfernung. Ionen verhalten sich in etwa wie starre Kugeln mit charakteristischen Radien, den *Ionenradien*. Der Abstand der Ionen im Kristall ist die Summe der Ionenradien: $r_0 = r_a + r_k$.

Tab. 4.6. Ausgewählte Ionenradien (Å, bei KZ 6):

Ion	Radius	Ion	Radius
Li ⁺	0.74	F ⁻	1.33
Na ⁺	1.02	Cl ⁻	1.81
K ⁺	1.38	Br ⁻	1.95
Rb ⁺	1.49	I ⁻	2.16
Cs ⁺	1.70		

Folgende Trends sind zu beobachten:

Bei gleicher Elektronenzahl (z. B. K⁺ und Cl⁻) gilt: Anion größer als Kation;

Ionengröße nimmt von oben nach unten in der Periodentabelle zu;

Ionen werden mit zunehmender Ladung kleiner (z. B. Radien Fe²⁺ 0.78, Fe³⁺ 0.64 Å);

Der Ionenradius eines bestimmten Ions nimmt mit zunehmender KZ zu (wegen Abstoßung zwischen gleich geladenen Ionen in der Koordinationssphäre).

4.6.5 Ionische Strukturtypen (vgl. Abschn. 4.6.2!)

Für die Standardzusammensetzungen wie AB, AB₂ gibt es je einige *Strukturtypen*. Die namensgebenden Strukturen sind Vertreter für zahlreiche andere Verbindungen mit gleichem Strukturtyp (z. B. NaCl sowie viele andere Verbindungen AB weisen die NaCl-Struktur auf). Die Strukturen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse⁶⁷ bestimmt; dabei bestimmt man die Lagen der Atome, aber nicht den Bindungstyp! Die Verbindungen CuCl, BeO, AlP, HgS kristallisieren alle im Zinkblendetyp ZnS;⁶⁸ sind sie alle 100%ig ionisch? Bei A und B gleich Kohlenstoff hat man die Diamantstruktur – garantiert kovalent!

Bei AB₂-Strukturen ist das Verhältnis der zwangsläufig unterschiedlichen KZ gleich dem Kehrwert der Zusammensetzung, z. B. Stöchiometrie CaF₂, aber KZ(F) = 4, KZ(Ca) = 8 — warum?

Auch Strukturen mit mehratomigen Ionen können die Standardstrukturtypen aufweisen, jedoch oft mit Verzerrungen (CaC₂, CaCO₃ kristallisieren im verzerrten NaCl-Typ; Abb. 4.28).

Tab. 4.7. Zusammenfassung der wichtigsten Strukturtypen:

	KZ	Koordinations- Geometrie	Madelung- Konstante
AB-Typ:			
CsCl	8	würfelförmig	1.76
NaCl	6	oktaedrisch	1.75
ZnS (Zinkblende)	4	tetraedrisch	1.64
AB₂-Typ:			
CaF ₂ (Fluorit)	8,4	würfelförmig, tetraedrisch	2.52
TiO ₂ (Rutil)	6,3	oktaedrisch, trigonal	2.41
SiO ₂ (Cristobalit)	4,2	tetraedrisch, linear	2.20

Eine weitere Strukturart bei ionischen Verbindungen ist die *Schichtstruktur* (z. B. CdI₂, Abb. 4.28, 5. Reihe; AlCl₃, Abschn. 16.4), bei der die Außenflächen benachbarter Schichten aus

⁶⁷ Einkristalle – oder mikrokristalline Pulver – vorausgesetzt, ist die RSA die wichtigste Strukturbestimmungsmethode.

⁶⁸ Es gibt auch andere Kristallformen (*Polymorphe*) des ZnS.

gleich geladenen Ionen (Anionen) bestehen.⁶⁹ Ionische Schichtstrukturen können als Zwischenstufen zwischen "normalen" Ionenstrukturen und kovalenten Systemen angesehen werden, z. B. in der Reihenfolge KCl, CaCl₂ (Ionenstrukturen), ScCl₃ (Schichtstruktur), TiCl₄ (flüssig; kovalentes Molekül analog SiCl₄ (Kap. 17)). Das Thema "Ionische Schichtstrukturen" wird hier nicht weiter vertieft. Als Beispiel einer *kovalenten* Schichtstruktur s. Graphit, Abschn. 17.2.

4.6.6 Radienverhältnisse

Kationen sind meistens kleiner als Anionen. Bei einem bestimmten Kationradius passt nur eine begrenzte Zahl Anionen in die Umgebung des Kations (wegen Abstoßung zwischen den Anionen); bei kleineren Kationen passen offensichtlich weniger Anionen. KZ und Strukturtyp sind durch das Radienverhältnis r_k/r_a bestimmt.

Beim CsCl-Strukturtyp (Abb. 4.31) ist die Kantenlänge des Würfels $2r_a$; wenn sich die Ionen gerade berühren, ist die halbe Diagonale $r_a + r_k = \sqrt{3}r_a$ (Geometrie eines Würfels!). Somit gilt $r_k = r_a(\sqrt{3} - 1)$ oder $r_k/r_a \approx 0.732$. Wird das Kation kleiner, so kann es den Kontakt zu 8 Anionen nicht mehr aufrechterhalten ("Rasseln verboten"), die KZ muss auf 6 herabgesetzt werden, die Anionenstruktur wird aufgeweitet, was die interanionischen Abstoßungen herabsetzt. Beim nächsten Grenzwert 0.414 (warum?) erfolgt der Übergang zu KZ 4.

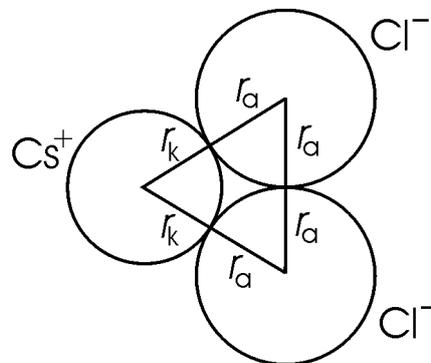


Abb. 4.31: Ausschnitt aus der CsCl-Struktur. Kantenlänge der kubischen Zelle = $2r_a$, halbe Diagonale = $r_a + r_k$.

Tab. 4.8. Zusammenfassung der Radienverhältnisse:

r_k/r_a	KZ (Kation)	Strukturtypen
0.225–0.414	4	ZnS, SiO ₂
0.414–0.732	6	NaCl, TiO ₂
0.732–1	8	CsCl, CaF ₂

⁶⁹ Wie sind die Koordinationszahlen bei der CdI₂-Struktur?

Tab. 4.9. Beispiele:

Verb.	Radienv.	Struktur	Verb.	Radienv.	Struktur
CsBr	0.87	CsCl-Typ	BaF ₂	1.00	CaF ₂ -Typ
KI	0.64	NaCl-Typ	CaCl ₂	0.55	Rutil-Typ
BeS	0.19	ZnS-Typ	BeF ₂	0.26	Cristobalit-Typ (Form des SiO ₂)

Allerdings ist die NaCl-Struktur auch bei vielen Verbindungen vertreten, deren Radienverhältnisse einer anderen Struktur entsprechen (KF, CsF, NaF, KCl sind nicht CsCl-Typ, LiCl, LiBr, LiI sind nicht ZnS-Typ).

Was passiert, wenn das Kation größer als das Anion ist?

4.7 Die Metallbindung

4.7.1 Strukturen der Metalle

Die typische chemische Eigenschaft eines Metalls ist die Kationenbildung (viele Metalle sind allerdings an der Luft unreaktiv). Typische physikalische Eigenschaften (mit gewissen Ausnahmen) sind: Glanz, Undurchsichtigkeit, Leitfähigkeit (thermisch wie elektrisch), Dehnbarkeit (innerhalb bestimmter Grenzen), hohe Dichte und hohe Schmelz- sowie Siedepunkte. Metalle sind jedoch z. T. sehr unterschiedlich, vgl. Extremwerte Schmp. -39° (Hg), 3410° (W); Atomisierungsenergien (1 mol Metall \rightarrow 1 mol gasförmige Atome) 65 kJ (Hg), 845 kJ (W); Dichten 0.86 g cm^{-3} (K), 22.6 g cm^{-3} (Os).

Metallstrukturen sind als zusammengesetzte *Kugelschichten* zu betrachten. Innerhalb einer Schicht ist die KZ 6 (Wabenstruktur), so dass zentrierte Sechsecke als Strukturelement einer Schicht zu erkennen sind. Zwischen drei sich berührenden Kugeln befindet sich eine Lücke; es gibt zweimal so viele Lücken wie Kugeln.⁷⁰ In diese Lücken können die Kugeln der darüberliegenden Schicht gelegt werden. Dabei wird nur die Hälfte der Lücken belegt, die andere Hälfte ist sterisch⁷¹ nicht besetzbar.

Beim Aneinandersetzen der Schichten auf Lücke gibt es *alternative Schichtfolgen* (Abb. 4.32–4.34) ...ABABAB... (*hexagonal dichteste Packung*) sowie ...ABCABC... (*kubisch dichteste*

⁷⁰ Eine Kugel ist von sechs Lücken umgeben, eine Lücke von drei Kugeln. Also entfallen auf eine Kugel $6:3 = 2$ Lücken — vgl. Stöchiometrie und Koordinationszahlen bei Ionenstrukturen, s. o.

⁷¹ *sterisch* = bezogen auf geometrische oder Platzgründe.

Packung). In beiden Fällen ist die dreidimensionale KZ 12 und die Packungsdichte (Verhältnis des Volumens der eigentlichen Atome zum Gesamtvolumen) 74%.

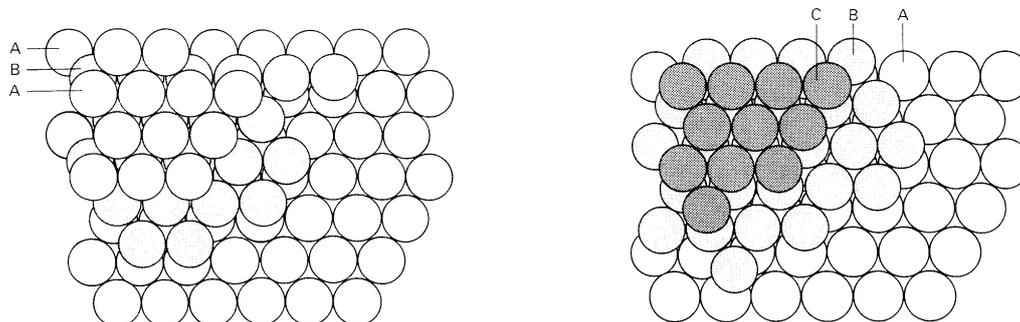


Abb. 4.32: Schichtfolgen bei der hexagonal (links) und der kubisch dichtesten Packung (rechts)

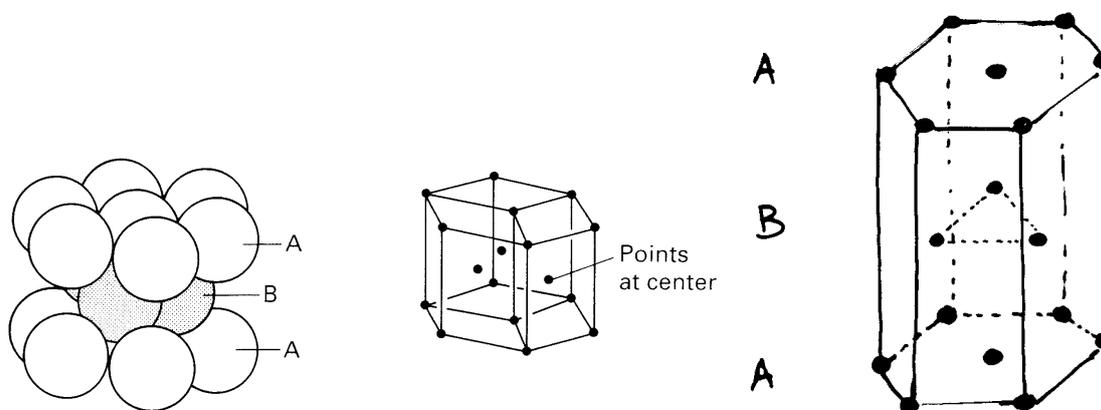


Abb. 4.33: Verschiedene Darstellungen der hexagonal dichtesten Packung

Diese zwei Strukturtypen decken schon die Mehrheit der Metalle ab. Einige Metalle kristallisieren innenzentriert kubisch (Atome an den Ecken sowie mitten im Würfel auf dem Schnittpunkt der Raumdiagonalen, z. B. die Alkalimetalle, Abb. 4.35; Packungsdichte 68%), primitiv kubisch (Atome nur an den Ecken; Po, Abb. 4.35) oder mit komplizierteren Strukturen.⁷²

⁷² Auch bei den Metallstrukturen kann man die interaktiven Bilder auf der Webseite Chemgopedia empfehlen.

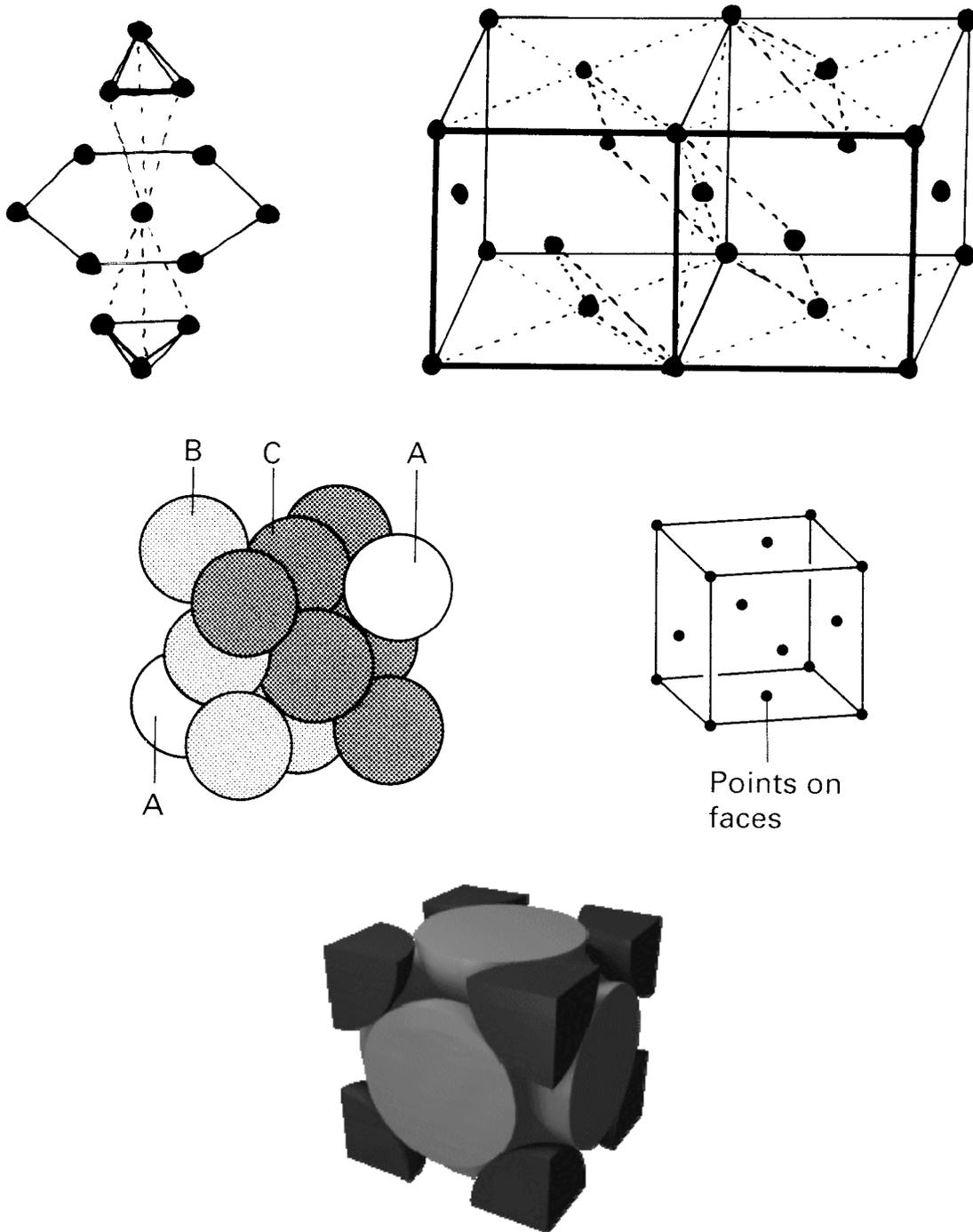


Abb. 4.34: Verschiedene Darstellungen der kubisch dichtesten Packung

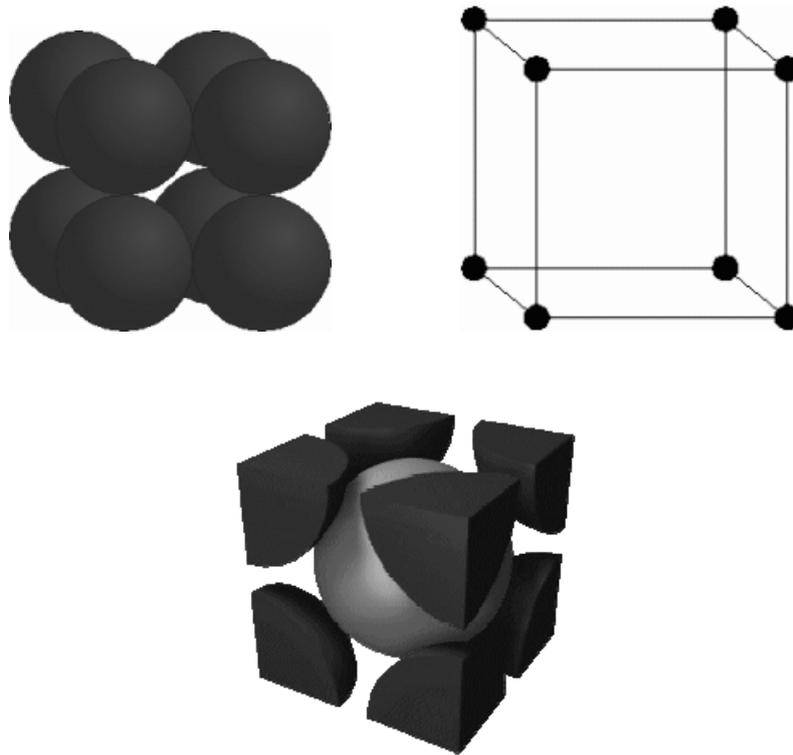


Abb. 4.35: Zwei seltenere Metallstrukturen. Oben: Struktur des Poloniums (kubisch primitiv), die Atome besetzen die Ecken der würfelförmigen Elementarzelle. Die Alternativdarstellung mit einem Atom in der Mitte der Zelle ist für viele Zwecke leichter. Unten: kubisch innenzentriert (z. B. bei den Alkalimetallen). (Grafiken: <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/metalle/metalle.htm> bzw. Chemgapedia).

Aufgaben: (i) Wieviele Atome enthalten die Zellen kubisch P, F, I? (ii) Berechnen Sie die Packungsdichte bei der Po-Struktur (kubisch primitiv). (iii) Wie ist beim Strukturtyp "innenzentriert kubisch" (a) die Koordinationszahl der nächsten Nachbarn (b) die Zahl der zweitnächsten Nachbarn? Wie sind die Abstände vom Stamatom zu beiden Nachbartypen? (Der Radius eines Atoms sei r).

4.7.2 Bindungstheorien der Metallischen Bindung

Das (zu) einfache Modell des "Elektronengases" oder "Elektronenmeeres" postuliert völlig delokalisierte Elektronen zwischen Metallkationen. Daraus resultiert: (i) Die Bindungskräfte sind ungerichtet (Kugelpackung). (ii) Die Kräfte bleiben beim Verschieben einzelner Atomreihen erhalten (vgl. Ionenkristalle), deswegen die Verformbarkeit. (iii) Leitfähigkeit ergibt sich von alleine! (iv) Die freien Elektronen können beliebige Energien aufweisen und absorbieren Licht aller Wellenlängen; das Wiederabgeben ist der metallische Glanz. Leider müsste so ein Elektronengas thermische Energie aufnehmen und zur Wärmekapazität (Kap. 5) des Metalls beitragen, was aber nicht der Fall ist.

Die etwas anspruchsvollere Theorie ist die *Bändertheorie*, die auf MO-Theorie basiert. Beim Li_2 -Molekül (s. MO-Theorie) hat das bindende MO nur positive Vorzeichen der AOs, das

antibindende Orbital "alterniert" $+/-$. Bei einer linearen Anordnung mehrerer Li-Atome gilt das gleiche: das am stärksten bindende Orbital hat nur Plus-Vorzeichen, das am stärksten antibindende alterniert $+/-$ (Abb. 4.36). Insgesamt gibt es so viele Orbitale wie Atome. Bei einem makroskopischen Stück Lithium, wenn das Prinzip auf drei Dimensionen erweitert wird, bekommt man ein *Band* (Abb. 4.37) aus (fast) unendlich vielen Orbitalen; die Energieabstände zwischen benachbarten Orbitalen sind extrem klein.

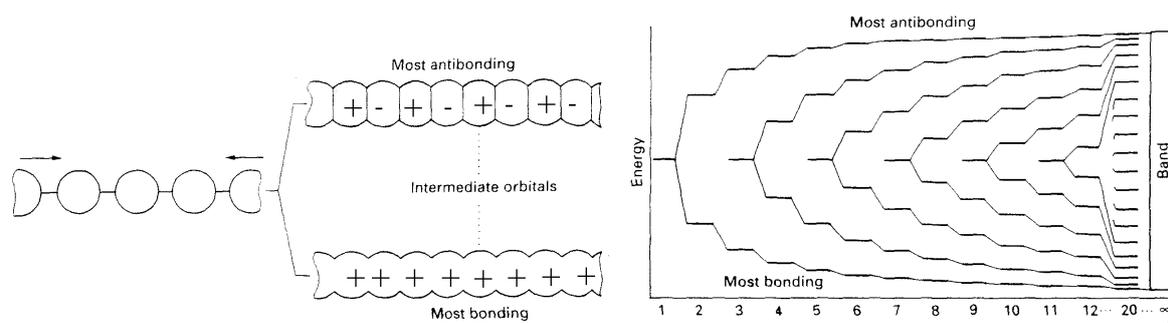


Abb. 4.36: (links) Orbital-Vorzeichenkombinationen in linearen Li-Aggregaten; (rechts) dabei entstehendes Band

Da die Energiezustände fast kontinuierlich sind, sind die Elektronen leicht anregbar. Die Durchschnittsenergie ist um mehr als 100 kJ/mol weniger (stabiler!) als bei Li_2 :



Das aus den $1s$ -Orbitalen gebildete Band ist voll und liegt bei niedriger Energie (somit kann es vernachlässigt werden; vgl. Energien der AOs). Nach einer *verbotenen Zone* folgt das $2s$ -Band, das mit einem Elektron pro Atom halbvoll ist. Die Elektronen lassen sich leicht in höhere Orbitale des $2s$ -Bands anregen, das System leitet Strom (Abb. 4.37, links). Beim Beryllium ist das $2s$ -Band voll (Abb. 4.37, rechts); es sieht so aus, als ließen sich die Elektronen nicht anregen, Beryllium wäre damit ein Isolator. Glücklicherweise überlappt das leere $2p$ -Band (das *Leitungsband*) mit dem vollen $2s$ -Band, so dass die Elektronen zugängliche Orbitale finden (Beryllium ist doch ein Metall!).

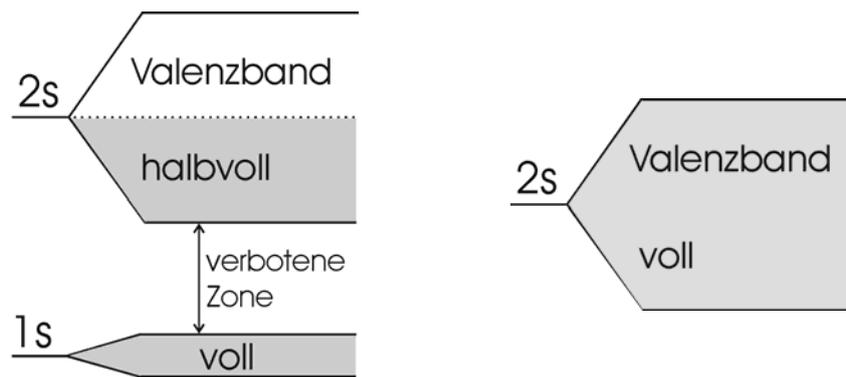


Abb. 4.37: s -Bänder bei Lithium (links; n Atome, n Orbitale, n Elektronen) sowie Beryllium (rechts, ohne $1s$ -Band; n Atome, n Orbitale, $2n$ Elektronen).

Isolatoren haben große verbotene Zonen, z. B. Diamant (Abb. 4.38) mit verbotener Zone zwischen den bindenden und antibindenden sp^3 -Bändern. *Halbleiter* haben kleine verbotene Zonen, die über Thermalenergie überbrückbar sind. Die Leitungseigenschaften können durch Dotierung (absichtlichen Einbau kleiner Mengen "Verunreinigungen") gesteuert werden. Dotiert man Si (4 Valenzelektronen) mit As (5), so gibt es überschüssige Elektronen, die das Leitungsband besetzen; verwendet man In (3), so gibt es einen Elektronenunterschuss, das Valenzband hat positive "Löcher", über die geleitet werden kann.

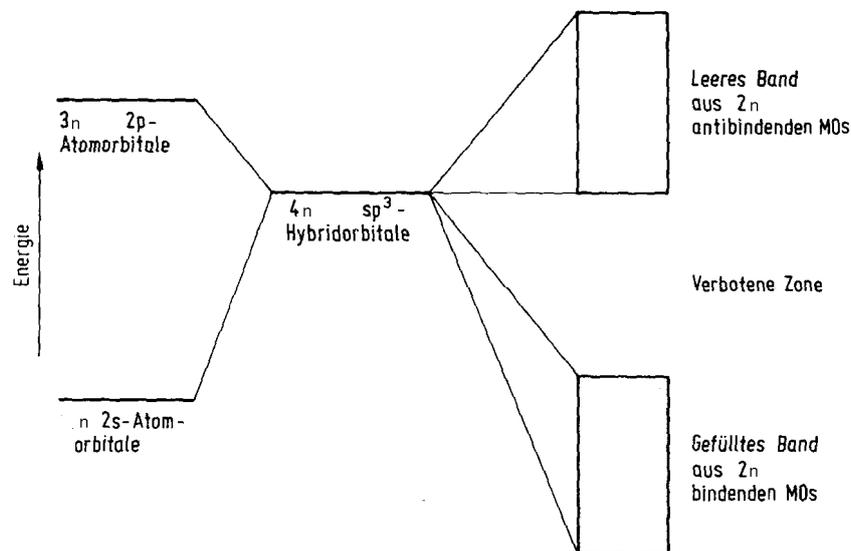


Abb. 4.38: Bänderstruktur des Diamants (bei n C-Atomen).

4.8 Dreizentrenbindungen

4.8.1 Einleitung; der Fall Diboran

Nach dem Lewis-Modell machen zwei Elektronen eine Bindung zwischen gerade zwei Atomen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass sich ein MO über mehrere Atome erstreckt.

Als nach einfachen Bor-Wasserstoff-Verbindungen geforscht wurde, erwartete man, der einfachste Vertreter wäre das Boran BH_3 . Es wurde aber festgestellt, dass die Verbindung ein Dimer ist, *Diboran* B_2H_6 ;⁷³ die Geometrie an den Boratomen ist tetraedrisch (Abb. 4.39, links).

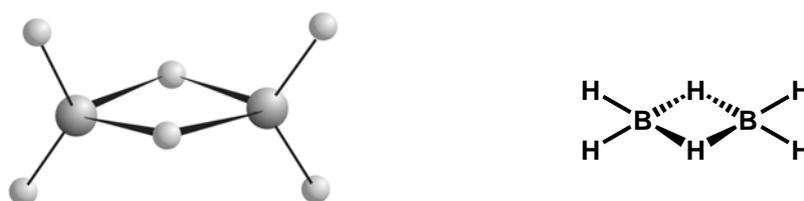


Abb. 4.39: Diboran, (links) räumliche Struktur, (rechts) Versuch einer Lewis-Formel

Die Lewis-Formel (Abb. 4.39, rechts) ist jedoch aus zwei Gründen unwahrscheinlich. Erstens sind die zentralen Wasserstoffatome zweibindig; zweitens hat das Molekül insgesamt nur 12 Valenzelektronen, die für 8 normale Bindungen nicht reichen.⁷⁴ Die endständigen B—H-Bindungen schienen chemisch "normal" zu sein, so dass man eine Erklärung brauchte, warum für die zentrale B_2H_2 -Einheit nur 4 Elektronen reichten. Für jede B—H—B-Gruppierung wurde ein *Dreizentren*-Bindungsmodell aufgestellt (Abb. 4.40).

Die Orbitale sind (etwa) sp^3 -Hybride am Bor sowie $1s$ am Wasserstoff. Diese überlappen sich im Zentralbereich. Wir betrachten die Vorzeichenkombinationen für die Atome BHB.

⁷³ Die Borane, insbesondere die kleineren Vertreter (s. Vorlesung AC-1), sind auch heute wegen ihrer hohen Reaktivität und Empfindlichkeit nicht leicht zu handhaben. Diboran reagiert selbstentzündlich mit Luftsauerstoff [$\text{B}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\Delta H = -2066$ kJ, weswegen Diboran als Raketentreibstoff diskutiert wurde – warum klappt das nicht?] und auch heftig mit Wasser [$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2$]. An den damaligen experimentellen Möglichkeiten gemessen grenzten die strukturellen Ergebnisse an Wunder.

⁷⁴ Aus diesem Grunde entstand für dieses und ähnliche Moleküle der Begriff *Elektronenmangelverbindungen*, wobei kommentiert wurde, die Elektronen reichten sehr wohl, die Theorien jedoch nicht.

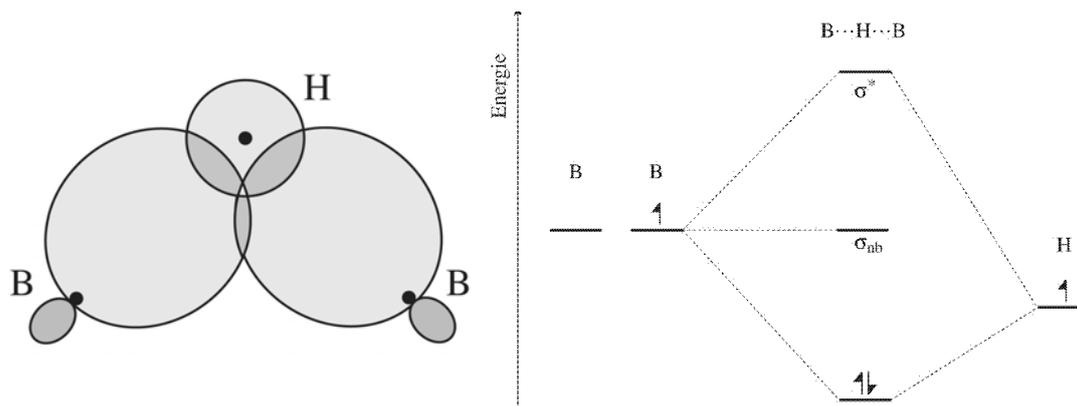


Abb. 4.40: Diboran: Dreizentrenbindung

Die Kombination $+++$, im Energiediagramm unten, ist bindend; die Kombination $+--+$ antibindend. Haben die Bor-Orbitale entgegengesetzte Vorzeichen, so kann keine Wechselwirkung mit dem Wasserstoff zustandekommen; beide Vorzeichenkombinationen $++-$ sowie $+--$ führen dazu, dass sich die Überlappungen auf beiden Seiten exakt aufheben. Diese Kombination ändert ihre Energie nicht,⁷⁵ sie ist *nichtbindend* (ψ_{nb} im Diagramm), eine neue Orbital-Kategorie. Für dieses MO-System stehen zwei Elektronen zur Verfügung; das bindende Orbital wird besetzt, die anderen nicht. Dieses Dreizentrensystem kann man etwas genauer als $3c,2e$ -System (3 Zentren oder *centres*, 2 Elektronen) bezeichnen. Die Bindungsordnung ist 1 für das ganze System, anteilig $\frac{1}{2}$ für jede zentrale B—H-Gruppe.

4.8.2 $3c,4e$ -Systeme

Ähnliche Überlegungen erklären andere scheinbar rätselhafte Systeme. Das Hydrogen-difluorid-Ion (Abschn. 4.5.3 sowie Kap. 19) HF_2^- ist linear und symmetrisch, F—H—F. Die Orbitale sind $2p_z$ am Fluor und $1s$ am Wasserstoff (Abb. 4.41):

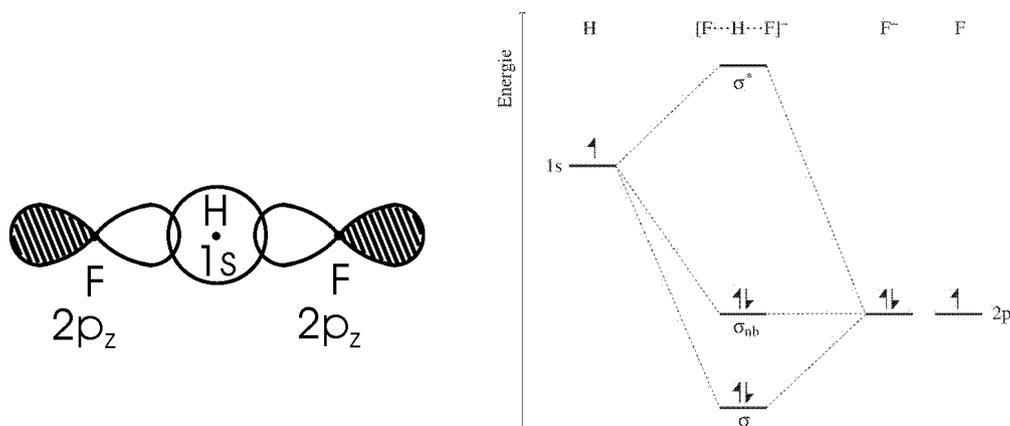


Abb. 4.41: Das Hydrogen-difluorid-Ion: Dreizentrenbindung

⁷⁵ Genau genommen ändert sich die Energie des Systems geringfügig nach oben hin (warum?).

Wie oben kann man erkennen, welche Vorzeichenkombinationen an den Atomen FHF (mit zwei Lappen je F-Atom!) zustandekommen:⁷⁶

$(-+) + (+-)$ ist bindend (in der Mitte alles +, wie abgebildet);

$(-+) - (+-)$ ist antibindend;

$(-+) (egal!) (-+)$ ist nichtbindend.

Jetzt haben wir aber vier Elektronen (jedes Fluor bringt eins mit, der Wasserstoff ebenfalls, sowie eins für die negative Ladung). Das bindende und das nichtbindende Orbital werden beide besetzt, das antibindende nicht; wir haben ein $3c,4e$ -System. Die Bindungsordnung ist 1 für das ganze System (nichtbindende Elektronen zählen logischerweise nicht), also $\frac{1}{2}$ für jede F—H.

Aufgaben: (i) Bauen Sie für das lineare XeF_2 -Molekül ein Dreizentrenmodell auf. Ist das Triiodid-Ion I_3^- analog? (ii) Bauen Sie für das π -System des Ozon-Moleküls (O_3) ein Dreizentrenmodell auf. Wie ist die O—O-Bindungsordnung in diesem Molekül bzw. im Ozonid-Ion O_3^- ? (iii) In der Abb. 4.37 ist das $2p$ -Orbital am Bor energetisch höher als das $1s$ -Orbital am Wasserstoff; in der Abb. 4.38 ist das $2p$ -Orbital am Fluor energetisch niedriger als das $1s$ -Orbital am Wasserstoff. Erklären Sie den Unterschied.

4.9 Unser Freund und Helfer; über die Gültigkeit der Oktettregel

Die Oktettregel ist eine Faustregel, die viele Fakten über die Bindungsverhältnisse (die wiederum hauptsächlich aus einer Betrachtung der Energien zu erklären sind) einfacher Moleküle zusammenfasst. Somit ist sie für absolute Anfänger sehr nützlich. Allerdings darf man nicht davon absehen, dass sie für einige Systeme ungültig ist. Hier werden mögliche Ausnahmen für verschiedene Verbindungsklassen diskutiert:

(i) Atome der 2. Periode, kovalente Verbindungen. Eine Unterschreitung des Oktetts ist möglich (BF_3 , BeCl_2). Selbst wenn diese Moleküle z. T. starke Lewis-Säuren sind (Abschn. 9.2.4), sind sie stabile Spezies (formal gesehen: sie stellen ein Minimum im Energieraum dar). Eine Überschreitung des Oktetts ist jedoch unmöglich, denn die Atome verfügen über nur vier Valenzorbitale (warnende Beispiele s. Abschn. 4 2 1!).

(ii) Atome höherer Perioden, kovalente Verbindungen. Eine Überschreitung des Oktetts (*Hypervalenz*) ist formal möglich, denn die Atome verfügen über erreichbare d -Orbitale. Man kann also z. B. für PF_5 eine sp^3d -Hybridisierung postulieren und die Formel mit fünf Einfachbindungen am Phosphor zeichnen. Es gibt allerdings eine alternative Erklärung mit 3-Zentren-

⁷⁶ Zur Erinnerung: p -Orbitale haben zwei Lappen mit entgegengesetzten Vorzeichen (hier in Klammern gesetzt)!

Systemen entlang der Achse F—P—F (vgl. Aufgabe (i) des vorhergehenden Abschnitts sowie Abschn. 4.2.1, Fußnote).

(iii) Kationen. Viele Metalle geben unter Kationenbildung ihre Valenzelektronen komplett ab (z. B. Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}); darunter bleibt ein Oktett. Höher geladene Ionen sind unmöglich, denn ein Anbrechen der unteren Schale kostet enorm viel Energie. Niedriger geladene (z. B. Ca^+) Ionen sollten wegen des niedrigeren IP günstiger sein; ausschlaggebend ist jedoch für wässrige Lösungen die wesentlich höhere Hydratationsenthalpie der zweiwertigen Ionen (Abschn. 14.2). Für feste Salze übernimmt die Gitterenergie die zentrale Rolle; $U(\text{CaX}_2) \approx 3U(\text{CaX})$ (Faktor 2 von der Ladung sowie 1.5 von der Madelung-Konstante, Abschn. 4.6.3). Bei den größten Hauptgruppenmetallen ist eine Ladung möglich, die um 2 kleiner als die Gruppenwertigkeit ist, z. B. Pb^{2+} . In der Regel bleibt dabei die s^2 -Valenz-Unterschale unangebrochen (der *Inert-Paar-Effekt*).⁷⁷

(iv) Anionen. Bei den Halogenen wird das Anion X^- gebildet. Eine Überschreitung des Oktetts zu X^{2-} wäre sehr unwahrscheinlich, denn die 2. Elektronenaffinität ist sehr ungünstig (Vereinigung zweier negativer Ladungen sowie Besetzung einer höheren Schale – Letzteres würde zu sehr großen Anionen führen, deren Salze eine niedrige Gitterenergie hätten). Ähnliches gälte bei O^{3-} . Bei Xe^- ist nur der zweite Faktor wichtig. Wenn keine höhere Schale besetzt werden muss, so können Anionen mit unvollständigen Valenzschalen gebildet werden, z. B. gibt es bei den Alkalimetallen durchaus isolierbare Verbindungen mit dem M^- -Ion (s^2 ; *Alkalide*, s. AC-1), vgl. Elektronenaffinitäten der Alkalimetalle.

Eine Unterschreitung des Oktetts wäre formal möglich z. B. beim Ion O^- (wenn die Gitterenergie nicht ausreicht, um die ungünstige 2. EA des Oxid-Ions zu kompensieren); in solchen Fällen bilden sich jedoch andere Sauerstoff-Anionen wie O_2^- oder O_2^{2-} (Abschn. 5.4, 13.3).

⁷⁷ Wird in Teil 2 dieses Kurses mehrmals erwähnt.

5. Chemische Reaktionen. I. Thermodynamische Aspekte

5.1 Wärme und Energie; spezifische Wärme

Die Wärme, Symbol Q , ist eine Form der Energie (Molekülbewegung!).⁷⁸ Die Einheit ist, wie bei der Energie, das Joule (J).⁷⁹ Die frühere Einheit, die Kalorie (cal), ist gleich etwa 4.18 J.

Um eine Substanz (Masse m) von Temperatur T_1 auf T_2 zu erwärmen, ist die erforderliche Wärme proportional zu m und zu $\Delta T = (T_2 - T_1)$: $Q = cm\Delta T$; bei Abkühlung wird die gleiche Wärmemenge abgegeben. Dabei ist c die Wärmemenge für 1 Masseneinheit und 1 K, die *spezifische Wärme* der Substanz (in J/kg/K oder J/g/K; urspr. 1 cal/g/°C für Wasser!). Bei einem Mol spricht man von der *Molwärme* C . Die Wärmen c (und C) variieren geringfügig mit Temperatur und auch mit Druck und Volumen; c_p ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck, c_v bei konstantem Volumen.

5.2 Innere Energie, Enthalpie

Ein *thermodynamisches System* ist ein räumlich eingegrenzt betrachteter physikalischer Ort (z. B. ein Reaktionsgefäß). Ein *offenes* System kann sowohl Energie als auch Materie mit seiner Umgebung austauschen. Bei einem *abgeschlossenen* (isolierten) System kann weder Materie noch Energie/Wärme über die Systemgrenze an die Umgebung (oder aus der Umgebung an das System). Bei einem *geschlossenen* System kann nur Energie/Wärme die Systemgrenze überschreiten.

Die gesamte Energie, die in einem System enthalten ist, wird als *innere Energie* U bezeichnet.⁸⁰ Der *erste Hauptsatz* der Thermodynamik besagt:

Die innere Energie eines *abgeschlossenen* Systems ist konstant; $\Delta U = 0$.

⁷⁸ vgl. Ableitung des Wortes: Gr. *therme* "Wärme" sowie *dynamis* "Kraft". Der Amerikaner Benjamin Thompson, später Reichsgraf von Rumford, postulierte 1798 durch seine Beobachtungen des Kanonenbohrers, dass Energie in Wärme umgewandelt werden kann. Der Brite James Prescott Joule bestimmte 1843 die quantitative Äquivalenz von Energie und Wärme.

⁷⁹ Definitionen usw.: 1 J ist die Energie, die benötigt wird, um über eine Strecke von 1 m die Kraft von 1 N aufzuwenden *oder* für 1 s die Leistung von 1 W aufzubringen. 1 cal ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen (temperaturabhängig!). Oft werden Energiewerte von Nahrungsmitteln in "Kalorien" angegeben, die eigentlich Kilokalorien sind.

⁸⁰ Was für Energien sollen als Teil der inneren Energie angesehen werden – kinetische Energie der Moleküle, Bindungsenergien, Kernenergien ... ?

Das Δ -Zeichen bedeutet wie immer eine Änderung der entsprechenden Größe, hier also $\Delta U = U(\text{nachher}) - U(\text{vorher})$. Die innere Energie ist eine *Zustandsfunktion*:

Eine Zustandsfunktion hängt nur vom aktuellen Zustand eines Systems ab, nicht von seiner Vorgeschichte (wie es zustande kam).

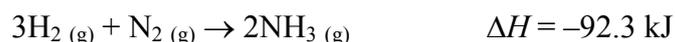
Die innere Energie eines *geschlossenen* Systems kann sich ändern durch (i) Q , die *dem System* zugefügte Wärme sowie (ii) A , die *am System* geleistete Arbeit; $\Delta U = A + Q$. Oft ist A die mechanische Volumenarbeit; wenn sich z. B. ein Gas bei konstantem externen Druck P um ein Volumen ΔV ausdehnt, so leistet das System die Arbeit $P\Delta V$, und seine innere Energie wird um $P\Delta V$ kleiner (vgl. Abschn. 5.6). Andere Formen der Arbeit werden zunächst außer Acht gelassen.

Bei konstantem Volumen ist $\Delta U = Q$; bei konstantem Druck gilt $\Delta U = -P\Delta V + Q$ oder $Q = \Delta U + P\Delta V$. Wir definieren die *Enthalpie* $H = U + PV$; ⁸¹ bei konstantem Druck gilt $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q$;

ΔH ist die Wärmeänderung bei konstantem Druck.

Auch die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion.

Chemische Reaktionen sind Umverteilungen von Atomen/Bindungen, verbunden mit einem Energieumsatz (auf Bindungsenergien basierend). Die *Reaktionswärme* ist die umgesetzte Wärmemenge pro Formelumsatz (mit der üblichen Vorzeichenkonvention). Die *Reaktionsenthalpie* ΔH ist die Reaktionswärme bei konstantem Druck, z. B.



Die Gleichung muss ausgeglichen sein, und die Aggregatzustände und sonstige Bedingungen wie Temperatur und Druck (soweit nicht eindeutig) müssen angegeben werden. Es gilt

$$\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$$

Die Reaktionsenthalpie ist also eine Enthalpieänderung.

Absolute H -Werte sind, wie absolute U -Werte, nicht bestimmbar (vgl. Abschn. 5.4).

Bei positivem ΔH (Wärme wird verbraucht) ist die Reaktion *endotherm*, bei negativem ΔH (Wärme wird freigesetzt) *exotherm* (Abb. 5.1).

Das Symbol "aq" bedeutet Wasser (bzw. wässrige Lösungen):

⁸¹ Das Symbol H kommt aus dem englischen *heat content*.



Wird die Richtung einer Reaktion umgedreht, so ändert sich das Vorzeichen von ΔH :



Auch auf die Stöchiometrie muss geachtet werden:

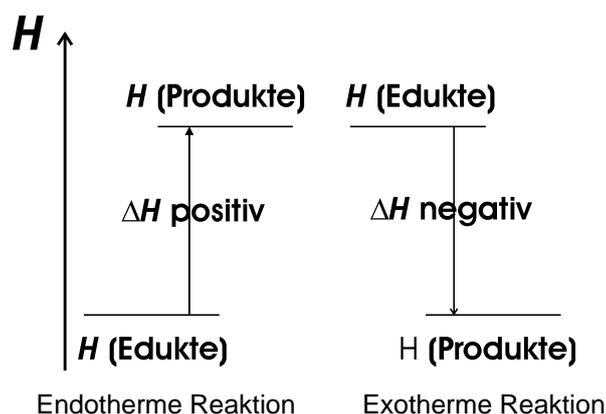
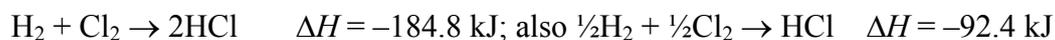


Abb. 5.1: Enthalpieänderungen bei chemischen Reaktionen

Reaktionsenthalpien sind in der Chemie und besonders in der chemischen Industrie sehr wichtig, denn man muss wissen: wieviel Energie wird benötigt, um eine endotherme Reaktion zum Laufen zu bringen, *oder* wieviel Energie muss bei einer exothermen Reaktion aus dem Gefäß abgeleitet werden?

Da Reaktionsenthalpien von Temperatur und Druck abhängig sind, werden *Standardzustände* definiert: Temperatur 25°C ,⁸² Druck 1 atm. Unter diesen Bedingungen gilt die Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 .

5.3 Satz von Heß

Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, muss gelten:

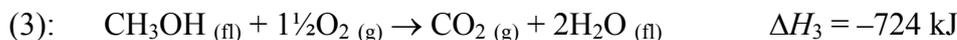
Bei einer Reaktion hängt ΔH nur vom Start- und Endzustand der Reaktion ab, nicht vom Reaktionsweg (der *Satz von Heß*).

Praktisch bedeutet das, dass sich experimentell schwer bestimmbare Reaktionsenthalpien berechnen lassen. Als Beispiel: die Bildung von Methanol aus den Elementen, die experimentell so nicht läuft:



⁸² vgl. *Normalbedingungen* bei der idealen Gasgleichung, 0°C und 1 atm!!

Bekannt sind oft die Verbrennungsenthalpien, da diese experimentell gut zugänglich sind. Sind für alle Reaktionsteilnehmer die Verbrennungsenergien bekannt, so lässt sich ΔH für die Reaktion berechnen:



Wir stellen aus den bekannten Werten einen thermodynamischen Kreisprozess (Abb. 5.2) zusammen. Die gesuchte Reaktion ergibt sich durch Reaktion (1) + [2 × Reaktion (2)] – Reaktion (3). So verhalten sich auch die ΔH -Werte: $\Delta H = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 - \Delta H_3 = -239 \text{ kJ}$.

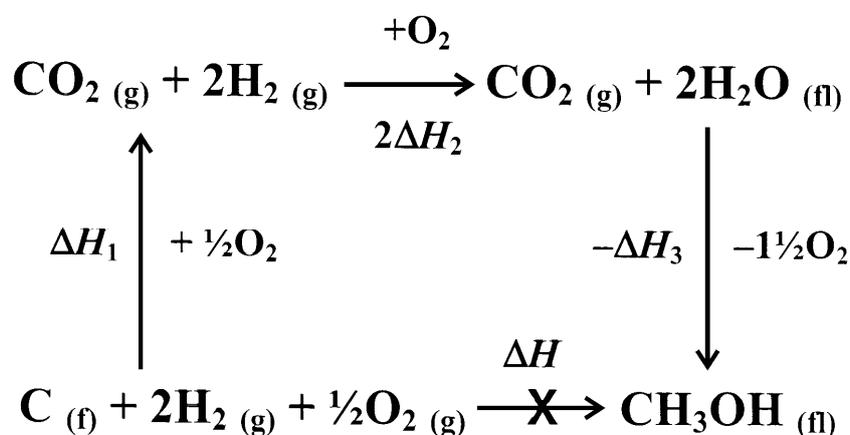


Abb. 5.2: Thermodynamischer Kreisprozess (s. Text).

5.4 Bildungsenthalpien

Der Nullpunkt der Enthalpieskala wird (willkürlich) definiert wie folgt:

Die stabilste Form eines jeden Elements⁸³ unter Standardbedingungen hat Enthalpie Null.

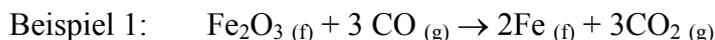
Die *Bildungsenthalpie* einer Verbindung ΔH_f (engl. *formation*) ist die Reaktionsenthalpie bei ihrer Bildung aus den Elementen. Bei Standardbedingungen gilt die *Standardbildungsenthalpie* ΔH_f^0 . Daraus folgt: die Standardbildungsenthalpie eines Elements in seiner stabilsten Form ist Null. ΔH_f^0 -Werte sind bei direkter Reaktion bestimmbar ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$, usw.); ansonsten gibt es indirekte Methoden wie oben für Methanol.

Kennen wir ΔH_f^0 für alle Teilnehmer einer Reaktion, so können wir ΔH^0 für die Reaktion berechnen; kraft des Satzes von Heß können wir als Gedankenexperiment alle Edukte in die

⁸³ Viele Elemente weisen zwei oder mehr unterschiedliche Formen (*Allotrope*) auf (z. B. Schwefel, Phosphor, Sauerstoff).

Elemente zerlegen, um anschließend die Produkte aus denselben Elementen zu bilden. Es folgt:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte})$$



ΔH_f^0 -Werte: Fe_2O_3 -824.8, CO -110.6, CO_2 -393.8 kJ/mol; berechnen Sie ΔH^0 !

oder
$$\Delta H^0 = \sum (\text{Bindungsenergien der Edukte}) - \sum (\text{Bindungsenergien der Produkte})$$

(Achtung Vorzeichen!)



Bindungsenergien: $\text{N}\equiv\text{N}$ 941, $\text{H}-\text{H}$ 435, $\text{N}-\text{H}$ 390 kJ/mol; berechnen Sie ΔH^0 !

Methode 2 muss mit Vorsicht genossen werden; Bindungsenergien sind im Allgemeinen – je nach Verbindung – etwas variabel und werden meistens aus thermochemischen Daten gewonnen (Vorsicht Kreisargumente!). Die Methode ist aber bei hypothetischen Reaktionen bzw. "nicht-existent" Verbindungen nützlich.

Bei der Bildung von Salzen aus den Elementen lässt sich die Gesamtreaktion in übersichtliche Teilreaktionen zerlegen (*Born-Haber-Kreisverfahren*), z. B. bei Natriumchlorid (Tabelle 5.1). Solche Berechnungen werden verwendet z. B. um Gitterenergien bzw. Elektronenaffinitäten zu berechnen (vor "Kreisargumenten" wird erneut gewarnt!) oder um ΔH_f^0 nichtexistenter Verbindungen abzuschätzen.

Tabelle 5.1. Born-Haber-Kreisverfahren für Natriumchlorid

Teilreaktion	Enthalpieumsatz (qualitativ)	Enthalpieumsatz (quantitativ, kJ)
$\text{Na} (\text{f}) \rightarrow \text{Na} (\text{g})$	Atomisierungsenthalpie (ΔH_{at}) ⁸⁴	110
$\text{Na} (\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{g}) + \text{e}^-$	Ionisierungspotential (IP)	496
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Cl} (\text{g})$	Dissoziationsenergie ($\frac{1}{2}D_0$)	121
$\text{Cl} (\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- (\text{g})$	-Elektronenaffinität (-EA)	-349
$\text{Na}^+ (\text{g}) + \text{Cl}^- (\text{g}) \rightarrow \text{NaCl} (\text{f})$	-Gitterenergie (-U)	-780
Gesamtreaktion: $\text{Na} (\text{f}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{NaCl} (\text{f})$	Bildungsenthalpie (ΔH_f^0 (NaCl))	-402

⁸⁴ Synonym: Sublimierungsenthalpie ΔH_{sub}

Gitterenergien spielen eine große Rolle bei der Chemie ionischer Verbindungen; oft lassen sich Reaktivitäten alleine durch Gitterenergien erklären. Beispiel 1: Thermischer Zerfall von Carbonaten MCO_3 :



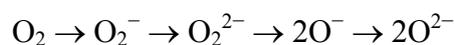
Warum zerfällt Magnesiumcarbonat leichter (in einem geschlossenen Gefäß wird ein bestimmter CO_2 -Druck bei niedrigerer Temperatur erreicht) als Calciumcarbonat? Die Gitterenergie von MgO ist größer als die von CaO (Mg^{2+} ist kleiner als Ca^{2+}).⁸⁵

Beispiel 2: Thermischer Zerfall von Peroxiden MO_2 ($M = Ba, Ca$):



Bariumperoxid ist stabiler als Calciumperoxid; Ba^{2+} ist größer als Ca^{2+} , der Gewinn an Gitterenergie beim Zerfall ist kleiner.

Beispiel 3: Verbrennung der Alkalimetalle in Sauerstoff. Lithium bildet das "normale" Oxid Li_2O ; Natrium bildet das Peroxid Na_2O_2 (enthält das Ion O_2^{2-}); alle anderen bilden Superoxide MO_2 (enthalten das Ion O_2^-)⁸⁶. Zerlegen wir die Reduktion des O_2 -Moleküls wie folgt:



so können wir sehen, dass die letzten drei Prozesse alle Energie kosten (warum?). Die Gesamtenergie kann nur beim kleinen Lithium als Gitterenergie des Oxids kompensiert werden; bei allen anderen Metallen bleibt der Prozess auf früheren Stufen stehen.

Ein weiteres wichtiges Prinzip (vgl. Beispiel 2 oben) besagt:

Große Kationen stabilisieren große Anionen

(und umgekehrt). Salze des Tribromidions Br_3^- zerfallen zu Bromid und Brom:



Kat^+Br^- hat eine höhere Gitterenergie als $Kat^+Br_3^-$. Es gilt aber: $U \propto \frac{1}{r_{Kat} + r_{An}}$; somit ist der

Unterschied $U(Kat^+Br^-) - U(Kat^+Br_3^-)$ am kleinsten bei großem r_{Kat} . Somit ist der Zerfall von

⁸⁵ $U(MgO) > U(CaO)$. Natürlich gilt auch $U(MgCO_3) > U(CaCO_3)$. Genauer argumentiert ist ausschlaggebend: $[U(MgO) - U(MgCO_3)] > [U(CaO) - U(CaCO_3)]$ (Differenzen in eckigen Klammern *positiv*).

⁸⁶ MO-Diagramme für diese Ionen: s. Abschn. 14.3.

Kat⁺Br₃⁻ weniger günstig bei großem Kation.⁸⁷ Typische stabilisierende Gegenionen sind (Ph₃P)₂N⁺, Ph₄As⁺, BPh₄⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻.

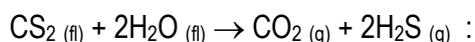
Kurze Zusammenfassung wichtiger Prinzipien: (i) Bei ionischen Verbindungen sind die Gitterenergien oft die größten und wichtigsten Komponenten der Reaktionsenthalpien. (ii) Die Kombination "kleines Kation mit kleinem Anion" führt wegen der hohen Gitterenergie zu stabilen Salzen. (iii) Die Kombination "großes Kation mit großem Anion" ist ebenfalls stabil, weil wenig Gitterenergie da ist, die beim Zerfall verlorengehen könnte.

5.5 Satz von Heß und verwandte Thermodynamik – Rechenbeispiele

Prinzip: Man bildet die gewünschte Reaktion aus Kombinationen der angegebenen Reaktionen. Die ΔH -Werte verhalten sich proportional zu den Stöchiometrien.

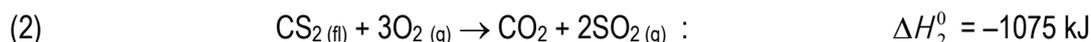
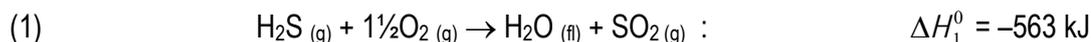
Klausurtyp: Man kann mit etwas Glück rein willkürlich auf die richtige Antwort kommen. Lose Zahlenreihen ohne jede Erklärung, die zufällig mit der richtigen Antwort enden, bekommen keine Punkte! *Der Rechenweg muss 100% deutlich sein.*

Beispiel 1: Berechnen Sie ΔH^0 für die Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff

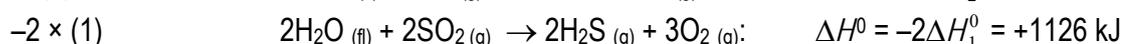
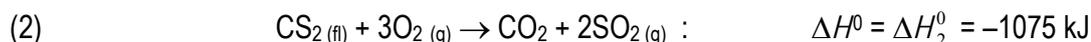


aus folgenden Verbrennungsenthalpien: H₂S -563, CS₂ -1075 kJ/mol.

Gegeben sind:

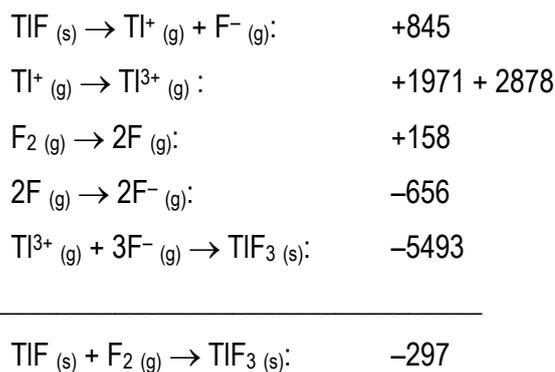


Wir kombinieren



Beispiel 2: Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für die Reaktion $\text{TlF}(\text{fl}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TlF}_3(\text{fl})$ aus folgenden Werten (alle in kJ/mol): Gitterenergien von TlF bzw. TlF₃ 845 bzw. 5493; Dissoziationsenergie von F₂ 158; Elektronenaffinität von Fluor 328; 2., 3. Ionisierungspotentiale von Thallium 1971 bzw. 2878.

⁸⁷ (i) Die Behauptung "Großes Kation mit großem Anion führt zu hoher Gitterenergie" ist völliger Unsinn! (ii) Vorsicht: was bedeutet der "Radius" eines linearen Ions wie Br₃⁻?!



5.6 Dimensionsanalyse

Physikalische und chemische Einheiten können als Kombinationen einiger Ur-Einheiten oder *Dimensionen* angesehen werden. Zu diesen gehören die Masse M , die Länge L , die Zeit T , die Stoffmenge A , die Temperatur Θ und die elektrische Ladung Q .⁸⁸ Diese beziehen sich auf Grundeinheiten (kg, m, s, mol, K, coulomb). Mit Hilfe der *Dimensionsanalyse* können Gleichungen und Konzepte auf ihre Logik und mathematische Kompatibilität hin getestet werden. *Die Methode kann aber nicht kontrollieren, wie bei einer Gleichung die dimensionslosen Konstanten sein sollten!*

Als Beispiel: in Abschn. 5.2 wurde behauptet, Arbeit sei das Produkt aus Druck und Volumen. Wie sind die Dimensionen von Druck? Geschwindigkeit hat Dimensionen LT^{-1} , Beschleunigung LT^{-2} , Kraft (Beschleunigung einer Masse) MLT^{-2} , Energie (äquivalent zu Arbeit = Kraft \times Weg) hat ML^2T^{-2} . Druck (Kraft pro Fläche) hat also $MLT^{-2} \times L^{-2} = ML^{-1}T^{-2}$. Druck \times Volumen hat $ML^{-1}T^{-2} \times L^3 = ML^2T^{-2}$, identisch mit den Dimensionen der Energie. Die o.g. Behauptung ist damit von den Dimensionen her plausibel.

Im Abschn. 2.1.3 wurde behauptet, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (L^{-1}), die Frequenz ν (T^{-1}) und die Lichtgeschwindigkeit c (LT^{-1}) sind nach der Gleichung $\tilde{\nu} = \nu/c$ miteinander verwandt. Nach den Dimensionen ist das konsistent. Wenn man die Gleichung falsch in Erinnerung hat (etwa $\tilde{\nu} = c/\nu$ oder $\tilde{\nu} = \nu c$), dann stimmen die Dimensionen nicht.

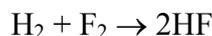
Aufgabe: wie sind die Dimensionen von (i) einer elektrischen Spannung (ii) dem Benzinverbrauch (iii) einer Regenmenge?

⁸⁸ (i) Nicht mit Q = Wärme verwechseln – zweideutiges Symbol! (ii) Alternativ zu Q : elektrische Stromstärke E , mit Grundeinheit Ampere (Dimensionen $Q = ET$).

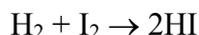
6. Chemische Reaktionen. II. Chemisches Gleichgewicht

6.1 Allgemeines, Definitionen

Wenn man eine einfache Gleichung schreibt, z. B. für die Gasreaktion



so erwartet man implizit, dass bei gleichen Startmengen x Mol H_2 und x Mol F_2 zu $2x$ Mol HF reagieren, wobei kein Wasserstoff und Fluor übrigbleiben; in der Tat läuft diese Reaktion vollständig ab. Man beobachtet jedoch, dass nicht alle Reaktionen vollständig ablaufen; bei manchen kommt es zu einem Stillstand, bevor die Edukte völlig verbraucht sind. Beispiel 1: 1 L Gasgemisch H_2/I_2 bei 390°C , mit Reaktion



Experiment 1: man setze je 0.01 mol H_2 und I_2 ein und verfolge die Reaktion (I_2 -Farbe!), bis keine Änderung mehr zu beobachten ist. Am Ende hat man 0.0021 mol H_2 sowie I_2 , 0.0159 Mol HI. Experiment 2: man setze unter gleichen Bedingungen 0.02 mol HI ein, das zum Teil in die Elemente zerfällt; der Endzustand ist der gleiche wie bei Experiment 1. Man erreicht also in beiden Fällen einen Zustand, wo keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Gemischs stattfindet. Dieser Zustand heißt *Gleichgewicht*, die Konzentrationen sind *Gleichgewichtskonzentrationen*. Änderungen sind nur durch äußere Einflüsse zu erreichen (z. B. Änderung der Temperatur, des Drucks, der Stoffmengen).

Beispiel 2: Man erhitze festes CaCO_3 in einem verschlossenen Gefäß (Gasraum 1 L, 800°C), Reaktion



Bei Einsatz 2 kg CaCO_3 erreicht man den Endzustand mit 1.726 kg CaCO_3 (wieviel CaO , CO_2 ?).

Für solche Reaktionsgleichungen verwendet man einen besonderen Reaktionspfeil \rightleftharpoons . Die Reaktionen gelten als *reversibel* (umkehrbar).

Welche Bedingungen muss ein System erfüllen, um als Gleichgewicht zu gelten? (i) Es muss ein abgeschlossenes System sein. (ii) Die makroskopische Eigenschaften (z. B. Konzentration) dürfen sich nicht verändern [oder, etwas formaler: keine Zustandsgröße ändert sich!]. (iii) Bei einer Störung des Systems durch äußere Einflüsse kehrt das System nach Aufhebung der Störung auf den ursprünglichen Zustand zurück (z. B. Erwärmung um 10° , dann zurück auf die ursprüngliche Temperatur). Das Gasgemisch H_2/O_2 ist somit kein Gleichgewichtssystem; nach einer kleinen Störung mit einer Flamme ist das System nicht

wiederherzustellen. Das Gemisch ist nur deswegen stabil, weil sie *Aktivierungsenergie* benötigt, um zu reagieren. Solche Systeme heißen *metastabil* oder *kinetisch gehemmt* und können gefährlich sein. Die Reaktion im System H_2/F_2 läuft hingegen bei Zimmertemperatur spontan ab; warum der Unterschied? (auf diese wichtige Problematik kommen wir im Abschn. 6.4 sowie Kap. 7 zurück).

Eigentlich ist jedes Reaktionssystem, das nicht kinetisch gehemmt ist, formal ein Gleichgewicht. Jedoch liegt bei vielen Reaktionen das Gleichgewicht für alle praktischen Zwecke völlig auf der einen oder der anderen Seite (beim System $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ auf der Seite des Produkts).

Gleichgewichtssysteme können als Konkurrenz zwischen Hin- und Rückreaktion angesehen werden, sind also dynamische Systeme. Auf atomarer Ebene ist nicht alles tot, die Hin- und Rückreaktionen laufen immer noch ab, jedoch mit gleicher Geschwindigkeit.

6.2 Entropie

Als Prinzip gilt "*Systeme tendieren zu niedrigerer Energie*", z. B. reagiert Wasserstoff mit Chlor, weil das Produkt Chlorwasserstoff eine niedrigere Energie (Enthalpie) als die Edukte hat. Das kann jedoch nicht die ganze Wahrheit sein, denn Eis hat weniger Energie als Wasser, das aber bei Temperaturen $> 0\text{ °C}$ nicht spontan gefriert. Das zweite allgemeine Prinzip lautet "*Systeme tendieren in Richtung zunehmender Unordnung*" (Gase vermischen sich, entmischen sich jedoch nicht – das ist unabhängig von der Enthalpie, denn beim Mischen idealer Gase gilt $\Delta H = 0$). Die Unordnung wird in der Physik als *Entropie* (auch eine Zustandsgröße; Symbol S , unter Standardbedingungen S^0 , Tab. 6.1) bezeichnet. Die Einheiten der Entropie sind $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$; übliche Größenordnungen für S -Werte liegen im Bereich unter 1 kJ/K/mol (vgl. $\Delta H!$). Es gibt oft eine Konkurrenz zwischen Enthalpie und Entropie.

Im Gegensatz zu Absolutenthalpien sind Absolutentropien doch messbar (über eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme). Harte, starre, kristalline Feststoffe haben niedrige, Gase hingegen hohe Entropie.⁸⁹

⁸⁹ Das Wort *Gas* leitet sich von *Chaos* ab.

Tab. 6.1. Beispiele für S^0 -Werte ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$):

<i>Feststoffe:</i>		<i>Flüssigkeiten:</i>	
Diamant	2.4	Wasserstoffperoxid	109
Graphit	5.7	Ethanol	159
SiO ₂	42	Quecksilber	76
NaCl	72	<i>Gase:</i>	
Gold	48	CO ₂	214
		NO ₂	240
		Cl ₂	223

Man muss die Entropieänderungen im *System* und in der *Umgebung* berücksichtigen. Wenn Wasser (das System) gefriert, so wird die freigesetzte Schmelzenthalpie (Phasenumwandlung, Abschn. 6.7) von der Umgebung als Wärme aufgenommen. Die Entropie des Systems nimmt ab, die der Umgebung nimmt zu (Molekülbewegung). Es gilt: $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Umg}}$. Der *zweite Hauptsatz* der Thermodynamik lautet:

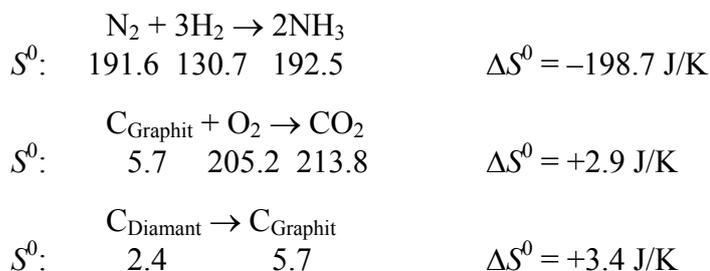
Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie; $\Delta S > 0$.

Hiermit ist ΔS_{ges} gemeint!

Tab. 6.2. ΔS -Werte für das Gefrieren von Wasser:

T/°C	ΔS_{Sys}	ΔS_{Umg}	ΔS_{ges}
+1	-22.13	+22.05	-0.08
0	-21.99	+21.99	0 ⁹⁰
-1	-21.85	+21.93	+0.08

Da S eine Zustandsgröße ist, kann man (wie bei der Enthalpie) Entropieänderungen (*Reaktionsentropien*) ΔS berechnen:



ΔS -Werte sind im Allgemeinen klein, wenn sich die Zahl der Gasmole nicht verändert.

⁹⁰ $\Delta S_{\text{ges}} = 0$ ist die Bedingung für ein Gleichgewicht! (plausibel, wird aber hier nicht bewiesen).

Man kann die Einheiten der Entropie (J/K, Energie/Temperatur) qualitativ dadurch erklären, dass eine bestimmte Wärmemenge eine relativ größere Zunahme der Unordnung bei tiefer Temperatur bringt (wo zunächst eine relativ größere Ordnung herrscht, da sich die Moleküle weniger bewegen).⁹¹

Der *dritte Hauptsatz* der Thermodynamik lautet:

Die Entropie eines ideal geordneten Kristalls bei 0 K ist Null.

Das definiert den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Kristalle können allerdings auch bei 0 K eine Restunordnung aufweisen (z. B. Willkürrichtungen von CO-Molekülen im Kristall, Abb. 6.1).

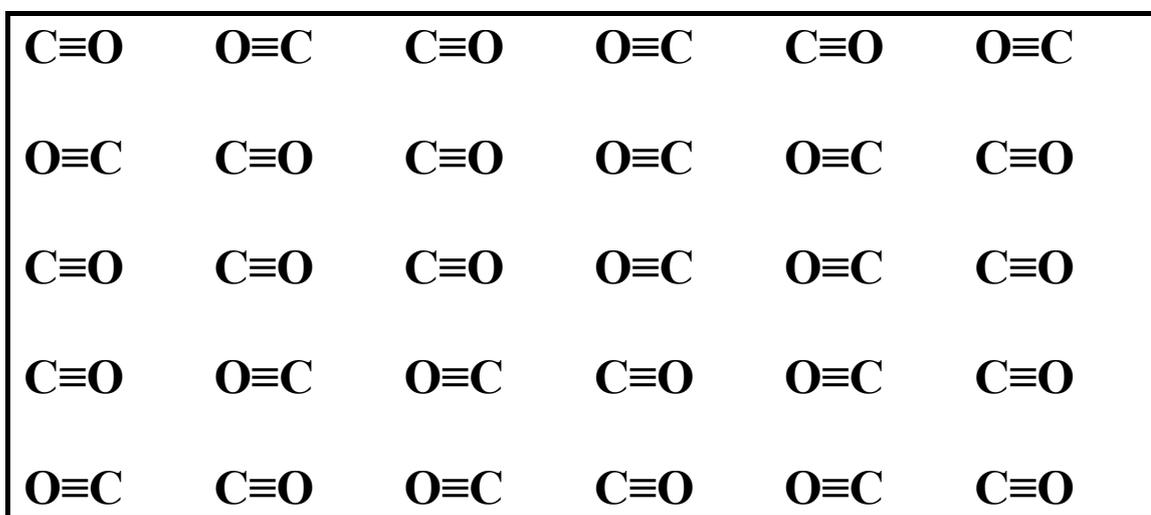


Abb. 6.1: Nullpunktsentropie bei festem Kohlenmonoxid (schematisch).

⁹¹ Die Einheiten erklären sich am besten durch eine formale Analyse der sog. *Carnot'schen* Wärmemaschine.

6.3 Freie Enthalpie ⁹²

Diese thermodynamische Größe wurde erfunden, um die z. T. konkurrierenden Einflüsse der Enthalpie und der Entropie zu berücksichtigen.

Wir definieren die *freie Enthalpie* G :

$$G = H - TS \quad (G \text{ ist eine Zustandsfunktion})$$

Bei konst. T :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad ^{93}$$

Speziell gilt $\Delta G_{\text{Sys}} = \Delta H_{\text{Sys}} - T\Delta S_{\text{Sys}} \quad (1)$

Ist ΔH_{Sys} negativ, so wird eine Wärme $-\Delta H_{\text{Sys}}$ (positiv) an die Umgebung abgegeben:

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -\Delta H_{\text{Sys}}/T \quad (2)$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Umg}} = \{(\Delta H_{\text{Sys}}/T) - (\Delta G_{\text{Sys}}/T)\} + \{-\Delta H_{\text{Sys}}/T\} \quad (\text{aus (1) \& (2)})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ges}} = -\Delta G_{\text{Sys}}/T$$

Aber $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ bei spontanen Prozessen (2. Hauptsatz)

$$\Rightarrow \Delta G < 0 \text{ bei spontanen Prozessen}$$

Ab jetzt können wir auf das "Sys" verzichten und die Umgebung vergessen. Prozesse mit $\Delta G < 0$ heißen *exergonisch*. Bei $\Delta G > 0$ (*endergonisch*) kann der Prozess nicht spontan ablaufen; $\Delta G = 0$ entspricht einem Gleichgewicht.

Absolutwerte von G sind (wie bei der Enthalpie H) nicht messbar. Analoge Definitionen des Nullpunkts (Elemente in ihren stabilsten Formen) und gleiche Standardbedingungen gelten. Freie Standardbildungsenthalpien ΔG_f^0 sind ebenfalls analog. Einfache Berechnungen erfolgen auf gleiche Weise:



⁹² engl.: *free energy*. Das Symbol G kommt vom "Erfinder" J. W. Gibbs.

⁹³ Unter Standardbedingungen: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Warum "freie Energie"?⁹⁴

$$\Delta U = A + Q \quad \Delta S = Q/T \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Setzen wir A' als die Nutzarbeit (außer PV -Arbeit, vom System geleistet) so ist

$$A = -A' - P\Delta V$$

Setzen wir alle Gleichungen zusammen, so ergibt sich

$$A' = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta G$$

$-\Delta G$ ist also die maximale Nutzarbeit (negatives ΔG entspricht positiver Nutzarbeit)

Bei der Bilanz $\Delta H/\Delta S$ lassen sich nach unterschiedlichen Vorzeichenkombinationen vier Fälle diskutieren:

(i) ΔH negativ, ΔS positiv. ΔG muss negativ sein, die Reaktion ist spontan (s. aber Abschn. 6.4!).

Beispiel (**Expt.**): $\text{K} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$

$$\Delta H = -196 \text{ kJ}, \Delta S = +0.024 \text{ kJ/K}, \Delta G = -203 \text{ kJ}.$$

(ii) ΔH positiv, ΔS negativ. ΔG muss positiv sein, die Reaktion kann nicht spontan ablaufen.

(iii) ΔH negativ, ΔS negativ und (iv) ΔH positiv, ΔS positiv: die Reaktion ist nur bei negativer ΔG -Bilanz spontan.

Beispiel für (iii) (**Expt.**): $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

$$\Delta H = -3008 \text{ kJ}, \Delta S = -0.96 \text{ kJ/K}, \Delta G = -2722 \text{ kJ}.$$

Beispiel für (iv) (**Expt.**): $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(f)} + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(f)} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(f)} + 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H = +64 \text{ kJ}, \Delta S = +0.37 \text{ kJ/K}, \Delta G = -46 \text{ kJ}.$$

(Warum ist ΔS bei (iii) so ungünstig und bei (iv) so günstig?).

Im Allgemeinen (obige Beispiele i–iii) ist $T\Delta S$ nur eine kleine "Korrektur" des viel größeren ΔH -Werts und kann oft vernachlässigt werden. Beispiele des Typs (iv) (endotherm, laufen trotzdem spontan ab) sind selten.

⁹⁴ vgl. englisches Sprichwort: "There's no such thing as a free lunch"

Positive ΔG -Werte können überwunden werden:

(i) soweit ΔS positiv, durch Temperaturerhöhung. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$, $\Delta G^0 = +174 \text{ kJ}$, $\Delta S^0 +25 \text{ J/K}$; bei welcher Temperatur wird ΔG negativ?

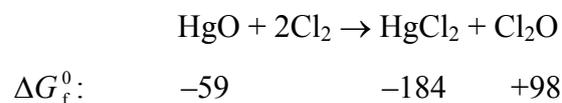
(ii) durch Zufuhr von Lichtenergie: $\text{AgBr}_{(f)} \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Br}_2$, $\Delta G^0 = +97 \text{ kJ}$.

(iii) durch Zufuhr von elektrischer Energie (Abschn. 12.1): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $\Delta G^0 = +237 \text{ kJ}$ (**Expt.**).

6.4 Kinetische Hemmung

Reaktionen mit $\Delta G < 0$ können spontan ablaufen, *müssen aber nicht*. Das kennen wir aus der Erfahrung: Reaktionen wie die Verbrennung von Kohle oder die Knallgasreaktion laufen erst dann ab, wenn man sie initiiert (z. B. mit Flamme/Funken). Solche Systeme heißen *kinetisch gehemmt* oder *metastabil*. Dieses Phänomen wird im Kapitel "Kinetik" ausführlicher diskutiert.

Auch Verbindungen mit positivem ΔG_f^0 lassen sich darstellen, solange (i) der Zerfall in die Elemente kinetisch gehemmt ist und (ii) die Darstellung mit einem günstigen Prozess gekoppelt ist, z. B. Cl_2O , $\Delta G_f^0 = +98 \text{ kJ/mol}$:



Solche metastabilen Verbindungen sind oft gefährlich (warum?!), z. B. Ozon ($\Delta G_f^0 = +163 \text{ kJ/mol}$), C_2H_2 ($\Delta G_f^0 = +209 \text{ kJ/mol}$), S_4N_4 ($\Delta H_f^0 = +460 \text{ kJ/mol}$), NI_3 ($\Delta H_f^0 = +146 \text{ kJ/mol}$).

Expt.: Zerfall von Stickstofftriiodid:



6.5 Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz wurde zunächst experimentell festgestellt, dann theoretisch bestätigt. Es gilt für *alle* chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse wie z. B. Verdampfen.

Für eine beliebige Reaktion $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$

gibt es eine Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$

Dabei werden Standardkonzentrationsangaben benötigt:

Gelöste Stoffe : mol/L

Gase : Partialdruck in atm oder bar (mol/L auch prinzipiell möglich, s. Punkt (v) unten)

Feststoffe : 1 (!), unveränderlich

Lösungsmittel : 1 (!), unveränderlich

Flüssigkeitsgemische : Molbruch

Dazu ist zu merken:

(i) Jedes Reaktionssystem hat das Bestreben, seine Konzentrationen so zu ändern, dass ein Gleichgewicht entsprechend der Konstante K eingestellt wird.

(ii) Jedes Reaktionssystem kann formal als Gleichgewicht betrachtet werden.

(iii) K ist für eine gegebene Reaktion charakteristisch.

(iv) K variiert mit der Temperatur (s. u.).

(v) K hängt mit ΔG zusammen: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ (hier nicht bewiesen)⁹⁵

(vi) Der K -Wert ergibt die Reaktionsrichtung:

$K \gg 1$, Reaktion läuft so gut wie vollständig ab



$K \ll 1$, Reaktion läuft praktisch nicht ab



$K \approx 1$, alle Reaktionsteilnehmer nachweisbar, klassische reversible Reaktion



⁹⁵ Bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, könnte man prinzipiell die Gaskonzentrationen in mol/L oder die Gasdrucke in atm (oder bar, oder pascal) angeben. Das führt zu K -Werten, die unterschiedliche Einheiten und Zahlenwerte haben. Da ΔG^0 nur einen Wert haben kann, erhebt sich die Frage, welcher K -Wert der "richtige" ist. Das ist eine schwierige Frage, auf die hier nicht näher eingegangen wird!

(vii) K ist unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit (Kap. 7). Ein Katalysator ändert die Geschwindigkeit, jedoch nicht die Gleichgewichtslage.

(viii) Streng genommen sollte man für einen Stoff "i" nicht die Konzentration $[i]$, sondern die effektive Konzentration oder *Aktivität* a_i verwenden. Die Aktivität ist das Produkt aus Konzentration und *Aktivitätskoeffizient* f_i : $a_i = f_i [i]$. In der Regel gilt $f_i < 1$ (z. B. bei nicht-idealen Gasen) oder $f_i \ll 1$ (bei konzentrierten ionischen Lösungen).

Bei dünnen Lösungen kann man jedoch $f_i \approx 1$, $a_i \approx [i]$ annehmen.

Aufgabe: (vgl. Kap. 21). Bei der Bildung von Chlorwasser löst sich das Chlor zu (insgesamt) 0.09 mol/l. Pro Liter reagieren dann 0.03 mol weiter zu den Produkten. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der entsprechenden Reaktion. **Lösung:** Die Reaktion ist $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$. $K = \frac{[\text{HCl}][\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2]} = 0.03 \times 0.03 / 0.06 = 0.015 \text{ mol L}^{-1}$.

6.6 Verschiebung von Gleichgewichten

6.6.1 Allgemeines

Die Gleichgewichtslage wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Eingriffe, die diese Faktoren ändern, führen zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustands (zur *Verschiebung* des Gleichgewichts). Mögliche Eingriffe sind:

- (i) Stoffaustausch, Konzentrationsänderungen (K unverändert)
- (ii) Druck- oder Volumenänderung (K unverändert)
- (iii) Temperaturänderung (K ändert sich!)

Eine qualitative Aussage über die Folgen eines solchen Eingriffs erhält man nach dem *Prinzip von le Chatelier* (Prinzip des kleinsten Zwangs):

Übt man auf ein System **im Gleichgewicht** einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht; ein neues Gleichgewicht wird eingestellt, bei dem der Zwang vermindert ist.

6.6.2 Stoffaustausch

z. B. Entfernung eines Produkts, Zufuhr zusätzlicher Eduktmengen. Dabei verändert man die Konzentration(en), das System befindet sich vorübergehend nicht mehr im Gleichgewicht. Die Konzentrationen ändern sich nach dem Eingriff, um neue Konzentrationen entsprechend der Gleichgewichtskonstante herzustellen.

Beispiel 1: $\text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g})$: $K = [\text{SO}_3]/[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}$. Erhöht man die O_2 -Konzentration, so steigt auch $[\text{SO}_3]$, um der erhöhten $[\text{O}_2]$ entgegenzuwirken. Die praktische Folge ist, dass eine höhere Gleichgewichtskonzentration des Produkts SO_3 durch einen O_2 -Überschuss zu erzielen ist.

Beispiel 2: $\text{CaCO}_3 (\text{f}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{f}) + \text{CO}_2 (\text{g})$: $K = [\text{CO}_2]$. Durch Entfernung des Produkts CO_2 (z. B. Reaktionsführung an offener Luft) ist eine 100%-Ausbeute zu erreichen.

6.6.3 Druckänderung

Druckänderung hat eine große Auswirkung, wenn unterschiedliche Zahlen an Gasmolen bei Edukten und Produkten vertreten sind.

Beispiel 1: $3\text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{g})$.

Bei einer Druckerhöhung wird ein neues Gleichgewicht mit weniger Gasmolen eingestellt; das Gleichgewicht verschiebt sich von links nach rechts (d. h. man bekommt mehr Produkt). Folge: Bei der Ammoniaksynthese arbeitet man bei hohem Druck (einige hundert atm; limitierender Faktor ist die mechanische Stärke des Kessels).

Beispiel 2: $\text{C} (\text{f}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{g})$.

Eine Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der Edukte.

6.6.4 Temperaturänderung

Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion in Richtung der Edukte und das Gleichgewicht einer endothermen Reaktion in Richtung der Produkte (um die zusätzliche Wärme zu verbrauchen).

Beispiel 1: $3\text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{g}); \Delta H = -92 \text{ kJ (exotherm)}$.

Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht von rechts nach links (d. h. man bekommt weniger Ammoniak). Bei tiefer Temperatur ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig; als Kompromiss arbeitet man bei 400-500 °C mit einem Katalysator (Abschn. 7.7).⁹⁶

Beispiel 2: $\text{C} (\text{f}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{g}); \Delta H = +173 \text{ kJ (endotherm)}$.

Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht in Richtung des Produkts.

⁹⁶ Handelt es sich bei der Ammoniaksynthese wirklich um ein Gleichgewicht?!

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird durch die *van't Hoff-Beziehung* ausgedrückt: $d(\ln K)/dT = \Delta H^0/RT^2$. Ihre praktische Bedeutung ist, dass man aus Messungen der Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen zum ΔH^0 -Wert gelangt.

Ableitung der van't Hoff-Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S = (\Delta G - \Delta H)/T$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{d\Delta G}{dT} - \frac{\Delta G}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{(\Delta G - \Delta H)}{T} - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Unter Standardbedingungen gilt speziell: $\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2}$.

Da aber $\Delta G^0 = -RT \ln K$:

$$\frac{d}{dT} (-R \ln K) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dT} (\ln K) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Die integrierte Form lautet: $\ln \left\{ \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right\} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Aufgabe: Das Ionenprodukt des Wassers (vgl. Abschn. 9.1) beträgt bei 60 °C 9.61×10^{-14} und bei 0 °C $0.11 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie ΔH^0 für die Eigendissoziation des Wassers. [Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

Lösung: Integrierte Form: $\ln (K_{T_2}/K_{T_1}) = -(\Delta H^0/R) [(1/T_2) - (1/T_1)]$

$$\ln(9.61 / 0.11) = -(\Delta H^0/8.314) [(1/333) - (1/273)]$$

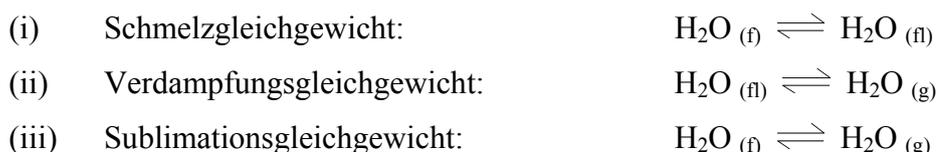
$$4.4701 = -(\Delta H^0/8.314) \times [-0.00066]$$

$$\Delta H^0 = 4.4701 \times 8.314 / 0.00066 = 56310 \text{ J} = 56.3 \text{ kJ}$$

6.7 Phasenumwandlungen

6.7.1 Allgemeines

Bei der uns bekanntesten Verbindung, dem Wasser, kennen wir drei *Phasenumwandlungen* (Änderungen des Aggregatzustands):



wobei das *Sublimieren* (der Übergang fest \rightarrow gasförmig) weniger bekannt ist. Die zu Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren umgekehrten Vorgänge heißen Erstarren/Gefrieren, Kondensieren, Resublimieren.

6.7.2 Schmelzgleichgewicht am Beispiel Wasser

Um 1 mol Eis in Wasser umzuwandeln, benötigen wir die *Schmelzenthalpie* (oder *Schmelzwärme*) ΔH_{fus} ⁹⁷ von 6.0 kJ/mol. Beim *Gefrieren* des Wassers (dem entgegengesetzten Vorgang) muss diese Wärme dem System entzogen werden.

Die Enthalpie eines beliebigen Phasenübergangs heißt auch allgemein *latente Wärme* (= "versteckte Wärme"). Erwärmt man Eis am Schmelzpunkt, so steigt die Temperatur nicht, anscheinend "verschwindet" die zugefügte Wärme.

Die *Schmelztemperatur* T_{fus} ist die Temperatur, bei der der Feststoff und die Flüssigkeit in Gleichgewicht sind. Sie ist druckabhängig;⁹⁸ die Druckabhängigkeit ist geringfügig aber eindeutig. Im Normalfall gilt $\rho_{\text{Flüssigkeit}} < \rho_{\text{Feststoff}}$ ⁹⁹ also nimmt T_{fus} mit Druck zu (le Chatelier). **Wasser bildet eine Ausnahme: $\rho_{\text{Flüssigkeit}} > \rho_{\text{Feststoff}}$** , so dass sich Wasser beim

Gefrieren ausdehnt (Frostschäden an Wasserrohren!). **Expt.:** Sprengkugel.

Der *Schmelzpunkt* ist T_{fus} bei einem Druck von 1 atm (beim Wasser: 0 °C!).

Die *Schmelzentropie* ΔS_{fus} leitet sich wie folgt ab:

$$\Delta G_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} - T_{\text{fus}} \Delta S_{\text{fus}} = 0 \quad (\text{Gleichgewicht!})$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ beim Wasser.}^{100}$$

6.7.3 Verdampfungsgleichgewicht am Beispiel Wasser

Befindet sich flüssiges Wasser in einem verschlossenen Gefäß bei zunächst leerem Gasraum (Vakuum), so werden Moleküle aus der Flüssigkeit in die Gasphase übertreten (*verdampfen*). Im Gefäß übt der Dampf einen Druck aus, den *Dampfdruck*. Beim umgekehrten Vorgang können Moleküle auch aus der Gasphase in die Flüssigkeit zurück (*kondensieren*). Ein dynamisches Gleichgewicht wird erreicht, wenn gleich viele Moleküle in beide Richtungen gehen; dabei herrscht der *Sättigungsdampfdruck*. Bei gegebener Temperatur gibt es nur einen Druck, bei dem das Gas und die Flüssigkeit in Gleichgewicht sind. Ist der Druck niedriger, so verdampft die Flüssigkeit, z. B. bei offenem Gefäß. Der Sättigungsdampfdruck steigt bei zunehmender Temperatur; die mittlere kinetische Energie der Moleküle wird erhöht, es können mehr aus der Flüssigkeit heraus (Verdampfung ist endotherm, vgl. le Chatelier!).

⁹⁷ engl.: *fuse* = schmelzen (üblicher ist *melt*)

⁹⁸ Für viele Stoffe gilt in etwa: eine Druckzunahme von 100 bar bewirkt eine Schmelztemperaturerhöhung von 1 K.

⁹⁹ Standardsymbol ρ (Gr. rho) = Dichte

¹⁰⁰ Der Wert variiert etwas mit Druck; ΔS_{fus}^0 gilt bei 1 atm.

Trägt man den Sättigungsdampfdruck gegen die Temperatur auf, so erhält man die *Dampfdruckkurve*, die eine positive Steigung hat (warum?).

Um 1 mol flüssiges Wasser in Wasserdampf umzuwandeln, benötigen wir die *Verdampfungsenthalpie* $\Delta H_{\text{vap}}^{101}$ (Verdampfungswärme) von 41 kJ/mol. Beim Kondensieren des Wassers (dem entgegengesetzten Vorgang) muss diese Wärme dem System entzogen werden.

Die *Siedetemperatur* T_{vap} ist die Temperatur, bei der die Flüssigkeit und das Gas im Gleichgewicht sind. Sie ist stark druckabhängig. Eine Flüssigkeit siedet, wenn der Sättigungsdampfdruck gleich dem äußeren Druck ist; es bilden sich Dampfblasen im Inneren der Flüssigkeit.

Zusammenhang zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur:

Für das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ gilt: Gleichgewichtskonstante $K = p_{\text{H}_2\text{O}}$. Aber

$$-\Delta G_{\text{vap}} = RT \ln K = RT_{\text{vap}} \ln (p_{\text{H}_2\text{O}}) = -\Delta H_{\text{vap}} + T_{\text{vap}} \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\Rightarrow \ln (p_{\text{H}_2\text{O}}) = (-\Delta H_{\text{vap}}/RT_{\text{vap}}) + (\Delta S_{\text{vap}}/R)$$

Trägt man $\ln (p_{\text{H}_2\text{O}})$ gegen $1/T_{\text{vap}}$ auf, so erhält man ΔH_{vap} (Steigung) sowie ΔS_{vap} (Abschnitt y-Achse).

Der *Siedepunkt* ist T_{vap} bei einem Druck von 1 atm (beim Wasser: 100 °C!). Auf hohen Bergen oder in einer Vakuumglocke siedet Wasser bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Die *Verdampfungsentropie* $\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{vap}} = 110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ beim Wasser. Bei vielen einfachen Verbindungen ist die Verdampfungsentropie bei *ca.* $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in etwa konstant (die *Trouton-Konstante*); warum? Warum ist der Wert für Wasser deutlich höher?

Bei der Sublimation gelten analoge Verhältnisse. Nach dem Satz von Heß gilt: $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$.

Aufgabe: Eine Tasse enthält 450 g Wasser bei Zimmertemperatur (20 °C). Wie lange muss man das Wasser mit einem Tauchsieder, dessen Leistung 1.5 kW beträgt, erhitzen, bis es den Siedepunkt erreicht? Wie lange muss man weiter erhitzen, bis die Hälfte des Wassers verdampft ist? [1 cal = 4.18 J; Verdampfungswärme des Wassers = 40.66 kJ/mol]. Lösung: (1 Watt = 1 J/s; Wärmekapazität des Wassers = 1 cal/g/°C – Definition der Kalorie!). Teil 1: man benötigt $450 \times (100-20) \text{ cal} = 450 \times 80 \times 4.18 \text{ J}$. Benötigte Zeit = $450 \times 80 \times 4.18 / 1500 = 100 \text{ s}$. Teil 2: 225 g Wasser sind $225 / 18 \text{ mol}$, man benötigt also $225 \times 40.66 / 18 \text{ kJ}$. Benötigte Zeit = $225 \times 40.66 / 18 \times 1.5 = 339 \text{ s}$.

¹⁰¹ engl.: *vaporise* = verdampfen

6.7.4 Phasendiagramme (Zustandsdiagramme)

Ein *Phasendiagramm* besteht im einfachsten Fall aus drei Kurven, die die Gleichgewichte zwischen Phasen darstellen; Achsen sind Druck (senkrecht) sowie Temperatur (waagrecht). Abb. 6.2 zeigt das Phasendiagramm des Wassers (nicht maßstabsgerecht!).

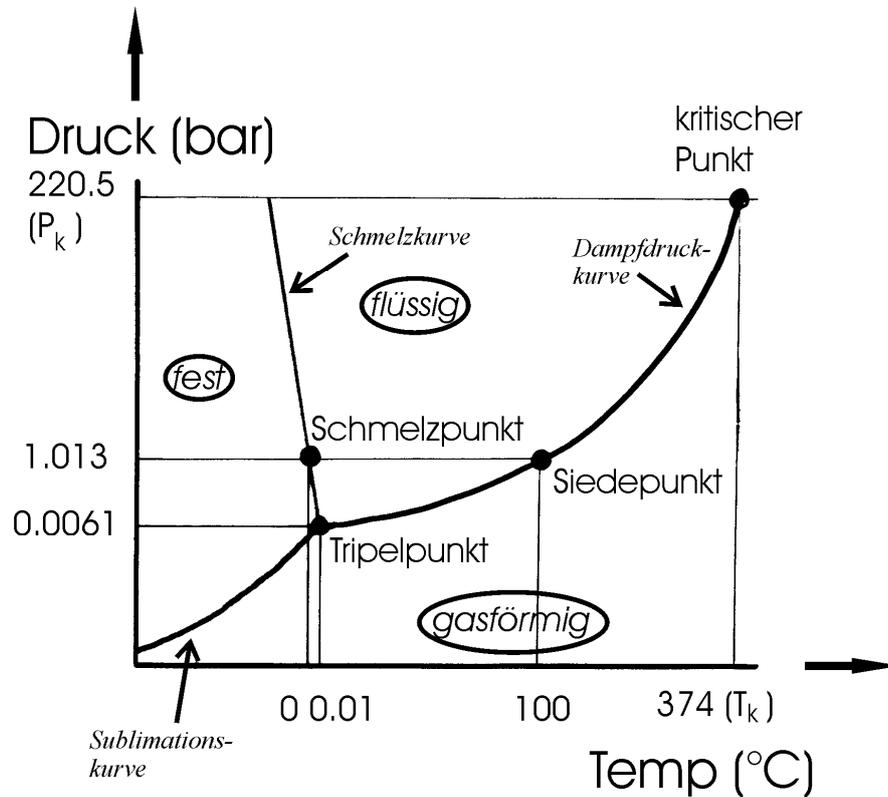


Abb. 6.2: Phasendiagramm des Wassers

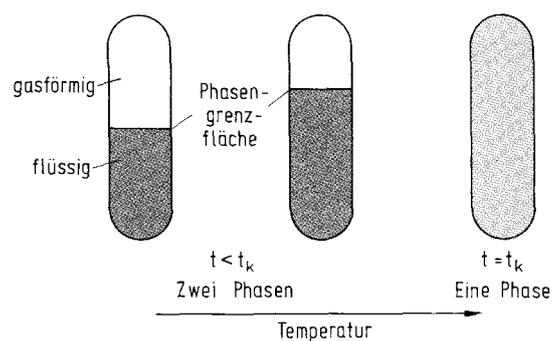


Abb. 6.3: Verhalten eines Systems beim Erwärmen zum kritischen Punkt.

Die *Dampfdruckkurve* kennen wir bereits. Man erkennt den Siedepunkt bei 100 °C. Die Kurve endet rechts oben im *kritischen Punkt*, wo der Dampf die gleiche Dichte wie die Flüssigkeit erreicht und die Substanz den Gefäßraum vollständig und gleichmäßig ausfüllt (Abb. 6.3). Folglich kann eine Substanz oberhalb der *kritischen Temperatur* T_K nicht verflüssigt werden; bei einem solchen *kritischen* (manchmal: überkritischen) *Zustand* ($T \geq T_K$)

kann die Flüssigkeit nicht existieren. Bei den *permanenten Gasen* sind die T_K -Werte niedrig (z. B. O_2 –119, H_2 –240 °C).

Dass auch Eis einen Dampfdruck hat, zeigt sich dadurch, dass Eis und Schnee auch bei Minustemperaturen von den Gehwegen langsam verschwinden (ohne zu schmelzen). Die *Sublimationskurve* (unten links) stellt das Gleichgewicht zwischen Feststoff und Gas dar; sie endet links unten im absoluten Nullpunkt ($T = -273$ °C). Dieser niedrige Temperaturbereich wird allerdings in Abb. 6.2 (und 6.4) nicht dargestellt.

Die *Schmelzkurve* hat eine sehr hohe Steigung (für viele Zwecke ist sie effektiv senkrecht). Beim Wasser weist sie ausnahmsweise eine *negative* Steigung auf (vgl. Abschn. 6.7.2). Verwandte Phänomene: Eis schwimmt auf Wasser, Schlittschuhlaufen, "Draht-durch-Eisblock"-**Expt.**¹⁰²

Die drei Kurven treffen sich im Tripelpunkt, der einzigen Kombination aus Temperatur und Druck, bei der alle drei Phasen in Gleichgewicht sind. Die Temperatur beim Tripelpunkt ist in etwa gleich dem Schmelzpunkt (warum?).

Beim System Kohlendioxid ist das Phasendiagramm (Abb. 6.4) qualitativ ähnlich dem des Wassers; natürlich sind die Zahlenwerte anders. Wichtigste Unterschiede sind: (i) Die Schmelzkurve hat eine positive Steigung (normal); (ii) Die waagerechte Gerade $P = 1$ atm schneidet die Schmelzkurve (und die Dampfdruckkurve) nicht, somit ist es nicht möglich, flüssiges CO_2 bei Standarddruck zu bekommen; festes CO_2 (*Trockeneis*, ein gängiges Kühlmittel) sublimiert bei 1 atm!

¹⁰² Berechnungen zeigen aber, dass der Druck der Kufen zum Schlittschuhlaufen nicht ausreichen sollte. Andere mögliche Faktoren wären: (i) "Vorschmelzen": Eis hat auch bei tiefen Temperaturen eine dünne Wasserschicht an der Oberfläche, oder (ii) Reibungswärme. Es gibt immer noch kontroverse Diskussionen, s. z. B. <http://en.wikipedia.org/wiki/Premelting> (letzter Absatz).

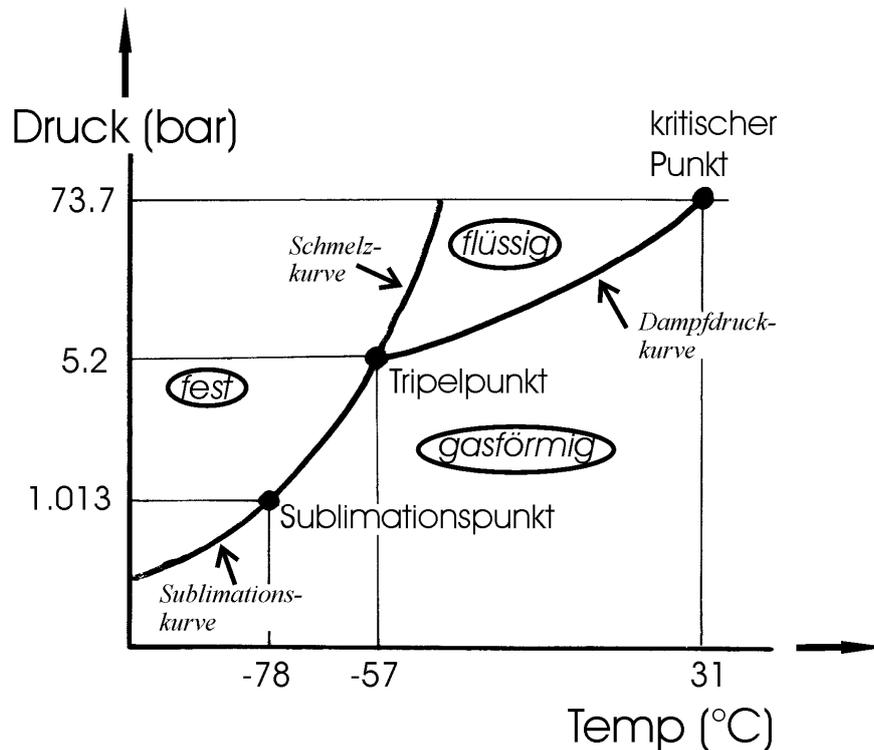
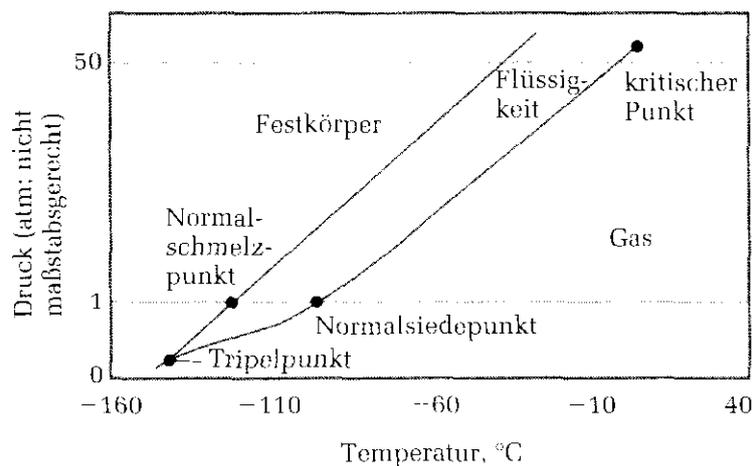


Abb. 6.4: Phasendiagramm des Kohlendioxids

Aufgabe: Der Schmelzpunkt von Xenon ist -112 °C und der Siedepunkt -107 °C . Sein Tripelpunkt liegt bei -121 °C und 0.371 atm , und sein kritischer Punkt liegt bei 17 °C und 57.6 atm . (a) Skizzieren Sie das Phasendiagramm für Xenon. Wie zuverlässig ist die Skizze? (b) Welches ist dichter, flüssiges oder festes Xenon? (c) Wenn gasförmiges Xenon bei einem äußeren Druck von 0.1 atm abgekühlt wird, durchläuft es Kondensation oder Resublimation?



Lösung: (a) Diagramm s. o. Die genaue Form der Kurven ist nicht bekannt – sind sie wirklich linear?? Unten links müsste die Sublimationskurve zum Punkt (0 atm , -273 °C) extrapoliert werden. (b) Die Steigung der Schmelzkurve ist positiv, somit hat der Feststoff die höhere Dichte. (c) 0.1 atm liegt unterhalb des Tripelpunkts, die waagerechte Gerade bei 0.1 atm schneidet also die Sublimationskurve, es kommt zu Resublimation.

7. Chemische Reaktionen. III. Kinetische Aspekte

7.1 Allgemeines, Definitionen

Chemische Reaktionen verlaufen mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten, manche praktisch instantan, manche sehr langsam (über Monate oder Jahre), manche gar nicht, bis sie initiiert werden (z. B. durch Erwärmung). Bei den einfachen Reaktionen des elementaren Wasserstoffs, $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$, stellt man fest, dass die Reaktion mit $X = F$ sofort und sehr heftig verläuft, während bei $X = Cl$ keine Reaktion bei RT stattfindet (wobei allerdings eine explosive Reaktion durch einen Funken oder gar starkes Licht ausgelöst wird; vgl. Knallgasreaktion). Da *alle* diese Reaktionen stark exotherm sind, sind sie Beispiele des allgemeinen Prinzips

Die Kinetik ist unabhängig von der Thermodynamik.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion kann erhöht werden (i) durch erhöhte Konzentration eines Edukts (z. B. schnellere Oxidationen in reinem Sauerstoff als an der Luft); (ii) durch Erwärmen ("10° wärmer heißt zweimal schneller"); (iii) mittels Katalysatoren (Substanzen, die Reaktionen beschleunigen, ohne selbst verbraucht zu werden, s. u.).

Abb. 7.1 zeigt die relativen Konzentrationsänderungen bei einer typischen Gasreaktion, dem Zerfall von Stickstoffpentoxid:



Die momentanen Konzentrationen lassen sich einfach über den Gesamtdruck messen. Logischerweise nimmt $[N_2O_5]$ ab, während $[NO_2]$ und $[O_2]$ zunehmen. Die Reaktion wird immer langsamer und läuft formal nie zu 100% ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert als die differentielle Konzentrationsänderung (die momentane Steigung der jeweiligen Kurve; üblicherweise auf den Edukten basiert), wobei auf Vorzeichen und stöchiometrischen Vorfaktoren geachtet werden muss:

$$\text{Geschwindigkeit} = - \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}.$$

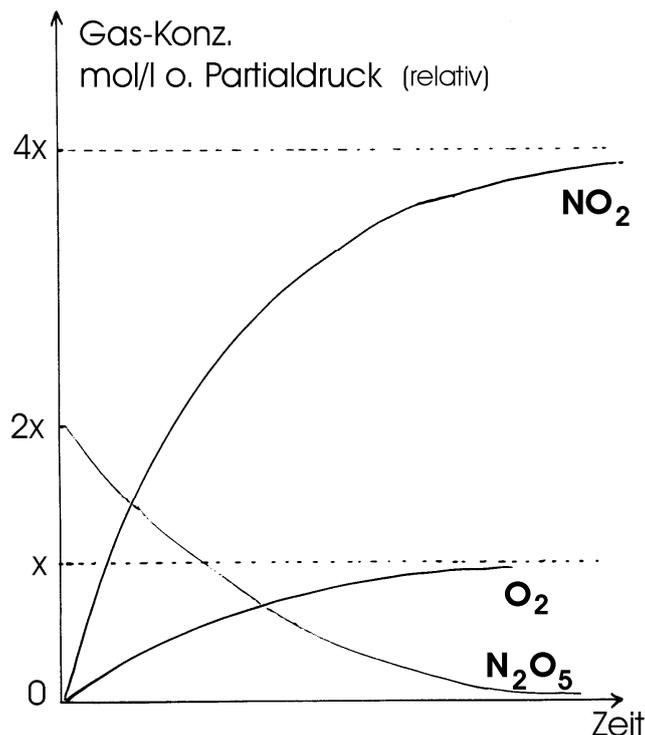
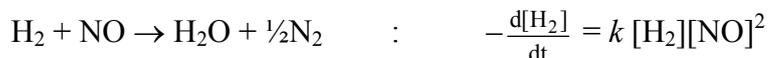
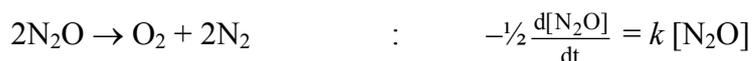


Abb. 7.1: Zeitbezogene Konzentrationsänderungen bei einer typischen Gasreaktion (s. Text).

7.2 Konzentrationsabhängigkeit, Geschwindigkeitsgesetz

Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Geschwindigkeit einer gegebenen Reaktion von den Konzentrationen der Edukte abhängt. Diese Abhängigkeit wird als *Geschwindigkeitsgesetz* (Zeitgesetz) ausgedrückt, z. B. für den N_2O_5 -Zerfall $\frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$.

Weitere Beispiele (alle k -Werte sind prinzipiell je nach Reaktion unterschiedlich):



Folgende Bemerkungen sind allgemein gültig:

- (i) Die Geschwindigkeit hängt von verschiedenen Potenzen der Eduktkonzentrationen ab.
- (ii) Das Geschwindigkeitsgesetz ist abhängig von den Reaktionsbedingungen.
- (iii) k , die *Geschwindigkeitskonstante*, ist für jede Reaktion charakteristisch und variiert mit der Temperatur.
- (iv) Das Geschwindigkeitsgesetz hängt *nicht unbedingt* von den stöchiometrischen Vorfaktoren der Reaktionsgleichung ab (kann aber!).

- (v) Das Geschwindigkeitsgesetz ist nur experimentell zugänglich.
- (vi) Die Summe der Potenzen des Geschwindigkeitsgesetzes ergibt die *Ordnung* der Reaktion; die vier o. a. Beispiele sind also 1., 1., 2., 3. Ordnung.
- (vii) Die *Einheiten* der Geschwindigkeitskonstante sind je nach Ordnung unterschiedlich: 1. Ordnung, s^{-1} ; 2. Ordnung, $L s^{-1} mol^{-1}$; 3. Ordnung, $L^2 s^{-1} mol^{-2}$.

Aufgabe: Schwefelwasserstoff in industriellen Abwassern wird durch Reaktion mit Chlor entfernt: $H_2S_{(aq)} + Cl_{2(aq)} \rightarrow S_{(f)} + 2H^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$. Das Geschwindigkeitsgesetz ist bezüglich beider Edukte erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist $3.5 \times 10^{-2} mol^{-1} L s^{-1}$. Wenn die momentanen Konzentrationen von H_2S bzw. Cl_2 $2 \times 10^{-4} mol L^{-1}$ bzw. $0.05 mol L^{-1}$ sind, wie ist die momentane Bildungsgeschwindigkeit von Cl^- ? **Lösung:** $-d[H_2S]/dt = k[H_2S][Cl_2]$; $d[Cl^-]/dt = -2 d[H_2S]/dt = 2k[H_2S][Cl_2] = 2(3.5 \times 10^{-2})(2 \times 10^{-4})(5 \times 10^{-2}) = 7 \times 10^{-7} mol L^{-1} s^{-1}$.

7.3 Detailliertere Betrachtung einiger Geschwindigkeitsgesetze

7.3.1 Reaktionen erster Ordnung ¹⁰³

Als Beispiel: Verbindung A mit Anfangskonzentration $[A]_0$ zerfällt nach: $A \rightarrow$ Produkte

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Integrieren:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{oder} \quad [A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Trägt man $\ln [A]$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit Steigung $-k$ (Abb. 7.2).

Die Halbwertszeit errechnet sich zu $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

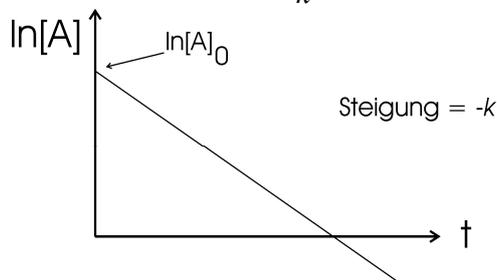


Abb. 7.2: Reaktion 1. Ordnung.

¹⁰³ Gilt auch für den radioaktiven Zerfall.

7.3.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Als Beispiel: Verbindung A mit Anfangskonzentration $[A]_0$ dimerisiert nach: $2A \rightarrow A_2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Integrieren:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Trägt man $1/[A]$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit Steigung k (Abb. 7.3).

Die Halbwertszeit errechnet sich zu $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (abhängig von der Anfangskonz.!)

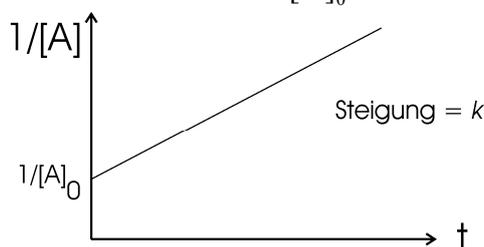


Abb. 7.3: Reaktion 2. Ordnung.

Aufgabe: Die Trimerisierung $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ sei eine Reaktion dritter Ordnung bezogen auf $[C_2H_2]$. Wie ist die Normalform bzw. (bei einer Anfangskonzentration $[C_2H_2]_0$) die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes?

7.4 Temperaturabhängigkeit

7.4.1 Arrhenius-Gleichung

Man beobachtet, dass Reaktionen bei höherer Temperatur schneller laufen. Die erste empirische Gleichung wurde von Arrhenius experimentell entwickelt und trägt seinen Namen:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante, A eine Proportionalitätskonstante, R die Gaskonstante ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und T die Temperatur. Die Energiemenge E_a heißt *Aktivierungsenergie* und beträgt für die meisten Reaktionen größenordnungsmäßig etwa 100 kJ/mol. Es folgt

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Trägt man ($\ln k$) gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade mit Steigung $-E_a/R$ (Abb. 7.4).¹⁰⁴

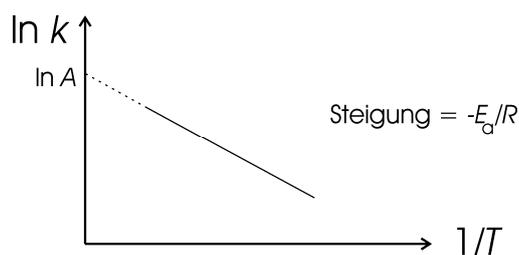


Abb. 7.4: Graphische Darstellung der Arrhenius-Gleichung. Warum ist das linke Ende der Geraden gepunktet?

7.4.2 Deutung der Arrhenius-Gleichung

Bei einer Gasreaktion sind Zusammenstöße zwischen Molekülen notwendig, damit diese miteinander reagieren. Das kann aber nicht die einzige Bedingung sein. Die Knallgasreaktion läuft bei Raumtemperatur nicht, obwohl die Moleküle doch miteinander kollidieren (und die Reaktion exotherm ist). Bei der gut untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoff und Iod hat man festgestellt, bei 633 K und Konzentrationen von 0.01 mol L^{-1} gibt es etwa 10^{32} Stöße $\text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was eine Geschwindigkeit von $10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bedeutete, wenn jeder Stoß zur Reaktion führte; die beobachtete Geschwindigkeit ist jedoch nur 10^{-6} , d. h. nur etwa einer aus 10^{14} Stößen führt zu einer Reaktion.

Das naive Bild eines Reaktionsverlaufs (Abb. 7.5, oben; vgl. Abschn. 5.2) sieht kein Hindernis zur Reaktion. Das ist zu einfach.

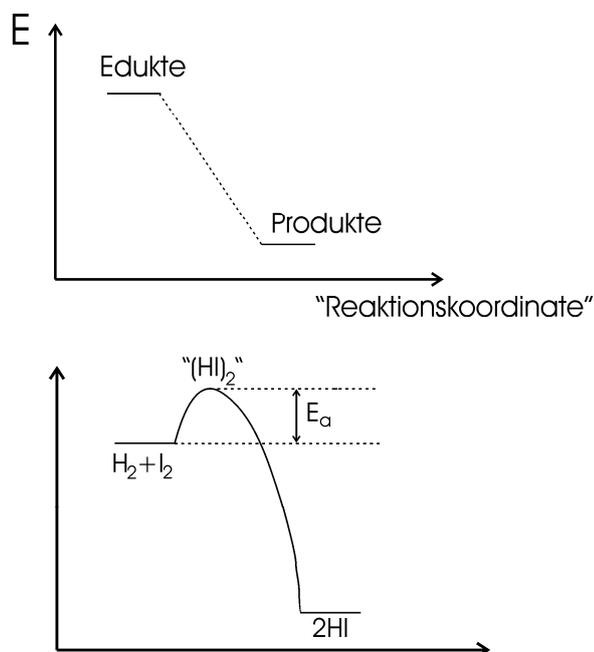


Abb. 7.5: Verlauf einer exothermen Reaktion. Oben: naives Bild; unten, unter Berücksichtigung eines *aktiven Komplexes*

¹⁰⁴ Wie sieht die Gleichung aus, wenn man dekadische Logarithmen verwendet?

Man stellt sich vor, durch Kollision zweier Moleküle bilde sich ein *aktiver Komplex* (*aktiver Zwischenzustand*), den man als "(HI)₂" formuliert, dessen Natur aber im Detail unbekannt ist, mit einer Energie E . Ist $E < E_a$, so reicht die Energie nicht aus, um die Bindungen umzubilden, es kommt zu keiner Reaktion, der Komplex zerfällt wieder zu $H_2 + I_2$. Erst wenn $E > E_a$ ist, kann es zu einer Reaktion kommen.

Alle Reaktionen müssen "über den Berg" (Abb. 7.5, unten); eine niedrige Aktivierungsenergie bedeutet eine schnelle, eine hohe Aktivierungsenergie eine langsame bzw. keine Reaktion.

Die Energieverteilung von Gasmolekülen (Abb. 7.6) ergibt sich nach der *Boltzmann-Verteilung* der klassischen Physik; haben von N Molekülen N_E eine Energie größer E_a , so gilt

$$N_E/N = \exp(-E_a/RT)$$

Ist k_0 die theoretische Geschwindigkeitskonstante, wenn jeder Stoß zur Reaktion führt, so gilt

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

Das ist nichts Anderes als die Arrhenius-Gleichung, so dass k_0 equivalent zu A ist.¹⁰⁵ Allerdings sind die meisten Reaktionen immer noch viel langsamer, als gemäß dieser Gleichung erwartet würde. Die übliche Erklärung ist, dass nicht nur die Energie, sondern auch die Orientierung einer Molekülkollision stimmen muss, damit es zur Reaktion kommt.

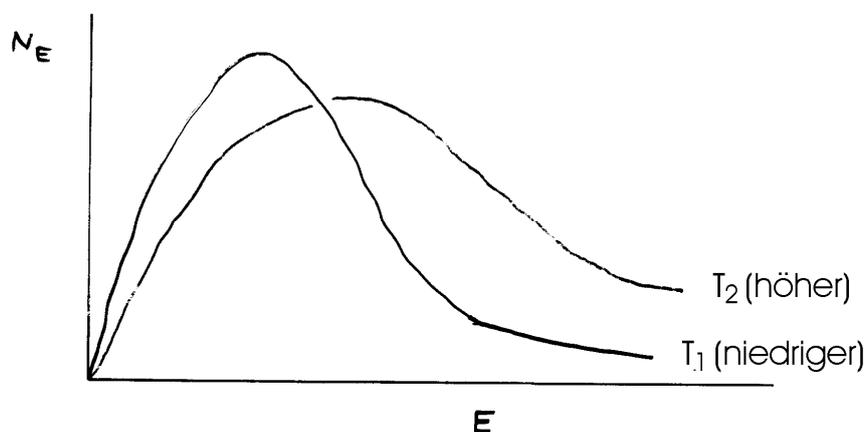


Abb. 7.6: Energieverteilung von Gasmolekülen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Eine Temperaturerhöhung hat eine verhältnismäßig große Wirkung auf die höchsten Energien (Abb. 7.6; vgl. Abb. 1.3). Bei der H_2/I_2 -Reaktion, mit $E_a = 184$ kJ/mol, beträgt $\exp(-E_a/RT)$ bei 300 K 10^{-32} (keine Reaktion), bei 600 K 10^{-16} (langsame Reaktion) und bei 900 K 10^{-11} (Gleichgewichtslage wird innerhalb 1 s erreicht).

¹⁰⁵ k_0 ist allerdings schwach temperaturabhängig (Stoßzahl $\propto \sqrt{T}$).

7.5. Reaktionsmechanismen

Der *Mechanismus* einer Reaktion ist deren molekularer Ablauf. Er besteht meistens aus mehreren Schritten und ist somit i. A. *nicht* identisch mit der Gesamtgleichung der Reaktion. An den Teilreaktionen sind eine, zwei oder (aus sterischen Gründen) maximal drei miteinander reagierende (auch intermediäre) Spezies beteiligt.

Die experimentelle Geschwindigkeit einer Reaktion kann nicht schneller sein als die des langsamsten Teilschritts, des *geschwindigkeitsbestimmenden Schritts* (engl. rate-determining step = RDS). Das Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich also durch den RDS:

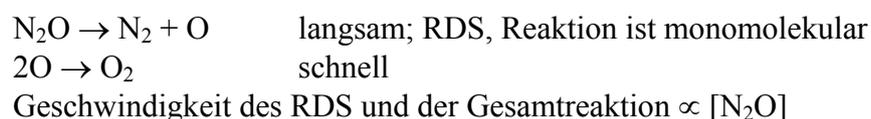
Die Geschwindigkeit des RDS ist proportional zu den RDS-Eduktkonzentrationen.

Die Anzahl der Spezies, die als Edukte am RDS beteiligt sind, heißt die *Molekularität* der Reaktion;¹⁰⁶ eine Reaktion ist mono-, bi- oder trimolekular.

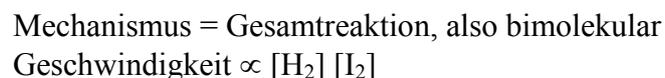
Achtung! Zeitgesetze (Ordnungen) lassen nicht eindeutig auf den Mechanismus schließen; es gibt immer mehrere mögliche Mechanismen, zwischen denen nur mit Hilfe anderer Methoden (z. B. Spektroskopie) unterschieden werden kann.

Beispiele:

1. Zerfall von N₂O:



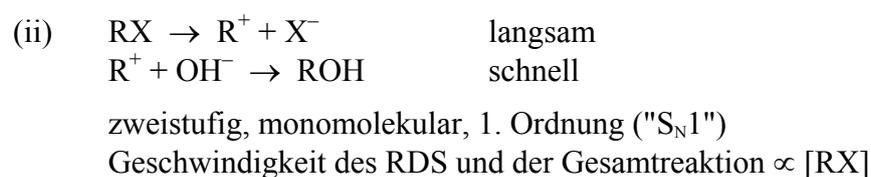
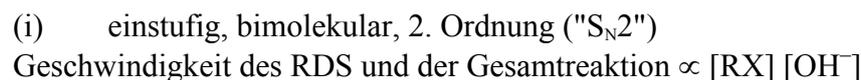
2. H₂/I₂-Reaktion (bei nicht zu hoher T, s. u.):



3. Hydrolyse von Alkylhalogeniden mit OH⁻:

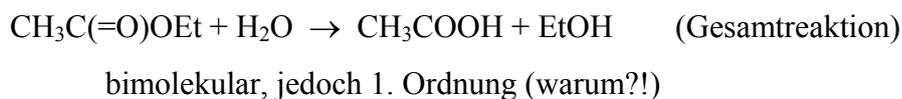


Zwei Mechanismen:



¹⁰⁶ Nicht mit der Ordnung verwechseln!

4. Verseifung eines Esters mit Wasser:



5. H_2/I_2 -Reaktion (bei hoher T):



Aus dem RDS ergibt sich

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = k [\text{I}]^2 [\text{H}_2] = k' [\text{I}_2] [\text{H}_2] \quad (\text{MWG!})$$

also bleibt die Reaktion 2. Ordnung!

7.6. Heterogene Reaktionen

Ein *homogenes* System hat Eigenschaften, die *isotrop* (an allen Stellen gleich) sind, z. B. Konzentration, Farbe, Dichte; Beispiele sind (gut vermischte/geschüttelte) Lösungen und Gas-mischungen. Ein *heterogenes* System, z. B. eine Suspension eines unlöslichen Stoffes in einer Flüssigkeit,¹⁰⁷ hat deutliche Grenzen (die Oberflächen der festen Teilchen); die Eigenschaften an beiden Seiten der Grenze sind völlig unterschiedlich. Die Einzelkomponenten eines hetero-genen Systems heißen *Phasen*,¹⁰⁸ homogene Systeme bestehen aus nur einer Phase. Die Aggregatzustände eines bestimmten einzelnen Stoffes sind Sonderfälle von Phasen (vgl. Abschn. 6.7, Phasenumwandlungen).

Heterogene Reaktionen, z. B. die Reaktion zwischen festem Calciumcarbonat und Salzsäure, sind diejenigen, die in heterogenen Systemen stattfinden. Die eigentliche Reaktion findet an der Oberfläche der Feststoffteilchen statt. Darüber hinaus müssen die Edukte an die Fläche herangeführt und die Produkte weggeführt werden; dieser Stofftransport wird von der Diffusion oder von mechanischen Eingriffen (Schütteln!) beeinflusst. Zeitgesetze sind schwer zu formulieren. Reaktionsgeschwindigkeiten hängen stark von der Gesamtoberfläche pro Mol und somit von der Teilchengröße ab; fein gemahlene Pulver reagieren schneller. Extrem fein

¹⁰⁷ Weitere Beispiele: Staubpartikel an der Luft; eine gesättigte Lösung über einem Bodensatz (Abschn. 8.4); zwei unmischbare Flüssigkeiten.

¹⁰⁸ Die Bedeutung des Begriffs *Phase* ist intuitiv klar, jedoch nicht ganz einfach zu definieren! Ein weiteres Beispiel: eine Mischung aus Wasser und Toluol hat zwei Phasen, denn die Flüssigkeiten sind nicht mischbar. Auch nach kräftigem Schütteln trennen sich die Phasen wieder; das Toluol schwimmt oben, zwischen Wasser und Toluol verläuft eine Phasengrenze.

gepulverte Metalle mit sauberer Oberfläche können an der Luft Feuer fangen, sind *pyrophor* (**Expt.:** pyrophores Eisen ¹⁰⁹).

7.7. Katalyse

Katalysatoren sind Substanzen, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen, ohne selbst verändert zu werden. Dieser Vorgang heißt *Katalyse*.

Expt.: Katalyse des H₂O₂-Zerfalls durch Braunstein MnO₂.

Bemerkungen:

- (i) Die Reaktionen werden meistens beschleunigt ("negative Katalyse" wird hier nicht diskutiert).
- (ii) Die Thermodynamik der Reaktion wird nicht verändert.
- (iii) Der Katalysator wird doch verändert, aber vorübergehend (er wird wiedergebildet).
- (iv) Etwas Katalysatorverlust ist praktisch unvermeidbar.
- (v) Das Geschwindigkeitsgesetz ist eine Funktion der Katalysatorkonzentration (soweit die Katalyse homogen ist).
- (vi) *Heterogene Katalyse* wird sehr häufig angewendet. In der Praxis gehen pulverförmige Katalysatoren leicht verloren (wichtiger Kostenfaktor bei Edelmetallkatalysatoren), so dass man z. B. mit Katalysatoren als feinen Netzen oder auf einem Trägermaterial arbeitet. Edelmetallkatalysatoren können von manchen organischen Stoffen (insbes. Sulfiden), die fest an der Oberfläche haften, inaktiv gemacht ("vergiftet") werden.
- (vii) Enzyme sind natürliche Katalysatoren.

Die Wirkung eines Katalysators beruht auf einer Änderung des Reaktionsmechanismus (des molekularen Verlaufs), wobei die Aktivierungsenergie kleiner wird (Abb. 7.7), etwa durch eine günstigere räumliche Anordnung der Reaktionspartner.

¹⁰⁹ Pyrophores Eisen bekommt man durch vorsichtiges Erwärmen von Eisenoxalat Fe(C₂O₄)₂. In gut verschlossenen Reagenzgläsern bleibt es einige Stunden aktiv.

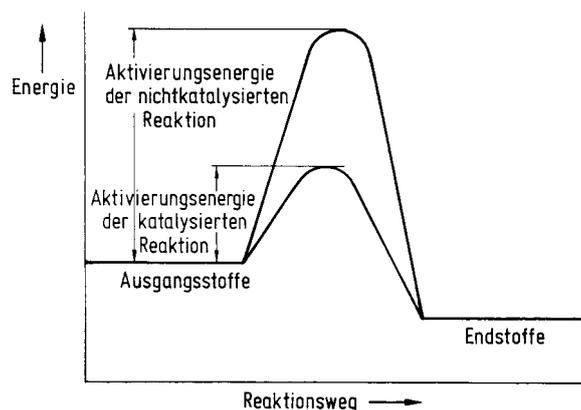
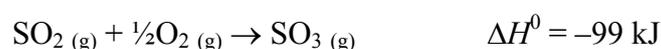
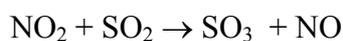


Abb. 7.7: Auswirkung eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie.

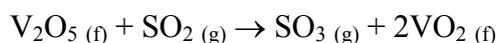
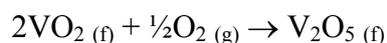
Ein gutes Beispiel aus der chemischen Industrie ist die Herstellung von Schwefelsäure (Kap. 20). Kernprozess ist die Bildung von Schwefeltrioxid:



Diese Reaktion ist bei niedriger bis normaler Temperatur zu langsam, bei hoher T hingegen zerfällt das Schwefeltrioxid (le Chatelier!); ein typischer Fall (vgl. Ammoniaksynthese, Abschn. 6.6) für den Einsatz der Katalyse. Es wird ein Sauerstoffüberträger gesucht! Das alte Verfahren (*Bleikammerprozess*, 19. Jahrhundert) benutzte Stickstoffmonoxid als homogenen Katalysator (alles in der Gasphase):



Das neuere *Kontaktverfahren* verwendet bei Temperaturen von 400–500 °C den Feststoff Vanadiumpentoxid:



8. Lösungen

8.1 Allgemeines, Definitionen

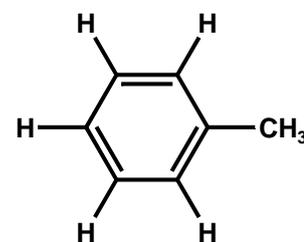
Eine *Lösung* ist eine homogene Phase, die aus zwei (oder mehr) Stoffen in veränderlichen Mengenverhältnissen besteht (eine homogene Mischphase). Normalerweise überwiegt ein Bestandteil, das *Lösungsmittel* (Synonyme: das *Lösemittel*, das *Solvens*). Sind die Komponenten beide flüssig und in etwa gleichen Mengen vorhanden, so ist es nicht mehr sinnvoll, Solvens und gelösten Stoff zu unterscheiden; man spreche lieber von einer Mischung. Lösungen und Mischungen können prinzipiell in allen drei Aggregatzuständen vorkommen, wobei das flüssige Lösungsmittel und die flüssige Lösung den bekannten Normalfall darstellen.

Das Lösungsmittel geht mit dem gelösten Stoff Wechselwirkungen ein (H-Brücken, Ion-Dipol, Dispersionskräfte usw.). Man nehme an, es existieren zwischen den Molekülen eines zu lösenden Stoffes A die Kräfte F_{AA} ; beim Lösungsmittel B seien die Kräfte F_{BB} . Salopp argumentiert könnte man eine Lösung von A in B erwarten, wenn die Kräfte F_{AB} größer sind als F_{AA} und F_{BB} . Allerdings wissen wir, dass es sich eher um die Energien (Enthalpien) handelt, und dass, da es sich um Mischen handelt, auch die Entropie eine wichtige Rolle spielen wird.

Als Faustregel gilt "Gleiches löst Gleiches". Man kann das anhand von drei Fällen etwas präziser formulieren:

(a) Große chemische Ähnlichkeit der beiden Verbindungen. Die Struktur der Lösung ist ähnlich den Strukturen der beiden Komponenten, die entsprechenden intermolekularen Wechselwirkungen sind ebenfalls ähnlich. Beispiel: Wasser/Ethanol, beide mit Wasserstoffbrücken $O-H \cdots O$, sind miteinander in allen Verhältnissen völlig mischbar.

(b) Großer chemischer Unterschied zwischen den Komponenten: die Komponenten tolerieren sich nicht in einer Lösung. Beispiel: Wasser/Toluol C_7H_8 (Wechselwirkungen der reinen Komponenten: H-Brücken bzw. Dispersionskräfte). Es gibt allerdings immer eine gewisse (ggf. sehr geringe) gegenseitige Löslichkeit; es ist oft sehr schwierig, nicht-wässrige Lösungsmittel völlig trocken zu bekommen!



(c) Zwischen den Extremfällen (a) und (b) gibt es einen kontinuierlichen Übergang und eine begrenzte Mischbarkeit/Löslichkeit. Beispiele: Wasser/Diethylether oder Wasser/Kochsalz. Liegt die Gesamtzusammensetzung außerhalb bestimmter Grenzen, so erhält man zwei

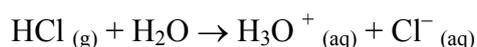
Phasen. Fall (c) gilt immer, wenn die Substanzen unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen.

Eine gelöste Spezies ist von einer Hülle Lösungsmittelmoleküle umgeben, der *Solvathülle*. Die Bildung der Solvathülle heißt *Solvatation* (handelt es sich spezifisch um Wasser, so spricht man von der *Hydrathülle* bzw. der *Hydratation*)¹¹⁰ und ist ein dynamischer Vorgang mit ständigem Wechsel der Solvensmoleküle. Solvatisierte Spezies werden durch den Zusatz (sol) oder (solv), hydratisierte durch (aq) oder (hyd) gekennzeichnet. Die Energie der Wechselwirkungen heißt die Solvationsenthalpie ΔH_{solv} (bei Wasser ΔH_{hyd} ; im übrigen nicht gleich der Lösungswärme, s. u.); analog gibt es entsprechende ΔG -Werte. Bei einwertigen Metallionen in Wasser liegen die ΔG_{hyd} -Werte im Bereich -200 bis -600 kJ/mol. Bei sehr starken Wechselwirkungen wird das Lösungsmittel als chemischer Reaktionspartner betrachtet. Die Stärke der Hydratationswechselwirkungen zeigt sich u.a. dadurch, dass viele Verbindungen als Hydrate kristallisieren; insbesondere kommt es oft zur Bildung koordinativer Bindungen (Komplexbildung) zwischen Metallionen und Wasser.

8.2 Elektrolyte und Nichtelektrolyte

Elektrolyte lösen sich als Ionen, Nichtelektrolyte als ungeladene Moleküle.

Manche (*echte*) Elektrolyte bestehen bereits in der Reinsubstanz aus Ionen, andere (*potentielle*) Elektrolyte bilden die Ionen – durch Reaktion mit dem Lösungsmittel – erst beim Lösen; z. B. wird Chlorwasserstoff (eine kovalente Verbindung) in Wasser zu Salzsäure (vgl. Kap. 9):



Lösungsvorgänge kann man je nach der Natur des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffs unterscheiden:

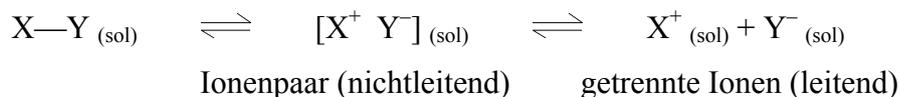
1. Ungeladene Spezies A in Solvens S

(a) A und S beide unpolar oder wenig polar. Die vdW-Kräfte AS, AA, SS sind ähnlich. Es entstehen mischbare Systeme (z. B. Hexan C_6H_{14} / Benzol C_6H_6). Die Mischentropie ist wichtig!

(b) A und/oder S sind polar. *Entweder* die Moleküle assoziieren durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (*ggf.* H-Brücken), z. B. Zucker/Wasser, *oder* das kovalente A

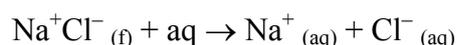
¹¹⁰ Auf Englisch eine Silbe weniger: solvation, hydration!

reagiert mit dem Solvens zu Ionen, die (selten) als Ionenpaare vorliegen oder (häufiger) zu getrennten, solvatisierten Ionen werden (wie oben bei HCl).



2. Ionenverbindung A, polares Lösungsmittel S

Wegen starker elektrostatischer Wechselwirkungen mit dem Solvens werden Ionen aus dem Gitter als solche solvatisiert und damit gelöst, z. B. NaCl in Wasser:

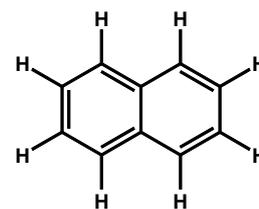


Dissoziierende Lösungsmittel mit hohen Permittivitäten (z. B. Wasser) setzen die Kräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen stark herab (Abschn. 2.1), so dass getrennte Ionen entstehen können. *Ionisierende* Lösungsmittel fördern die Ionisation einer kovalenten Spezies durch Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkungen (Donoreigenschaften eines freien Elektronenpaares am Lösungsmittelmolekül gegenüber einem Proton, Kap. 9), z. B. Wasser mit HCl wie oben. Die Wichtigkeit des Wassers als Lösungsmittel erklärt sich zumindest teilweise dadurch, dass es beide Eigenschaften aufweist.

8.3 Lösungswärme

Die *Lösungswärme* ist die Enthalpieänderung, wenn 1 Mol Substanz auf *unendliche Verdünnung* (ansonsten wäre die Lösungswärme konzentrationsabhängig) gelöst wird. Lösevorgänge können exotherm oder endotherm sein.

Handelt es sich um chemisch ähnliche flüssige Komponenten, so ist die Lösungswärme (Mischungswärme) in etwa Null (z. B. Benzol/Toluol). Lösen wir einen Feststoff in einem chemisch ähnlichen Lösungsmittel, z. B. Naphthalin / Benzol, so setzt sich die Lösungswärme nach dem Satz von Heß aus der Schmelzwärme des Feststoffs und der Mischungswärme der Flüssigkeiten zusammen (Abb. 8.1). Da $\Delta H_{\text{sol}} \approx 0$, gilt Lösungswärme $\approx \Delta H_{\text{fus}}$!



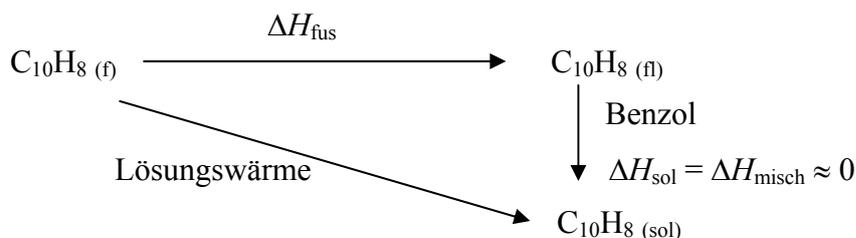


Abb. 8.1. Lösungswärme Naphthalin in Benzol

Beim Lösen einer ionischen Verbindung in Wasser sind die Beiträge zur Lösungswärme wesentlich größer; sie ergibt sich aus einer Bilanz der Gitterenergie und der Summe der Hydratationsenthalpien beider Ionen, die sich oft in etwa ausgleichen; bei Natriumchlorid beträgt $U + 778$, $\Sigma \Delta H_{\text{hyd}} - 787$ kJ/mol (Abb. 8.2; Werte variieren auch geringfügig nach Quelle!).

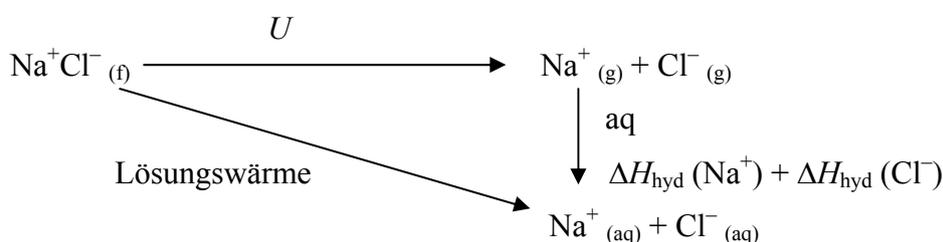


Abb. 8.2. Lösungswärme Natriumchlorid in Wasser

Entropieeffekte spielen eine Rolle; ΔS ist wegen der Auflösung des Ionengitters positiv, aber wegen der Ordnung der Wassermoleküle in der Hydrathülle meistens klein ($T\Delta S$ bei NaCl $\approx +13$ kJ/mol).

Wie Gitterenergien sind auch Hydratationsenthalpien abhängig von der Ionenladung und -größe (Tab. 8.1); die Gitterenergie ist jedoch eine Funktion der Summe der Radien, während die Hydratationsenthalpie eines Salzes von r_{Anion} und r_{Kation} getrennt abhängt.

Tab. 8.1. Hydratationsenthalpien einiger Ionen (kJ/mol)

H^+	-1092	Ca^{2+}	-1577	F^-	-515
Li^+	-519	Ba^{2+}	-1305	Cl^-	-381
Na^+	-406	Al^{3+}	-4665	Br^-	-347
K^+	-322			I^-	-305

Bei der Hydratation von Kationen handelt es sich um Ion-Dipol-Wechselwirkungen der Form $\text{M}^{n+} \cdots \delta^- \text{OH}_2$, bei der Hydratation von Anionen um Wasserstoffbrücken $\text{X}^- \cdots \delta^+ \text{H} - \text{OH}$ (die aber auch eine Art Ion-Dipol-Wechselwirkung sind).

Die Lösungswärme von Salzhydraten ist positiver als die der entsprechenden wasserfreien Salze; im Hydrat sind die Ionen bereits (mind. teilweise) hydratisiert.

8.4 Löslichkeitsgleichgewichte ¹¹¹

Ein Feststoff hat eine begrenzte Löslichkeit in einem Lösungsmittel (z. B. NaCl, 35.8 g / 100 g Wasser bei Raumtemperatur). Darüber hinaus bleibt zusätzlicher Feststoff als Bodenkörper ungelöst. Lösungen mit maximaler Konzentration eines gelösten Stoffes heißen *gesättigt*. Die Sättigungskonzentration (bei gegebener Temperatur) ist die *Löslichkeit L*.

Eine gesättigte Lösung steht im Gleichgewicht mit dem Bodensatz:



Somit ist die Löslichkeit eine Art Gleichgewichtskonstante.

Ist die Lösungswärme positiv (häufiger), so nimmt *L* mit der Temperatur zu (le Chatelier!); bei negativer Lösungswärme nimmt *L* mit zunehmender Temperatur ab (Abb. 8.3). Löslichkeitskurven mit Knick deuten auf eine chemische Änderung des Bodensatzes hin.

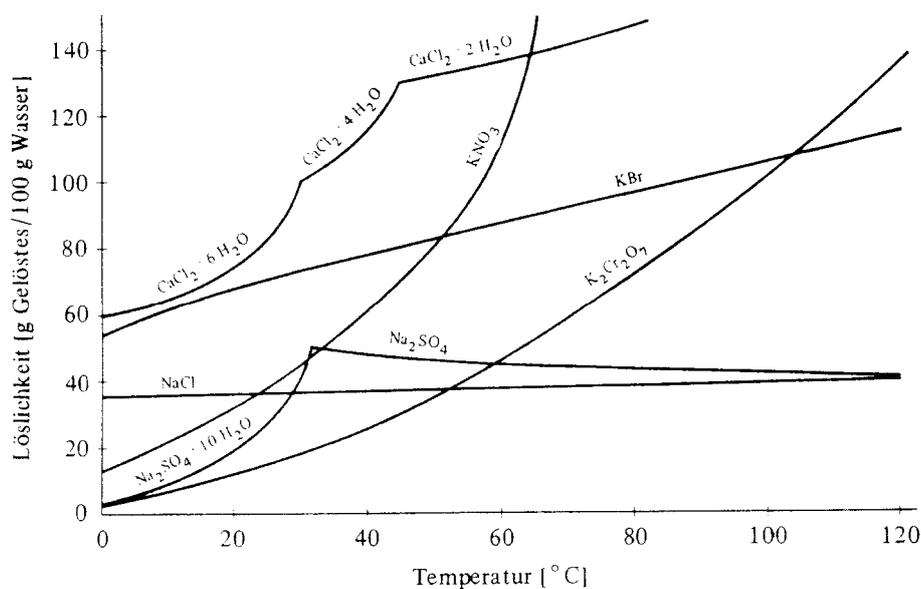
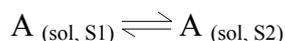


Abb. 8.3: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Salze

¹¹¹ vgl. Kap. 10!

8.5 Verteilungskoeffizienten

Wir nehmen zwei nicht-mischbare Flüssigkeiten S_1 und S_2 und versuchen, einen Stoff A in dieser Mischung zu lösen. Bei gutem Schütteln wird er sich in beiden Lösungsmitteln nach dem Gleichgewicht



verteilen. Es gilt (MWG)

$$K = L_{S_2}/L_{S_1} = [A]_{S_2}/[A]_{S_1}$$

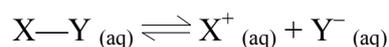
K ist der *Verteilungskoeffizient* des Stoffes A zwischen den Lösungsmitteln S_1 und S_2 .¹¹²

Beispiel: man kann Iod aus wässriger Lösung in organische Lösungsmittel wie CCl_4 gut *extrahieren* ($K = 85$). Die Extraktion aus Wasser in organische Lösungsmittel spielt eine wichtige Rolle in der synthetischen organischen Chemie. Bei einem gegebenen Volumen Lösungsmittel ist die Extraktion effizienter, wenn man mehrmals mit kleinen Mengen extrahiert (z. B. mit 10×10 mL statt einmal mit 100 mL).¹¹³

Aufgabe: Für die Iodverteilung zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel sei $K = 100$. Die zu extrahierende Iodmenge sei in 5 mL Wasser gelöst. Es soll (a) mit 1×5 mL (b) mit 3×1 mL extrahiert werden. Berechnen Sie, wie viel Prozent des Iods in beiden Fällen extrahiert werden kann.
Lösung: (a) Startmenge sei m mmol; nicht-extrahierter Bruchteil sei x ($1-x$ wird extrahiert). Es gilt $m(1-x)/5 = 100mx/5$ oder $(1-x) = 100x$, $x = 0.99$ (99% extrahiert). (b) Beim ersten Mal: $m(1-x_1) = 100mx_1/5$, $x_1 = 1/21$. Bei der 2. und 3. Extraktion gilt derselbe Faktor, am Ende bleibt im Wasser nur ein Bruchteil $(1/21)^3 = 0.00011$, 99.99% wird extrahiert.

8.6 Dissoziationskonstante, Dissoziationsgrad

Potentielle Elektrolyte können in Wasser vollständig, teilweise oder fast gar nicht dissoziieren; entsprechend heißen sie *starke*, *mittelstarke* oder *schwache Elektrolyte*. Im Voraus ist es nicht immer klar, zu welcher Klasse ein bestimmter Elektrolyt gehören wird! Betrachten wir die Dissoziation als Gleichgewicht



so ergibt sich nach dem MWG die *Dissoziationskonstante*

$$K_c = \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]}$$

¹¹² Die einfache Ableitung geht davon aus, dass der Verteilungskoeffizient von den Konzentrationen (gesättigte / konzentrierte / schwache Lösungen) unabhängig ist, was genau genommen nicht korrekt sein kann.

¹¹³ (i) **Aufgabe:** Beweisen Sie dieses Prinzip! (ii) Warum nicht 100×1 mL?

und weist je nach Elektrolyttyp unterschiedliche Werte auf. Es gibt keine klaren Schwellen; in der Praxis betrachtet man Elektrolyte mit K_c etwa $< 10^{-4}$ als schwach. Mittelstarke Elektrolyte haben $K_c > 10^{-4}$. Starke Elektrolyte haben K_c unendlich (bzw. nicht definierbar), denn $[XY] = 0$. Beispiele: NaCl als echter Elektrolyt (s. o.) ist auch notwendigerweise ein starker Elektrolyt; in Lösung wie im Festkörper liegen nur die Ionen vor.¹¹⁴ HCl ist ebenfalls ein starker Elektrolyt; das Dissoziationsgleichgewicht liegt praktisch vollständig rechts. HF ist ein mittelstarker und HCN ein schwacher Elektrolyt; die Gleichgewichte liegen (bei HCN weit) auf der linken Seite.

Ein anderes Maß für die Elektrolytstärke ist der *Dissoziationsgrad* α , definiert als der Bruchteil der gelösten Moleküle, der dissoziiert ist. Es gilt $0 \leq \alpha \leq 1$. Bei der gleichen willkürlich gesetzten Schwelle wie oben haben schwache Elektrolyte $\alpha < 0.01$ in 1 M Lösungen, starke Elektrolyte haben $\alpha = 1$ (konzentrationsunabhängig). Bei einer Lösung, die insgesamt (ursprünglich) C mol Elektrolyt enthält, sind αC mol dissoziiert, $(1-\alpha)C$ mol bleiben undissoziiert.

Es ist sehr wichtig, zwischen der ursprünglichen (*eingesetzten*) Konzentration oder *Gesamtkonzentration* C des Elektrolyts (z. B. durch die Einwaage der Substanz definiert, die man anschließend in Wasser löst) und der *tatsächlichen* Konzentration des undissoziierten Stoffs $[XY]$ zu unterscheiden.

$[XY]$ ist im Prinzip unbekannt, wenn man nichts Quantitatives (α bzw. K_c) über die Natur des Elektrolyts weiß. Es gilt $C = [XY] + [X^+]$ bzw. $[XY] + [Y^-]$ (im Normalfall gilt $[X^+] = [Y^-]$).

Die Dissoziationskonstante als Funktion von α ist

$$K_c = \frac{(\alpha C)^2}{C(1-\alpha)} = \left(\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \right) C$$

Da K_c konstant bleibt (!) ist α konzentrationsabhängig; bei hoher Konzentration ist α klein, und umgekehrt. Bei $C \rightarrow 0$ gilt $\alpha \rightarrow 1$.

Bei schwachen Elektrolyten gilt $\alpha \ll 1$ [oder $(1-\alpha) \approx 1$] und somit als Näherung $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{C}}$.

Bei stärkeren (potentiellen) Elektrolyten ist die theoretische Behandlung schwierig. Grund dafür sind die starken interionischen Wechselwirkungen, die zu Abweichungen vom idealen Verhalten führen. Man muss für die Ionen Aktivitätskoeffizienten f (Abschn. 6.5) verwenden,

¹¹⁴ Es gibt also bei NaCl (bekanntlich) keine Moleküle der Form Na—Cl!

die sich bis zur mäßigen Konzentration berechnen lassen. Die Dissoziationskonstante bezogen auf Aktivitäten ist K_a :

$$K_a = \frac{f_{X^+} f_{Y^-} [X^+][Y^-]}{[XY]}$$

wobei die f -Werte erst bei sehr hoher Verdünnung gegen 1 tendieren (allerdings gilt $f_{XY} \approx 1$, denn XY ist ungeladen). Vorsicht: im Extremfall eines starken Elektrolyts gilt $[XY] = 0$!

8.7 Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Reines Wasser leitet schlecht, denn es enthält wenige Ionen. Elektrolytlösungen hingegen leiten den Strom wesentlich besser, denn die Ionen fungieren als Ladungsträger. Eine typische Apparatur, um Leitfähigkeit zu messen, sieht man in Abb. 8.4 (identisch mit Abb. 12.1!).

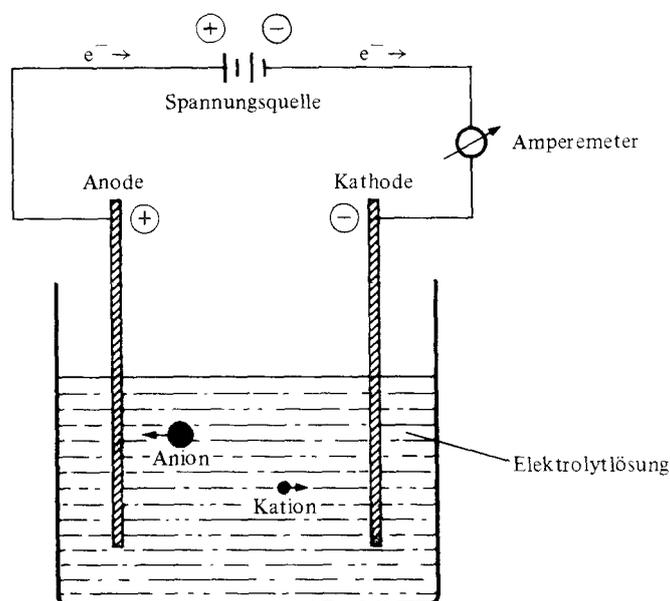


Abb. 8.4: Elektrolysezelle; kann auch verwendet werden, um Leitfähigkeiten zu messen!

Die Geschwindigkeit der Ionen ist durch Reibungskräfte begrenzt; sie müssen ihre Solvathüllen mitschleppen. Typische Geschwindigkeiten sind etwa 0.5 mm/min bei einer Feldstärke von 1 V/cm. Die Leitfähigkeit steigt mit Temperatur, denn die Viskosität des Wassers nimmt ab. An den Elektroden finden chemische Veränderungen statt (*Elektrolyse*, Abschn. 12.1); um störende Effekte der Elektrolyse auszugleichen, wird Leitfähigkeit mit Wechselstrom gemessen.

Die Stromstärke I ist gegeben durch $I = U/R$ (Spannung U , Widerstand R ; *Ohm'sches Gesetz!*), ist aber auch proportional zur Feldstärke U/l (Abstand l zwischen den Elektroden) und zur Fläche F der Elektroden; $I = \kappa F U/l$. Die Proportionalitätskonstante κ ist der

spezifische Leitwert in $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$; ¹¹⁵ dieser hängt von (i) der Ionenwertigkeit (ii) die Ionen-geschwindigkeit sowie (iii) der Zahl der Ionen (Konzentration und Dissoziationsgrad) ab. Faktoren (i) und (ii) sind für einen bestimmten Elektrolyt bei konstanter Temperatur konstant. Da κ konzentrationsabhängig ist, definiert man die ionische Leitfähigkeit $\Lambda = \kappa/C$, ¹¹⁶ die konstant sein sollte. Tatsächlich aber variiert Λ mit der Konzentration; es nimmt mit abnehmender Konzentration zu. Bei unendlicher Verdünnung gilt der Wert Λ_0 .

Beim starken Elektrolyt NaCl beträgt Λ ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) 0.01067 bei $C = 100 \text{ mol m}^{-3}$ und erreicht bei unendlicher Verdünnung den Wert $\Lambda_0 = 0.01264$ (Zunahme um Faktor ca. 20%). Beim schwachen Elektrolyt Essigsäure gilt $\Lambda = 0.000528$ bei $C = 100 \text{ mol m}^{-3}$, $\Lambda_0 = 0.039080$ (Zunahme um Faktor ca. 80). Die Zunahme hat zwei Ursachen: (1) den zunehmenden Dissoziationsgrad α (nur bei schwachen Elektrolyten) und (2) die abnehmenden interionischen Kräfte.

(1) Der spezifische Leitwert κ ist proportional zur Ionenkonzentration, $\kappa = k\alpha C$; $\Lambda = \kappa/C = k\alpha$ (k ist die zu bestimmende Proportionalitätskonstante). Bei $C \rightarrow 0$ gilt $\alpha \rightarrow 1$ sowie $\Lambda \rightarrow \Lambda_0$, so dass $k = \Lambda_0$ und folglich $\Lambda = \Lambda_0\alpha$.

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist gegeben (Abschn. 8.6) durch

$$K_c = \left(\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \right) C = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)^2 C}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)} = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

In der Praxis ist die Bestimmung von Λ_0 durch Extrapolation die beste Methode, α und K_c zu bestimmen.

(2) Jedes Ion ist von einer "Wolke" aus entgegengesetzt geladenen Ionen symmetrisch umgeben, solange kein elektrisches Feld gegeben ist. Wird ein solches Feld angelegt, so bewegt sich das Ion in Richtung der entsprechenden Elektrode, wird aber zurückgehalten durch die nun einseitig versetzte Wolke sowie die Gegenströmung (Abb. 8.5). Die verzögernden Einflüsse werden durch das Gesetz von *Kohlrausch* beschrieben: $\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{C}$, wobei a eine berechenbare Konstante ist. Somit gilt $\Lambda/\Lambda_0 = 1 - (a\sqrt{C})/\Lambda_0$; Λ/Λ_0 ist kein Dissoziationsgrad mehr, weil starke Elektrolyte 100% dissoziiert sind!

¹¹⁵ Eine Alternativeinheit der Leitfähigkeit ist das Siemens S ($= \Omega^{-1}$).

¹¹⁶ Einheiten $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, wenn die Konzentration in mol m^{-3} (!) angegeben wird.

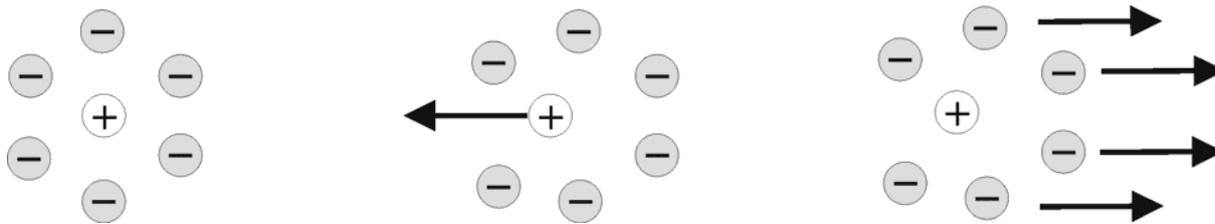


Abb. 8.5: Gegenseitige interionische Störungen. Links, ohne elektrisches Feld ist ein Ion von einer "Wolke" entgegengesetzt geladener Ionen umgeben. Mitte, im elektrischen Feld wird das zentrale Ion von der Wolke zurückgehalten, die (rechts) auch eine Gegenströmung erzeugt.

Mäßige und schwache Elektrolyte sind von beiden Effekten, (1) sowie (2), beeinflusst, wobei (1) wichtiger ist.

Aufgabe: Eine 0.1 M NaCl-Lösung hat einen spezifischen Leitwert κ von $1.067 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Berechnen Sie die molare Leitfähigkeit Λ . Welche Einheiten hat diese Größe? **Lösung:** $\Lambda = \kappa/C$, wo C die Konzentration ist. Da alles SI ist, muss die Länge in Einheiten Meter (und das Volumen in m^3) sein. Die Konzentration ist also 100 mol/m^3 , $\Lambda = 0.0167 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$.

8.8 Gaslösungen

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ist erwartungsgemäß stark druckabhängig. Es gilt das Gesetz von Henry: Die Löslichkeit eines Gases (bei gegebener Temperatur) ist proportional zu seinem Druck (bzw. Partialdruck) über der Lösung:

$$P = K_H C$$

Dabei ist P der Druck bzw. Partialdruck des Gases, K_H die *Henry-Konstante* des Gases und C die Konzentration des gelösten Gases.

Aufgabe: Wieviel Gramm Kohlendioxid löst sich bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in 0.5 L Mineralwasser, bei dem der Hersteller einen Flaschendruck von 2.4 atm verwendet? [K_H von CO_2 in Wasser bei $25 \text{ }^\circ\text{C} = 29.76 \text{ atm L mol}^{-1}$]. **Lösung:** $P = K_H C$, also $C = P / K_H = 2.4 / 29.76$; Molekülmasse $\text{CO}_2 = 44.011$; Masse CO_2 (g) $= 2.4 \times 44.011 / (29.76 \times 2) = 1.77 \text{ g}$.

Da die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit analog einer Kondensation ist, ist der Vorgang meist exotherm. Die Löslichkeit von Gasen nimmt also in der Regel mit zunehmender Temperatur ab.

Starke chemische Reaktionen zwischen Gasen und Lösungsmitteln (z. B. HCl mit Wasser) können diese Prinzipien außer Kraft setzen!

9. Säuren und Basen

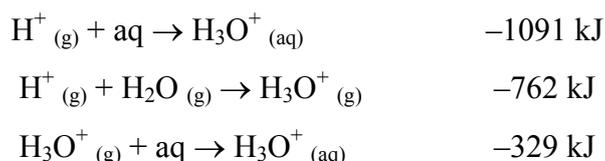
9.1 Wasser als Lösungsmittel; Eigendissoziation

Beim Ionisieren des Wasserstoffatoms (Kap. 3) wird das Ion H^+ gebildet, das nichts Anderes als ein Proton ist. Dieses ist so klein und hat somit eine so hohe Ladungsdichte, dass es unter normalen chemischen Umständen nicht existenzfähig ist. In Wasser reagiert ein Proton sofort zum Oxonium-Ion H_3O^+ :



Das Oxonium-Ion bildet isolierbare Verbindungen (z. B. $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$). Auch höhere Hydrate des Protons $\{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n\}^+$ ($n = 2-4$) sind (bei passenden stabilisierenden Gegenionen, ggf. bei tiefen Temperaturen) als Feststoffe bekannt und existieren vermutlich auch in saurer Lösung.¹¹⁷

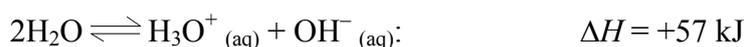
Relevante Reaktionsenthalpien für die Hydratation des Protons sind:



Dabei bedeutet $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{g})}$ gerade das H_3O^+ -Ion (und kein anderes $\{\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n\}^+$) in der *Gasphase*, während $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ allgemein für hydratisierte Protonen in Wasser steht.

Analog zur Elektronenaffinität (Abschn. 3.2) wird die *Protonenaffinität* definiert als die freigesetzte Enthalpie der zweiten obigen Reaktion, also +762 kJ.

Reines Wasser leitet den Strom sehr schlecht, die Leitfähigkeit ist aber nicht gleich Null. Die Oxonium- bzw. Hydroxid-Ionen (OH^-), die den Strom leiten, entstehen aus der *Eigendissoziation* (oder *Autoprotolyse*) des Wassers, einem Gleichgewicht, das weit auf der linken Seite liegt:



Die Gleichgewichtskonstante heißt das *Ionenprodukt des Wassers* und trägt das Symbol K_w :

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

¹¹⁷ Es ist nicht falsch, und es hat den Vorteil der Einfachheit, Gleichungen ohne Energieangabe mit " H^+ " zu schreiben – denn auch H_3O^+ könnte zu einfach sein. Außerdem schreibt man in der Regel andere Kationen z. B. Fe^{2+} ohne Hydratationsangabe.

Bei 25 °C beträgt sie $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$; so dass in reinem Wasser $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ M}$. K_w nimmt bei steigender Temperatur zu (le Chatelier!), Tab. 9.1.

Tab. 9.1: Temperaturabhängigkeit von K_w

T/°C	0	10	20	25	40	60
$K_w \text{ mol}^2/\text{L}^2$	0.11×10^{-14}	0.29×10^{-14}	0.68×10^{-14}	1.00×10^{-14}	2.92×10^{-14}	9.61×10^{-14}

9.2 Säure-Base-Theorien

9.2.1 Geschichte der Begriffe "Säure" und "Base"

Die Eigenschaften der Säuren und Basen waren bereits vor Jahrhunderten in (aus heutiger Sicht) primitiver Form bekannt, wie auch die Säuren und Basen selbst (z. B. Essig und die stärkeren *Mineralsäuren* wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure; *Alkalien* wie Natriumcarbonat aus Salzseen, Kaliumcarbonat als *Pottasche*¹¹⁸), wenn auch unter anderen Namen. Hier eine Zusammenfassung des Wissensstandes etwa aus dem 19. Jh.:

Säuren (in Wasser):

- (i) haben einen sauren Geschmack (Essig, Zitrone, hochverdünnte Mineralsäuren)
- (ii) reagieren mit aktiven Metallen (z. B. Zink) zu Wasserstoff und einem Salz des Metalls
- (iii) sind in konz. Form ätzend
- (iv) rufen charakteristische Farbänderungen bei manchen pflanzlichen Farbstoffen (*Indikatoren*) hervor (z. B. Lackmus wird rot)
- (v) reagieren mit Basen (s. u.) zu einem Metallsalz und Wasser, wobei sich die sauren und basischen Eigenschaften gegenseitig aufheben (neutralisieren).

Basen (Metalloxide, -hydroxide, -carbonate; lösliche Basen heißen Alkalien):

- (i) haben in Lösung einen bitteren Geschmack
- (ii) fühlen sich in Lösung seifig an, weswegen die Anwendung als Reinigungsmittel
- (iii) rufen in Lösung charakteristische Farbänderungen (in entgegengesetzter Richtung zu denen der Säuren) bei Indikatoren hervor (z. B. Lackmus wird blau)
- (iv) neutralisieren Säuren (wie oben).

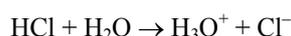
¹¹⁸ Engl. *potash*, daher *Potassium*

Eine sehr frühe Theorie des Säurecharakters (Lavoisier, 1778) besagte, eine Säure müsse Sauerstoff enthalten (deswegen der Name!). Später (etwa 1840) wurde klar (wie bei der obigen Einführung angenommen), dass das eigenschaftsbestimmende Element einer Säure der Wasserstoff ist, der durch Metalle ersetzbar ist.

9.2.2 Säure-Base-Theorie nach Arrhenius (1887)

Nach Arrhenius dissoziieren Säuren in Wasser zu H^+ ¹¹⁹ und einem *Säurerest* (dem Anion

der Säure), wobei eine saure Lösung ($[H^+] > \sqrt{K_w}$) entsteht. Beispiele:



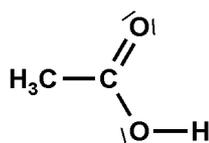
Salzsäure, starke Säure, vollständig dissoziiert



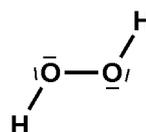
Essigsäure, "mittelstarke" Säure



Wasserstoffperoxid, extrem schwache Säure, kaum dissoziiert



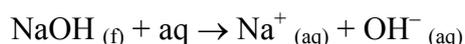
Essigsäure¹²⁰



Wasserstoffperoxid

Basen dissoziieren in Wasser zu OH^- und einem Metallkation, wobei eine basische

(alkalische) Lösung ($[OH^-] > \sqrt{K_w}$) entsteht, z. B. Natriumhydroxid (bereits im Festkörper ionisch!) wird in Wasser zu Natronlauge:



H^+ ist das *lösungsmittleigene Kation* und OH^- das *lösungsmittleigene Anion* (vgl. Eigendissoziation), Begriffe, die wir später benötigen werden.

Die Neutralisation zwischen Salzsäure und Natronlauge könnte geschrieben werden:



wobei allerdings die Ionen Na^+ und Cl^- auf beiden Seiten stehen; die Gleichung vereinfacht sich zu



konsistent mit der Tatsache, dass Neutralisationswärmen gleich sind. Die Salzbildung beim Neutralisieren ist also als Nebeneffekt anzusehen.¹²¹

¹¹⁹ bzw. H_3O^+ (aus heutiger Sicht)!

¹²⁰ Auch HAc geschrieben, Ac = Acetat CH_3COO^-

9.2.3 Säure-Base-Theorie nach Brønsted (1923)

Nach Brønsted behält das H^+ -Ion seine zentrale Rolle:

Eine Säure ist eine Spezies, die H^+ abgibt (*Protonendonator*¹²²); eine Base ist eine Spezies, die Protonen aufnimmt (*Protonenakzeptor*).

Nach H^+ -Abgabe kann der Säurerest ein Proton wieder aufnehmen (die Rückreaktion), also ist er eine Base:



wobei die Säure und Base zusammen als *korrespondierendes Säure-Base-Paar* bezeichnet werden. Eine Säure-Base-Reaktion ist also die Übertragung eines Protons von einer Säure an eine Base. Es folgen viele Beispiele (alle formal als Gleichgewichte dargestellt):

1.
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Säure A + Base B Säure B + Base A

Starke Säure HCl hat (sehr) schwache korrespondierende Base Cl^-
2.
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Base A + Säure B Säure A + Base B

Starke Base OH^- hat schwache korrespondierende Säure H_2O
Wasser als Base (oben) oder Säure (hier): *amphoter* (Gr. "beides")
3.
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Säure A + Base B Säure B + Base A

Eigendissoziation des Wassers als Säure-Base-Reaktion
4.
$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Säure A + Base B Säure B + Base A

Eigendissoziation einer anderen Flüssigkeit (s. Abschnitt 9.2.4); H_2SO_4 als Base?!
5.
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Base A + Säure B Säure A + Base B

Carbonat als Base; ist Carbonat eine Base nach Arrhenius?
6.
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Säure A + Base B Base A + Säure B

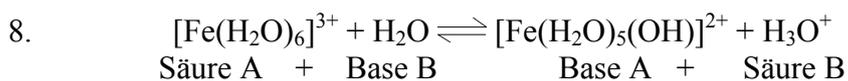
Ammonium-Ion als schwache Säure (vgl. Gl. 2 oben)
7.
$$H^- + H_2O \rightleftharpoons H_2 + OH^-$$

Base A + Säure B Säure A + Base B

Hydrid als (extrem starke) Base – aber ist H_2 *wirklich* eine Säure?!

¹²¹ Kleines Problem nebenher: wie definiert man ein *Salz*? Natriumhydroxid ist eine Ionenverbindung, aber ist es ein Salz?!

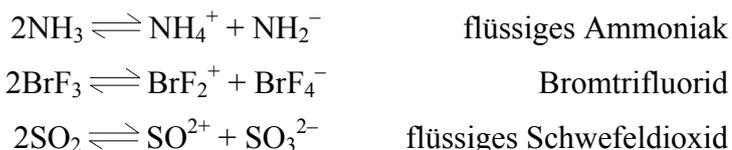
¹²² ... oder *-donator* (Google-Treffer im Verhältnis etwa 1:4).



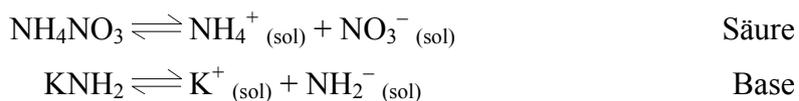
Hochgeladenes Metallkation als Kationensäure (Elektronenzug zum Kation schwächt die O—H-Bindung).

9.2.4 Solvens-Theorie

Neben Wasser können auch andere Flüssigkeiten (Lösungsmittel) eine Eigendissoziation aufweisen:



Säuren dissoziieren zum lösungsmittelleigenen Kation (oder bilden es durch Reaktion); Basen dissoziieren zum lösungsmittelleigenen Anion (dito); man spricht von *Solvosäuren* und *Solvobasen*. In fl. Ammoniak sind Ammoniumsalze Säuren und ionische Amide Basen:



und die Neutralisation läuft nach



oder vereinfacht



Der Fall Wasser kann als Spezialfall der allgemeineren Solvens-Theorie angesehen werden. Allerdings kann diese Theorie je nach Lösungsmittel etwas weit hergeholt sein, z. B. gibt es keine experimentellen Hinweise auf das Ion SO^{2+} in flüssigem Schwefeldioxid (oder sonstwo?).

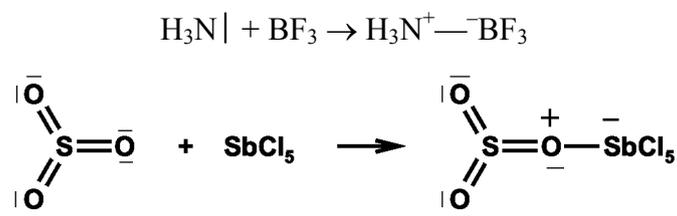
9.2.5 Säure-Base nach Lewis

Man versuche, Säure/Base unabhängig von einem bestimmten Element (z. B. Wasserstoff) zu definieren. Durch Vergleich mit einer Brønsted-Säure-Base-Reaktion



erkennt man die Rolle der Elektronenpaare; eine koordinative Bindung von B zu H wird geknüpft. Lewis definierte Säuren und Basen anhand dieses Vorgangs: Säuren sind Spezies mit einer Elektronen(paar)lücke (*Elektronenpaarakzeptoren*), Basen sind Spezies mit einem nichtbindenden (einsamen) Elektronenpaar (*Elektronenpaardonoren*). Eine Säure-Base-Reaktion ist die Bildung einer koordinativen Bindung vom Elektronenpaar der Base zur Elektronenlücke der Säure.

Beispiele für Lewis-Säuren sind: BF_3 , AlCl_3 (Sextette!), H^+ , Cu^{2+} (stellvertretend für alle Metallkationen, die Komplexe bilden, s. Kap. 23), jedoch nicht Arrhenius-Säuren wie HCl , HNO_3 und nicht einige Brønsted-Säuren wie NH_4^+ , H_3O^+ , denen nur die Rolle eines H^+ -Lieferers zugesprochen wird. Lewis-Basen sind z. B. NH_3 , H_2O , OH^- (alle mit mindestens einem freien Elektronenpaar). Säure-Base-Reaktionen nach Lewis wären z. B.



wobei bei den Produkten die Formalladungen gezeigt werden. Der große Nachteil der Lewis-Theorie ist, dass sie zu umfassend ist; viele Reaktionen werden als "Säure-Base" eingestuft, die sehr weit weg von den klassischen Definitionen sind.

Bei allen diesen Theorien haben wir nur Qualitatives; wir brauchen auch ein quantitatives Maß für Säurestärke (Abschn. 9.3, 9.4).

9.3 pH-Wert

Die Konzentrationen $[\text{H}^+]$ bzw. $[\text{OH}^-]$ können über einen großen Bereich variieren. Eine leichtere Handhabung der 10er-Potenzen erhalten wir durch den Begriff *pH-Wert*:

Der pH-Wert einer Lösung ist der negative dekadische Logarithmus der $[\text{H}^+]$ -Konzentration in mol/L:

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

Man sollte den Begriff "Logarithmus" verstehen und in der Lage sein, auch ohne Taschenrechner einfache Konzentrationsangaben wie " $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ " in pH-Werte umzurechnen!

Aufgabe (ohne Taschenrechner): Wie ist die H^+ -Konzentration einer Lösung mit pH 2.5 [$\sqrt{10} \approx 3.16$]?

Lösung: $-\log_{10}[\text{H}^+] = 2.5$ oder $\log_{10}[\text{H}^+] = -2.5$, also $[\text{H}^+] = 10^{-2.5} = 10^{-3} \times 10^{0.5} = 3.16 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Ähnlich (aber selten) kann man die Hydroxid-Konzentration mittels pOH definieren, $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$. Aus dem Ionenprodukt des Wassers

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

leitet sich ab

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log_{10}K_w = \text{p}K_w = 14$$

Neutrales Wasser hat einen pH-Wert von 7, 1M HCl hat pH 0 (nicht 1!), 1M NaOH hat pH 14.

Bei sehr konzentrierten Lösungen sind Werte außerhalb des Bereichs 0–14 möglich.

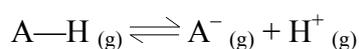
Der pH-Wert bietet ein quantitatives Maß für die Acidität/Basizität einer Lösung, aber nicht unbedingt für die Stärke der Säure/Base selbst (s. unten).

pH-Werte werden gemessen (i) ungefähr, mit pH-Papier (Mischung aus Indikatoren, Abschn. 9.6) oder (ii) genau, mit einem pH-Meter (Abschn. 12.9).

9.4 Säurekonstanten

9.4.1 Das Bezugssystem Wasser

Stärkere Säuren geben ihre Protonen leichter ab; die Gleichgewichtskonstante folgender Reaktion wäre ein absolutes Maß für die Säurestärke:



In der Gasphase sind jedoch solche Reaktionen unmöglich (Bildung freier Protonen). Es bleiben praktisch nur relative Messungen, bei denen die Protonen von einer Bezugsbase aufgenommen werden:



Die Bezugsbase der Wahl ist Wasser, das (i) ein wichtiges, häufiges und billiges Lösungsmittel ist (ii) die Mehrheit von Säuren und Basen gut löst (iii) amphoter ist und (iv) leichte Messungen erlaubt.

9.4.2 Definition der Säurekonstante

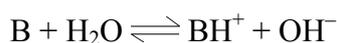
Für das Gleichgewicht $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+} + \text{A}^{-}$ gilt nach MWG die Gleichgewichtskonstante (*Säurekonstante*) K_S

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

$$\text{p}K_S = -\log_{10}[K_S]$$

also haben stärkere Säuren *kleinere* (ggf. negative) $\text{p}K_S$ -Werte.

Analoges gilt für Basen, Basenkonstanten K_B , $\text{p}K_B$ -Werte:



$$K_B = \frac{[\text{BH}^{+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{B}]}$$

$$\text{p}K_B = -\log_{10}[K_B]$$

Das Produkt
$$K_S \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

ist in dem Spezialfall interessant, wenn es sich um ein korrespondierendes Säure-Base-Paar handelt: B ist A^- , BH^+ ist AH , also gilt

$$K_S \cdot K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

oder
$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_w = 14$$

d. h. eine starke Säure ($\text{p}K_S$ klein) hat eine schwache korrespondierende Base ($\text{p}K_B$ groß) und umgekehrt.

Starke Säuren/Basen sind (wie starke Elektrolyte, Abschn. 8.6) in Wasser effektiv zu 100%,
schwache Säuren/Basen nur teilweise dissoziiert.

9.4.3 Nivellierender Effekt

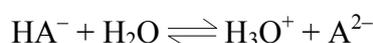
Sehr starke Säuren (etwa $K_S > 100$) sind in Wasser für alle praktischen Zwecke vollständig dissoziiert. Die einzige tatsächlich vorhandene Säure in einem solchen System ist dann H_3O^+ , das zugleich auch die stärkste Säure in Wasser ist; stärkere Säuren protonieren das Wasser und verlieren dabei ihre Identität. Alle starken Säuren sind also in Wasser gleich stark; die H_3O^+ -Konzentration ist gleich der *eingesetzten Säurekonzentration* C (vgl. Abschn. 8.6 und Abb. 9.1). Das ist der *nivellierende Effekt* des Wassers (Analoges gilt bei starken Basen).

Die Stärken der starken Säuren lassen sich nur durch die Anwendung anderer (stärker saurer) Lösungsmittel unterscheiden, die sich schwieriger protonieren lassen, z. B. Essigsäure, mit Eigendissoziation



9.4.4 Mehrbasige Säuren

Viele Säuren haben nur ein Wasserstoffatom, das als (formales) H^+ abgespalten werden kann; sie sind *einbasig* (z. B. Perchlorsäure HClO_4). Der Säurecharakter stammt meistens von OH-Gruppen; Perchlorsäure ist $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$. Es gibt aber auch *mehrbasige* Säuren wie Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \equiv \text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, dibasig, oder Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4 \equiv \text{OP}(\text{OH})_3$, tribasig. Dazu gibt es entsprechend viele Gleichgewichte sowie Säurekonstanten, z. B. bei einer dibasigen Säure



Sind die einzelnen Säurekonstanten K_{S1} und K_{S2} , so gilt $K_{S1} > K_{S2}$ (warum?) und für die Gesamtreaktion $K = K_{S1} \cdot K_{S2}$.

Mehrbasige Säuren bilden entsprechende *Salzreihen*, z. B. NaHSO_4 (*Natriumhydrogensulfat* oder *Natriumbisulfat*), Na_2SO_4 ; NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 .

9.4.5 pH-Wert von Säurelösungen

Es ist sehr wichtig, zwischen starken und schwachen Säuren zu unterscheiden (Abb. 9.1).

Bei einer starken Säure ist die $[\text{H}^+]$ -Konzentration gleich der eingesetzten Konzentration C .

Aufgabe: Wie ist der pH-Wert einer HCl-Lösung mit Konzentration (i) 10^{-1} M (ii) 10^{-3} M? **Lösung:** (i) pH = 1, (ii) pH = 3.

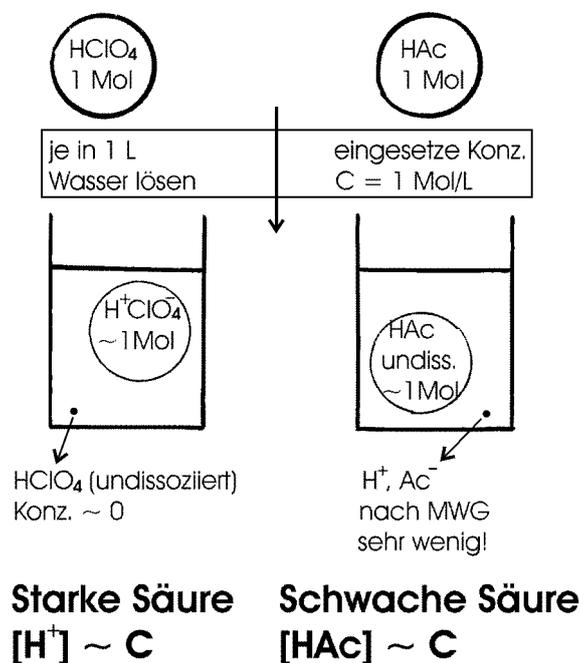


Abb. 9.1: Unterschiedliches Verhalten starker (links, am Beispiel Perchlorsäure) und schwacher (rechts, am Beispiel Essigsäure) Säuren bei eingesetzter Konzentration C .

Bei einer schwachen Säure gilt wie oben

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

Soweit es keine sonstigen Quellen von H^+ und A^- gibt, gilt

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

Zur Erinnerung: bei einer schwachen Säure ist nur ein geringer Anteil der eingesetzten Konzentration C dissoziiert:

$$[\text{HA}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C \quad (\text{da } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll C)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{(K_S \cdot C)}$$

$$\boxed{\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \log_{10} C)} \quad (\text{Achtung Minusvorzeichen!})$$

Das ist die gebräuchliche Näherungsformel für den pH-Wert einer schwachen Säure. Beispiel: Essigsäurelösung mit Konzentration 10^{-2} M, $\text{p}K_S = 4.75$; $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(4.75 + 2) \approx 3.4$.

9.4.6 pH-Wert von Säurelösungen: Zusammenfassung der Sonderfälle

Die ganz allgemeine Berechnung des pH-Werts einer Säurelösung ist recht kompliziert und führt oft zu kubischen Gleichungen; man muss berücksichtigen, wie viel Säure dissoziiert ist (ggf. MWG), und auch wie viel $[\text{H}^+]$ von der Eigendissoziation des Wassers stammt.¹²³ Es gibt allerdings (wie bereits gesehen) viele mögliche Näherungen, die die Berechnungen vereinfachen.

(1) Bei einbasigen starken Säuren (vollständig dissoziiert) gilt $[\text{H}^+] = C$, vorausgesetzt, die Verdünnung wird nicht zu groß. Falls nicht:

Aufgabe: Wie ist der pH-Wert einer HCl-Lösung mit Konzentration 10^{-7} M? **Lösung:** $\text{pH} = 7$ (neutral!!) ist unmöglich. Bei sehr niedrigen Säurekonzentrationen spielen auch die Protonen aus der Eigendissoziation des Wassers eine wichtige Rolle! Zwei Prozesse finden statt: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ sowie $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ (starke Säure, läuft vollständig nach rechts ab). Es dissoziiere a mol Wasser: dann gilt $[\text{H}^+] = 10^{-7} + a$, $[\text{OH}^-] = a$. Ionenprodukt des Wassers: $(10^{-7} + a)a = 10^{-14}$; Lösen auf a (quadratische Formel): $a = (\sqrt{5}-1)/2 \times 10^{-7}$, $[\text{H}^+] = (\sqrt{5}+1)/2 \times 10^{-7} = 1.62 \times 10^{-7}$ M, $\text{pH} = 6.79$.

(2) Bei einbasigen schwachen Säuren (MWG) gilt $[\text{H}^+] \approx \sqrt{(K_S \cdot C)}$, vorausgesetzt, (i) sehr wenig Säure dissoziiert ($[\text{HA}] \approx C$) und (ii) die Verdünnung wird nicht zu groß ($[\text{H}^+]$ vom Wasser ist vernachlässigbar).

Falls Bedingung (i) nicht stimmt, so ist K_S zu groß, und es gilt nicht mehr $[\text{HA}] \approx C$! Man muss eine quadratische Gleichung aufstellen und lösen.

¹²³ Für eine vollständigere Diskussion, s. z. B. https://de.wikibooks.org/wiki/Formelsammlung_Chemie/_Berechnung_des_pH-Wertes oder http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Acids_and_Bases/Ionization_Constants/Weak_Acids_and_Bases#Dilute_Weak_Acids_and_Bases.

Aufgabe: Wie ist der pH-Wert einer Dichloressigsäure-Lösung ($pK_S = 1.3$) mit Konzentration 10^{-1} M?

Lösung: Wenn ein signifikanter Anteil des HA dissoziiert, gilt $[HA] = C - [H^+]$. Nach MWG gilt $K_S = [H^+]^2 / (C - [H^+])$ oder $[H^+]^2 + K_S[H^+] - K_S C = 0$. Nach quadratischer Formel: $[H^+] = \frac{1}{2} \{-K_S + \sqrt{(K_S^2 + 4K_S C)}\} = 0.05$, $pH = 1.3$ (die negative Lösung ist unmöglich).

(3) Zweibasige Säuren können eine Mischung aus (1) und (2) darstellen. Bei der Schwefelsäure, obwohl man oft davon ausgeht, beide Protonen dissoziierten vollständig, gilt das strenggenommen nur für das erste; für das zweite gilt $K_{S2} = 0.01$.

Aufgabe: Wie ist der pH-Wert einer Schwefelsäure-Lösung mit Konzentration 0.01 M? **Tipp:** Das erste Proton dissoziiert vollständig; für das zweite verwende man die Methode (2) (es dissoziiere a mol HSO_4^-). Ergebnis: $pH = 1.85$.

(4) Bei zweibasigen schwachen Säuren ist die Mathematik des allgemeinen Falls extrem kompliziert. Eine brauchbare Näherung ist oft die Annahme, dass die zweite Dissoziation ausbleibt (in der Regel gilt $K_{S1} \gg K_{S2}$).

9.5 Dissoziationsgrad einer Säure

Der Dissoziationsgrad einer Säure heißt *Protolysegrad*, trägt das Symbol α und ist völlig analog dem Dissoziationsgrad anderer Elektrolyte (Abschn. 8.6). Wie oben gilt

$$K_S = \left(\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \right) C$$

oder als Näherung bei schwachen Säuren ($\alpha \ll 1$)

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_S}{C}}.$$

Starke Säuren haben bei allen Konzentrationen $\alpha \approx 1$.

Aufgabe: Wie ist der Dissoziationsgrad einer 1 M Essigsäurelösung? **Lösung:** $\alpha = \sqrt{(K_S/C)} = 0.0042$.

9.6 Indikatoren ¹²⁴

Ein Indikator ist ein organischer Farbstoff, dessen Farbe pH-abhängig ist.

Typische Indikatoren sind selbst schwache Säuren oder Basen. Die Farbe hängt vom Verhältnis [Säureform]/[Basenform] ab.

Beispiele: Die Diazofarbstoffe Methylorange und Methylrot, Abb. 9.2. ¹²⁵

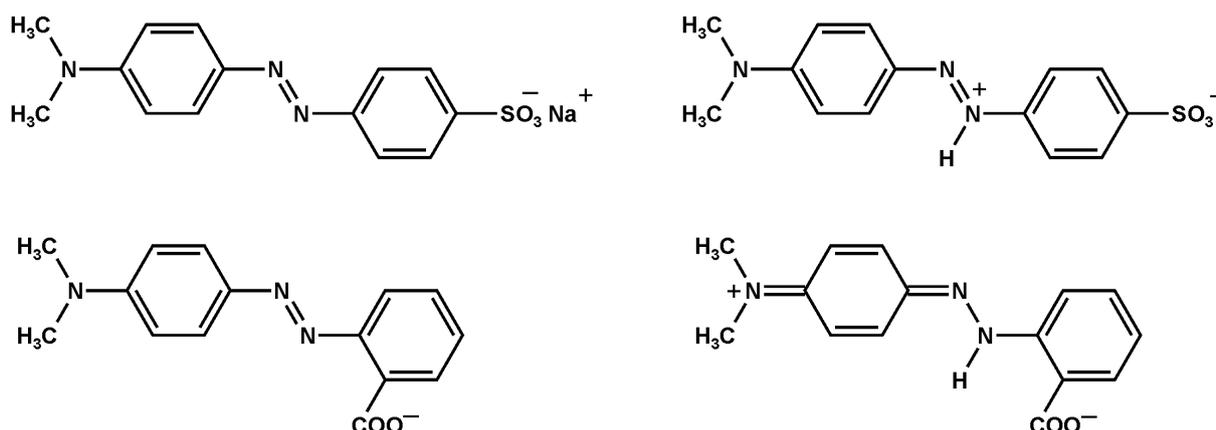


Abb. 9.26: Oben, Methylorange; unten, Methylrot. Links, Basenformen, gelb; rechts, Säureformen, rot.

Die Farbänderungen (Farbumschläge) finden im Bereich $\text{pH} \approx 3.1\text{--}4.4$ bzw. $4.2\text{--}6.3$ statt.

Bei einem Indikator, der eine schwache Säure "HIn" ist, ¹²⁶ gilt



$$K_{S(\text{In})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{pH} = \log_{10} \left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right) + \text{p}K_{S(\text{In})}$$

Am Umschlagpunkt gilt [Säureform] = [Basenform], d. h. $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$, also $\text{pH} = \text{p}K_{S(\text{In})}$. Der Umschlagbereich (per Auge) ist etwa $\text{pH} \approx \text{p}K_{S(\text{In})} \pm 1$.

¹²⁴ In diesem Kapitel werden nur *Säure-Base*-Indikatoren diskutiert; es gibt andere Typen (z. B. Redox-Indikatoren, Kap. 11).

¹²⁵ Beide werden als wasserlösliche Natriumsalze (Basenformen!) verkauft; in der Abb. wird das Natrium nur bei Methylorange explizit angegeben.

¹²⁶ (i) hier: In = Indikator, nicht In = Indium! (ii) Ist Methylorange eine schwache Säure?

9.7 pH-Werte von Salzlösungen

Viele Salzlösungen reagieren erwartungsgemäß neutral, insbesondere Salze von typischen starken Säuren und Basen. Man kann jedoch insgesamt vier Fälle unterscheiden:

- (i) Salze starker Säuren mit starken Basen, z. B. NaCl-Lösung. $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ ist keine Kationensäure, Cl^- ist kaum basisch. Die Lösung ist neutral, pH 7.
- (ii) Salze starker Säuren mit schwachen Basen, z. B. Ammoniumchlorid (bildet sich aus der starken Säure HCl und der schwachen Base NH_3). NH_4^+ ist schwach sauer (vgl. Abschnitt 9.2.3), Cl^- ist kaum basisch, also reagiert die Lösung schwach sauer (die starke Säure "gewinnt").



$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(K_S \cdot [\text{NH}_4^+]})$$

Da NH_4Cl rein ionisch ist, und es gilt $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]$ (schwache Säure), so folgt $[\text{NH}_4^+] \approx C$, $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{(K_S C)}$. Bei $\text{p}K_S = 9.25$, $C = 0.1 \text{ M}$ ergibt sich ein pH-Wert von 5.1.

- (iii) Salze schwacher Säuren mit starken Basen, z. B. Natriumacetat (bildet sich aus der schwachen Säure HAc und der starken Base NaOH). Na^+ ist nicht sauer, Acetat ist mäßig basisch, also reagiert die Lösung basisch (die starke Base "gewinnt").



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(K_B \cdot [\text{Ac}^-])}$$

Analog zu (ii) gilt für die schwache Base Acetat $[\text{Ac}^-] \approx C$, $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{(K_B \cdot C)}$. Bei $\text{p}K_S(\text{HAc}) = 4.75$ gilt $\text{p}K_B(\text{Ac}^-) = 9.25$ ($\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_w = 14$), bei $C = 0.1 \text{ M}$ ergibt sich ein pOH-Wert von 5.1, $\text{pH} = 8.9$. Es ist nur Zufall, dass $\text{p}K_S(\text{NH}_4^+) = \text{p}K_B(\text{Ac}^-)$!

- (iv) Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen, z. B. Ammoniumacetat. Beide Ionen gehen Protolysereaktionen mit Wasser ein, das Ergebnis hängt von den relativen Säure-Base-Stärken ab. Hier gilt zufällig $\text{p}K_S(\text{NH}_4^+) = \text{p}K_B(\text{Acetat})$, so dass die Lösung neutral reagiert.

9.8 Säure-Base-Titrationen ¹²⁷

Die Reaktionen von Brønsted-Säuren mit Brønsted-Basen kennen wir als Neutralisation. Bei gleichen Molmengen H^+ und OH^- ist die Neutralisation vollständig. Bei einer *Säure-Base-Titration* hat man ein definiertes, genau gemessenes Volumen der einen Lösung, einer Säure bzw. Base mit unbekannter Konzentration, im Reaktionskolben und versetzt diese mit kleinen Zugaben der anderen Lösung, einer Base bzw. Säure mit *genau bekannter Konzentration*, aus der Bürette. Man verwendet einen Indikator und achtet auf Farbänderungen (Abb. 9.3). Am Äquivalenzpunkt, zu erkennen am Farbumschlag des Indikators, wird das Volumen der zugegebenen Lösung notiert und daraus der Säure- bzw. Basegehalt der unbekanntes Lösung berechnet. Solche Vorgänge bilden die Basis der *Maßanalyse (Volumetrie)*.

Wie funktioniert dieses Verfahren, und welche Indikatoren sind geeignet? Nehmen wir zunächst an, es wird *nicht* mit einem Indikator gearbeitet, sondern der pH-Wert wird nach jeder Zugabe mit einem pH-Meter (Abschn. 12.9) gemessen. Tragen wir pH-Wert gegen Säure/Base-Molverhältnis *auch über den Neutralisationspunkt hinaus* auf, so erhalten wir *Titrationsskurven* (Abb. 9.4–9.7).

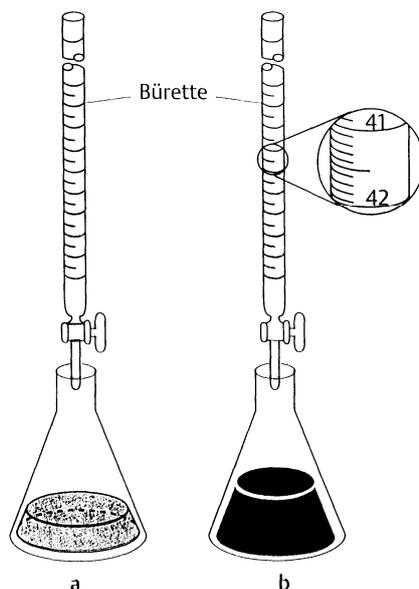


Abb. 9.3: Durchführung einer Titration. (a) Die zu bestimmende Probe befindet sich im Kolben zusammen mit etwas Indikator; in der Bürette ist eine Lösung genau bekannter Konzentration. (b) Aus der Bürette wird so viel Lösung in den Kolben gegeben, bis der Indikator bei vollständiger Neutralisation gerade zum Farbumschlag kommt.

¹²⁷ In diesem Kapitel werden nur *Säure-Base-Titrationen* diskutiert; es gibt andere Typen (Kap. 11).

Wie im letzten Abschnitt gibt es vier Fälle:

- (i) Titration einer starken Säure mit einer starken Base (Abb. 9.4). Liegt die Säure vor und wird mit der Base titriert, so verläuft die Kurve von oben links nach unten rechts; Liegt die Base vor und wird mit der Säure titriert, so verläuft die Kurve von unten rechts nach oben links – sie ist aber dieselbe Kurve! Der Äquivalenzpunkt liegt bei Molverhältnis 1:1, der Neutralpunkt bei pH 7. Man merkt eine sprunghafte Änderung des pH-Werts über mehrere pH-Einheiten (etwa von pH 5 bis 9, vgl. Tab. 9.2) in der Nähe des Äquivalenzpunkts, der in der Mitte der "Steilstrecke" liegt und mit dem Neutralpunkt zusammenfällt. Man könnte bei der normalen Titration irgendeinen Indikator wählen, dessen Umschlagbereich im Bereich der schnellen pH-Änderung liegt, z. B. Methylrot (s. o.) oder Phenolphthalein (farblos → rot, pH 8–10).
- (ii) Titration einer starken Säure mit einer schwachen Base, z. B. $\text{HClO}_4/\text{NH}_3$ (Abb. 9.5). Die Steilstrecke ist kürzer als bei (i) und ist zu sauren pH-Werten verschoben (vgl. Tab. 9.3). Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt (Mitte der Steilstrecke) ist somit < 7 (die starke Säure "gewinnt"! – vgl. Abschn. 9.7). Als Indikator ist Methylrot geeignet, Phenolphthalein ungeeignet.
- (iii) Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base, z. B. HAc/NaOH (Abb. 9.6). Die Steilstrecke ist kürzer als bei (i) und ist zu basischen pH-Werten verschoben. Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt ist > 7 (die starke Base "gewinnt"!). Als Indikator ist Phenolphthalein geeignet, Methylrot ungeeignet.
- (iv) Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base, z. B. HAc/NH_3 (Abb. 9.7). Es gibt keine sprunghafte pH-Änderung mehr, die Titration ist mit Normalmethoden unmöglich.

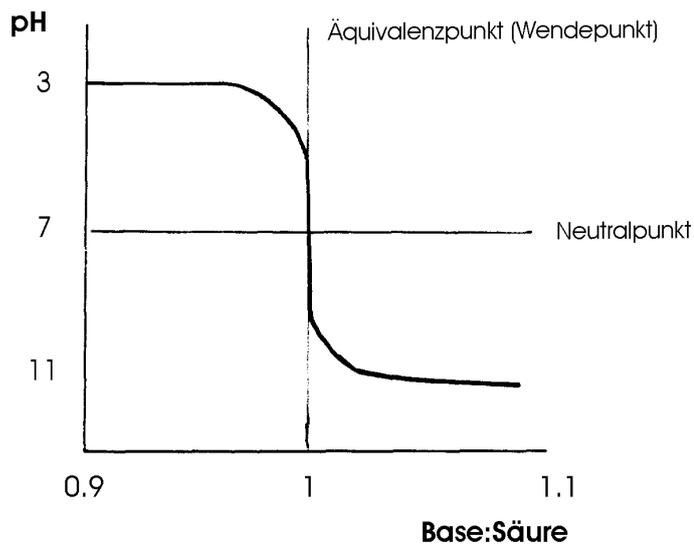


Abb. 9.4: Titration einer starken Säure mit einer starken Base (Konzentrationen 0.001 M). Liegt die Säure vor und wird mit der Base titriert, so verläuft die Kurve von oben links nach unten rechts.

Tab. 9.2. Tatsächliche pH-Werte für eine zur Abb. 9.4 analoge Titration mit 1 M NaOH (Bürette) gegen 1 L einer 0.05 M HCl-Lösung.

NaOH mL (\equiv mmol)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (M)	pH
0	5×10^{-2}	1.3
10	4×10^{-2}	1.3
40	1×10^{-2}	2
45	5×10^{-3}	2.3
49	1×10^{-3}	3
49.9	1×10^{-4}	4
50	1×10^{-7}	7
50.1	1×10^{-10}	10
51	1×10^{-11}	11
55	2×10^{-12}	11.7
60	1×10^{-12}	12
100	5×10^{-13}	12.7

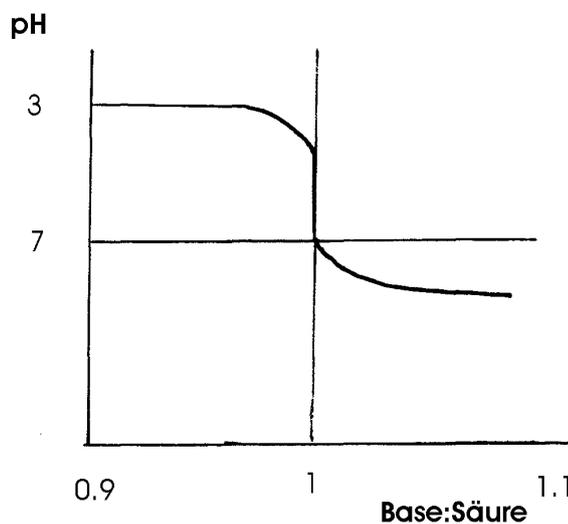


Abb. 9.5: Titration einer starken Säure mit einer schwachen Base

Tab. 9.3. Tatsächliche pH-Werte für eine zur Abb. 9.5 analoge Titration mit 1 M HCl (Bürette) gegen 1 L einer 0.05 M Ammoniaklösung. Die entsprechende Titrationskurve beginnt "unten rechts"!

HCl mL (\equiv mmol)	[OH ⁻] (M)	pH
0	5.9×10^{-4}	10.8
10	7.9×10^{-5}	9.9
25	1.7×10^{-5}	9.2
40	4.4×10^{-6}	8.6
45	1.9×10^{-6}	8.3
50	3×10^{-9}	5.5
51	1×10^{-11}	3
55	2×10^{-12}	2.3
60	1×10^{-12}	2
100	2×10^{-13}	1.3

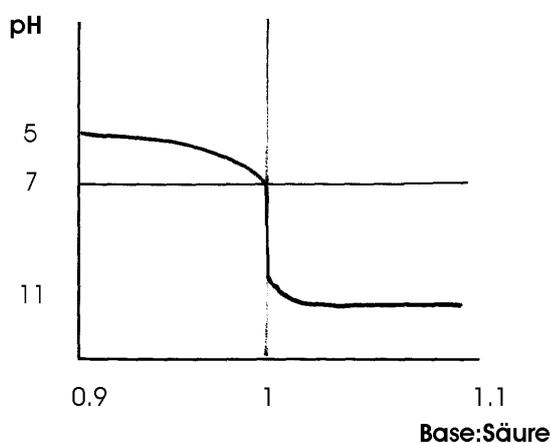


Abb. 9.6: Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

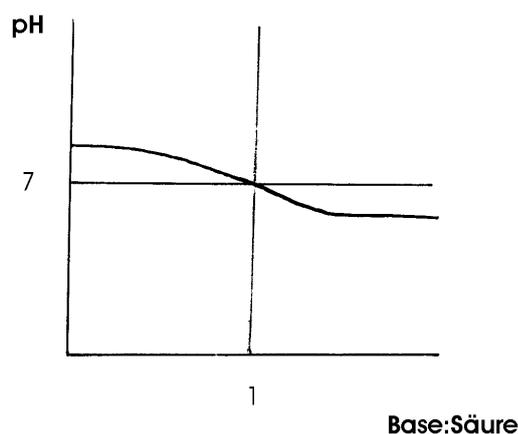


Abb. 9.7: Versuchte Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base. Zufällig beträgt der pH-Wert am Äquivalenzpunkt 7 (s. Abschn. 9.7).

Eine weitere Art der Säure-Base-Titration ist die *konduktimetrische* Titration (engl. *conduction* = Leitfähigkeit). Diese beruht auf der Tatsache, dass die Ionen H⁺ und OH⁻ eine signifikant größere Leitfähigkeit als alle anderen Ionen haben. Sie müssen sich nämlich nicht

durch die Lösung bewegen, sondern können Protonen "weiterreichen". Dieser *Protonensprung* wird für H^+ in Abb. 9.8 verdeutlicht (wie sieht der entsprechende Mechanismus für OH^- aus?). Bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base wird die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ein Minimum erreichen (Abb. 9.9).

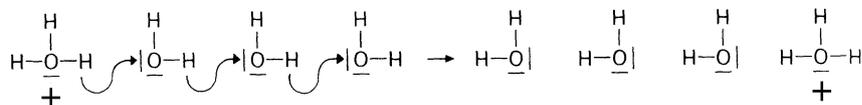


Abb. 9.8: Der "Protonensprung" in saurer Lösung.

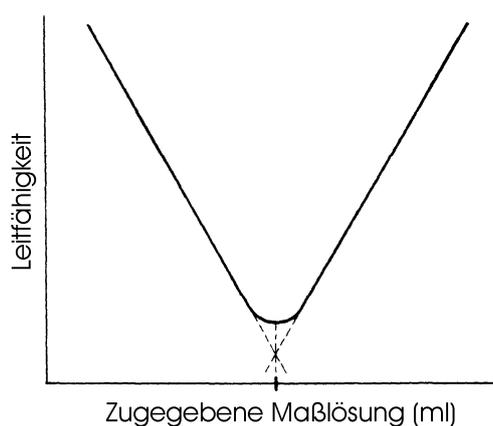


Abb. 9.9: Verlauf einer konduktimetrischen Titration.

9.9 Pufferlösungen

Pufferlösungen sind Lösungen, die ihren pH-Wert auch bei Zugabe erheblicher Mengen Säure oder Base nur wenig ändern.

Es gibt mehrere Typen; der häufigste besteht aus einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure und eines Salzes derselben Säure, z. B. Essigsäure mit Natriumacetat.



$$K_S = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$pH = \log_{10} \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right) + pK_S$$

Bei gleichen eingesetzten Konzentrationen an HAc und NaAc gilt $pH = pK_S$.

Was passiert bei Säure-Zugabe? Nach le Chatelier reagiert sie mit Acetat zu Essigsäure, das zusätzliche $[H_3O^+]$ wird "absorbiert". Bei Zugabe von Base reagiert diese mit Essigsäure zu Acetat, das zusätzliche OH^- wird entfernt.

¹²⁸ Weil das Ac^- nicht nur von der Säure, sondern auch (hauptsächlich) vom Natriumacetat stammt.

Rechenbeispiel: 1 L Lösung mit je 1 Mol HAc und NaAc hat pH 4.75 (= pK_S , s. o.). Zu dieser Pufferlösung geben wir 0.1 mol HCl (idealisiert ohne Volumenänderung). Diese zusätzliche Säure wird durch die Pufferwirkung entfernt:



Die neuen Konzentrationen sind $[\text{Ac}^-]$ 0.9 M und $[\text{HAc}]$ 1.1 M, also

$$\text{pH} = \log_{10}(0.9/1.1) + 4.75 = 4.66$$

Der pH-Wert ändert sich um < 0.1 . Wenn wir 0.1 mol HCl in 1 mol Wasser lösen, ändert sich der pH-Wert von 7 auf 1!

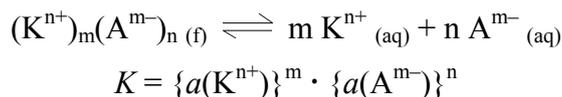
Andere Puffertypen:

- (i) Eine schwache Base mit einem Salz derselben Base, z. B. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
- (ii) Hydrogensealze mehrbasigen Säuren (z. B. Phosphate, vgl. biologische Systeme)
- (iii) Moleküle mit schwach basischen sowie schwach sauren Funktionen im selben Molekül, z. B. Glycin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

10. Löslichkeitsprodukt

10.1 Definition

Bei einem gelösten Stoff entspricht die Löslichkeit einer Art Gleichgewicht (Abschn. 8.4). Bei einem Salz, das ein starker Elektrolyt ist¹²⁹ und allgemein als $(K^{n+})_m(A^{m-})_n$ formuliert wird, gilt für das Gleichgewicht zwischen gesättigter Lösung und Bodensatz:

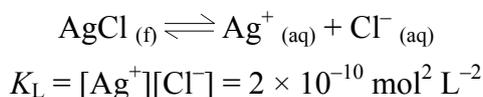


wobei a die *Aktivitäten* sind. Bereits bei mäßig konzentrierten Elektrolytlösungen sind die Aktivitätskoeffizienten $f \ll 1$ (Abschn. 6.5). Es gilt **nur bei schwerlöslichen** ("unlöslichen") **Salzen** die Näherung $f \approx 1$, Aktivität \approx Konzentration, und somit

$$K_L = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

K_L (alternatives Symbol: K_{LP}) ist das *Löslichkeitsprodukt*. Da es sich um extrem kleine Zahlen handelt, definiert man zur leichteren Handhabung $pK_L = -\log_{10} K_L$.

Ein häufig verwendetes Beispiel ist Silberchlorid AgCl:



Man kann drei Fälle unterscheiden:

- (i) $[Ag^+][Cl^-] < K_L$. Die (extrem dünne) Lösung ist ungesättigt (kein Gleichgewichtssystem), es fällt kein AgCl aus.
- (ii) $[Ag^+][Cl^-] = K_L$. Die Lösung ist gesättigt. In der Regel gilt $[Ag^+] = [Cl^-]$, es sei denn, es gibt andere Quellen eines Ions (z. B. AgCl in NaCl-Lösung, s. u.).
- (iii) $[Ag^+][Cl^-] > K_L$. Die Lösung ist übersättigt und damit metastabil. In der Regel fallen schwerlösliche Salze sofort aus solchen Lösungen aus, und zwar so lange, bis $[Ag^+][Cl^-] = K_L$ (das Gleichgewicht wird wiederhergestellt).

Man kann also den K_L -Wert benutzen, um Fällungen vorherzusagen.¹³⁰

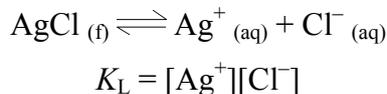
¹²⁹ Was für Salze wären *keine* starken Elektrolyte?!

¹³⁰ Einschränkung: eine hohe Konzentrationen anderer Ionen ändert die Aktivitäten; sie werden *kleiner* und die Löslichkeit *höher*. z. B. löst sich AgCl um 10% mehr in 1 M KNO₃-Lösung.

10.2 Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Bei 1:1-Salzen ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt einfach.

Beispiel: Bei AgCl sei die Löslichkeit L mol/L.



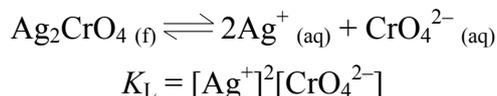
Wenn es keine weiteren Quellen der Ionen $[\text{Ag}^+]$ und $[\text{Cl}^-]$ gibt (reine AgCl-Lösung), so gilt

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = L$$

$$K_L = L^2$$

und somit $L = 1.4 \times 10^{-5}$ M.

Bei Salzen anderer Zusammensetzung wird es etwas komplizierter, denn die Konzentrationen der einzelnen Ionen sind nicht gleich; z. B. Silberchromat Ag_2CrO_4 :



Bei einer Löslichkeit L gilt

$$[\text{Ag}^+] = 2L, [\text{CrO}_4^{2-}] = L$$

$$K_L = 4L^3$$

Bei $K_L = 3 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ errechnet sich L zu 9.1×10^{-5} M.

Aufgabe: (a) Wie ist die erwartete Oxidationszahl von Thallium, wenn der Inert-Paar-Effekt zutrifft? (b) Mindestens 82.0 mL Wasser werden für die vollständige Auflösung von 0.256 g Thalliumchlorid benötigt. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Thalliumchlorid.

Lösung: (a) Tl steht in der 3. Hauptgruppe (Kap. 16), also max. Oxidationszahl +III, mit Inert-Paar-Effekt +I. (b) TlCl, Molmasse 239.83, 0.256 g sind $0.256/239.83 = 1.067 \times 10^{-3}$ mol. In 1 L wären also gelöst $1.067 \times 10^{-3} \times 1000/82 = 0.01302$ mol; $K_L = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = (0.01302)^2 = 1.694 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$.

10.3 Gleichioniger Zusatz

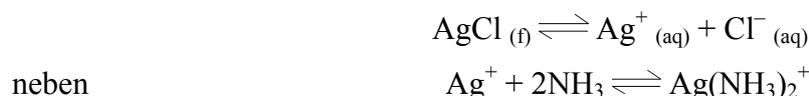
Ein gleichioniger Zusatz (z. B. bei Silberchlorid der Zusatz von Ag^+ bzw. Cl^-) setzt die Löslichkeit herab. Beispiel: wie ist die Löslichkeit von AgCl in 0.1 M NaCl -Lösung? Da $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$ (es kommt verhältnismäßig sehr wenig Chlorid vom Silberchlorid), so ist $L = [\text{Ag}^+] = K_L/0.1 = 2 \times 10^{-9} \text{ M}$.

10.4 Fällungen in der chemischen Analyse

Fällungen in der qualitativen chemischen Analyse sind sehr wichtig. Ebenso wichtig ist es, Niederschläge wieder aufzulösen (Spezifizität!). Wenn man Carbonate fällt, so kann man den Niederschlag durch Zugabe einer Säure wieder lösen, es gibt konkurrierende Gleichgewichte:



Wenn man $[\text{CO}_3^{2-}]$ mit H^+ herabsetzt, so löst sich MCO_3 , um das Gleichgewicht wiederherzustellen (le Chatelier). Analog ist es bei der Wiederauflösung von Silberchlorid mittels Ammoniak:



Auch in der quantitativen Analyse sind Fällungen von prinzipieller Bedeutung. Oft handelt es sich um schwerlösliche Silbersalze, z. B. die Chloridbestimmung. Es wird mit Ag^+ aus der Bürette in Gegenwart von Chromat titriert. Am Endpunkt wird kein weißes AgCl mehr gebildet, Silberchromat (rot) wird gefällt.¹³¹ Alternativ kann Silberchlorid gravimetrisch bestimmt werden (abfiltrieren, waschen, trocknen, wiegen).

¹³¹ Warum wird AgCl als erstes gefällt, wenn sein Löslichkeitsprodukt größer ist als das von Silberchromat?

11. Redoxreaktionen

11.1 Oxidation und Reduktion

Oxidation und *Reduktion* sind Reaktionstypen. Wie Säure/Base sind diese Begriffe sehr alt. Ursprünglich war Oxidation eine Reaktion, bei der sich eine Substanz mit Sauerstoff (engl. *oxygen*) verbindet, während Reduktion das Gegenteil, den Entzug von Sauerstoff, bedeutete:



Später wurden diese Begriffe erweitert, so dass Oxidation auch den Entzug von Wasserstoff und Reduktion auch die Vereinigung mit Wasserstoff bedeutete:



Noch später versuchte man die Begriffe anhand von "Wertigkeit" zu definieren, Oxidation als Erhöhung und Reduktion als Herabsetzung der Wertigkeit:



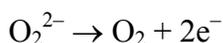
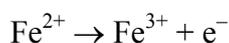
(einwertiges Kupfer wird zu zweiwertigem, wird also oxidiert). Das Problem hierbei war die vage Definition von "Wertigkeit".

Die heutigen Definitionen basieren auf Elektronenübertragung:

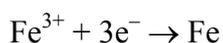
Oxidation ist die Entfernung von Elektronen aus einem Atom/Molekül/Ion.

Reduktion ist die Aufnahme von Elektronen durch ein Atom/Molekül/Ion.

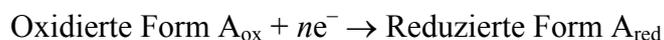
z. B. Oxidation:



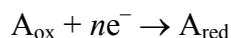
und Reduktion:



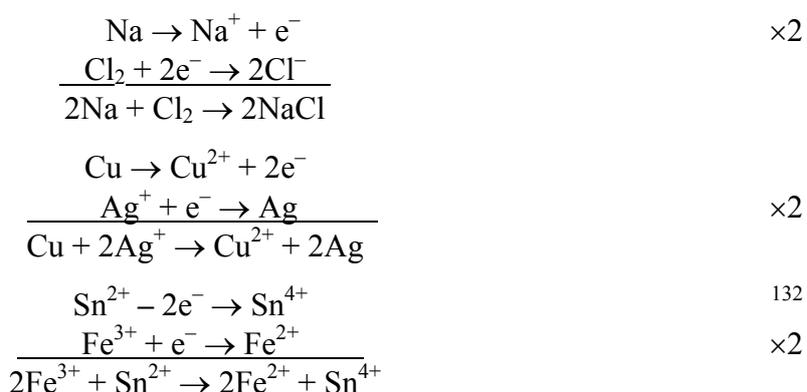
Als verallgemeinerte Reduktion lässt sich schreiben



Freie Elektronen gibt es unter Normalbedingungen nicht; somit müssen die Elektronen, die bei einer *Oxidation* abgegeben werden, bei einer gekoppelten *Reduktion* wieder aufgenommen werden:



Dabei entsteht der Begriff einer *Redoxreaktion*. In den Gleichungen stellen A_{ox} und A_{red} bzw. B_{ox} und B_{red} *Redoxpaare* dar. Konventionsgemäß wird ein einzelnes Redoxpaar ohne weiteren Zusammenhang in Richtung Reduktion geschrieben; bei gekoppelter Reduktion/Oxidation gilt das natürlich nicht. Konkrete Beispiele:



Oxidationsmittel sind Elektronenakzeptoren, die anderen Spezies Elektronen entnehmen und dabei selbst *reduziert* werden. *Reduktionsmittel* sind Elektronendonoren, die auf andere Spezies Elektronen übertragen und dabei selbst *oxidiert* werden.

Redoxreaktionen können also als Elektronenübertragungen vom Reduktionsmittel zum Oxidationsmittel angesehen werden (analog zur Protonenübertragung bei Brønsted-Säure-Base-Reaktionen). Analog gilt auch: ist A_{ox} ein starkes Oxidationsmittel, so ist A_{red} ein schwaches Reduktionsmittel. Analog ist auch der Bedarf, Redox-"Kraft" auf quantitative Basis zu stellen (Kap. 12).

¹³² Bei Oxidation können Elektronen auf der linken Seite der Gleichung abgezogen werden.

11.2 Oxidationszahlen

Der Begriff *Oxidationszahl* (Synonym: *Oxidationsstufe*) entspricht dem Versuch, den alten Begriff "Wertigkeit" eindeutiger zu definieren.

Bei den meisten o.g. Beispielen sind die Ionenladungen leicht zu erkennen, so dass man leicht sieht, welches Atom oxidiert bzw. reduziert wurde. Wie erkennt man aber, an welchem Atom einer mehratomigen Spezies der Elektronenübergang erfolgt? Zu diesem Zweck wurde der Begriff *Oxidationszahl* entwickelt; die Oxidationszahl ist eine Art formale Ladung, die auch für kovalent gebundene Atome gilt.¹³³

Die Oxidationszahl eines Atoms ist die Ladung, die dieses Atom hätte, wenn die Elektronen aller seiner Bindungen dem jeweils elektronegativeren Partner (Bindungsteilnehmer) zugeordnet würden.

Oxidationszahlen werden als römische Zahlen geschrieben und haben **nur** einen formalen Sinn. Wie wird einem Atom eine Oxidationszahl zugeordnet?

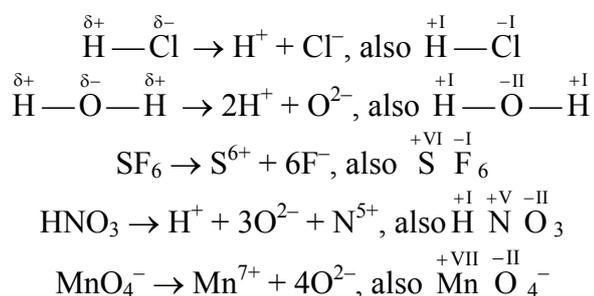
Regel 1: Im elementaren Zustand haben Atome die Oxidationszahl Null ¹³⁴



Regel 2: Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ladung



Regel 3: Mehratomige Spezies werden gedanklich in Ionen aufgeteilt, wobei die Elektronen einer gemeinsamen Bindung immer dem elektronegativeren Partner zugeteilt werden (auch wenn dieser Vorgang chemisch undenkbar wäre):



¹³³ Nicht mit der Formalladung bei Lewis-Formeln (Abschn. 4.2.2) verwechseln!

¹³⁴ Die alten Römer hatten allerdings keine Null!

Folgerungen: (i) Die Summe der Oxidationszahlen einer Spezies ist gleich ihrer tatsächlichen Ladung. (ii) F ist immer $\overset{-1}{\text{F}}$ (außer $\overset{0}{\text{F}}$ im Element); O ist meistens $\overset{-2}{\text{O}}$ (außer $\overset{0}{\text{O}}$ im Element, $\overset{+2}{\text{O}}$ bei OF_2 und $\overset{-1}{\text{O}}$ bei Peroxiden); H ist meistens $\overset{+1}{\text{H}}$ (außer $\overset{0}{\text{H}}$ im Element und $\overset{-1}{\text{H}}$ bei ionischen und polaren Hydriden). (iii) Bei Metallkomplexen werden die Liganden in der üblichen Form "entfernt": $[\overset{+4}{\text{Mo}}(\text{CN})_8]^{4-}$.

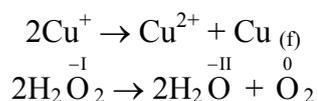
Bei voll ausgeschriebenen Element- und Verbindungsnamen werden Oxidationszahlen hinten in Klammern angesetzt: Schwefel(IV) (gesprochen: Schwefel-Vier), Hexacyanoferrat(III).

Oxidationszahlen dienen als organisierendes Konzept bei der Stoffchemie ("Chemie der Schwefel(IV)-Verbindungen"), aber hauptsächlich als Hilfsmittel bei Redoxreaktionen (s. u.).

11.3 Disproportionierung und Redoxamphoterie

Disproportionierungen stellen eine besondere Art Redoxreaktion dar, bei der ein Element in einer **mittleren** Oxidationsstufe in eine **niedrigere** sowie eine **höhere** Oxidationsstufe übergeht.

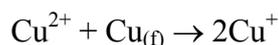
Beispiele: Verhalten von Cu^+ in Wasser, Zerfall von Wasserstoffperoxid



Stoffe, die disproportionieren, können naturgemäß sowohl als Oxidationsmittel als auch als Reduktionsmittel fungieren (je nach Bedingungen), sind also *redoxamphoter* (vgl. Amphoterie bei Säuren und Basen, Abschn. 9.2.3), z. B. Wasserstoffperoxid (Abschn. 20.3):



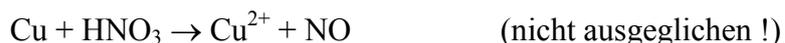
Das umgekehrte Verfahren zur Disproportionierung heißt *Komproportionierung*; bei Kupfer läuft diese Reaktion tatsächlich (Synthese einiger Kupfer(I)-Verbindungen):



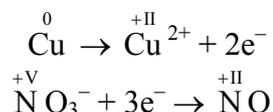
11.4 Ausgleichen von Redoxgleichungen

Das Ausgleichen von Reaktionsgleichungen ist für Anfänger oft schwierig; umso schwieriger, wenn es sich um komplizierte Gleichungen mit ggf. großen stöchiometrischen Vorfaktoren handelt. Mit Hilfe von Oxidationszahlen kann man Regeln (blindlings) folgen, um ausgeglichene Gleichungen zu bekommen.

Beispiel: Synthese von Stickstoffmonoxid aus halbkonzentrierter Salpetersäure und Kupfer:



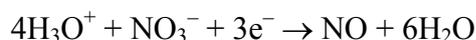
Regel 1: Redoxpaare trennen (die Zahl der Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Oxidationszahlen, ggf. \times Zahl der Atome):



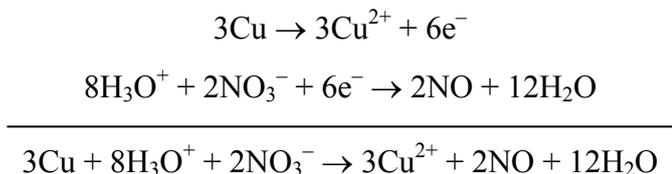
Regel 2: Elektroneutralität durch H_3O^+ (oder H^+) bzw. OH^- herstellen (falls notwendig):



Regel 3: Stoffbilanz mit H_2O herstellen:



Regel 4: Redoxpaare so kombinieren, dass die Elektronenzahlen sich aufheben:



Wer "ganze Moleküle" lieber hat, kann die Kupferionen mit sechs Nitraten versehen:



oder vereinfacht



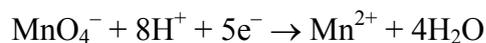
Tipp: Viele Oxidationsmittel sind Oxoanionen, von denen die Oxogruppen zu Wasser werden; das erfolgt in der Regel durch Ansäuerung.

Aufgabe: Gleichen Sie folgende Gleichung aus (Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Sulfat mittels Permanganat in saurer Lösung): $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

11.5 Redox titrationen ¹³⁵

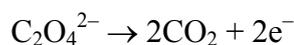
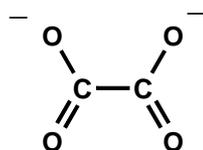
Auch Redoxreaktionen eignen sich für Titrations. Hier einige Beispiele in Notizenform:

(i) Permanganat in saurer Lösung

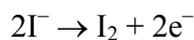


Indikator: Permanganat selbst (tiefviolett, in verdünnter Lösung rosa)

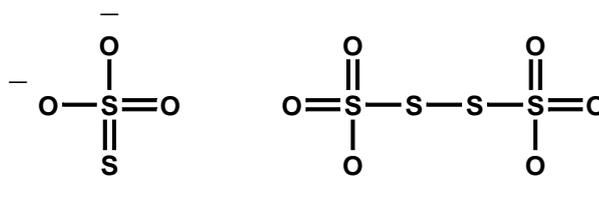
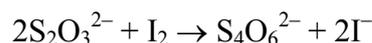
Typische Reaktion: Oxidation von Oxalat zu CO_2



(ii) Iodometrie



Anschließend wird das freigesetzte Iod mit Thiosulfat titriert:



Thiosulfat

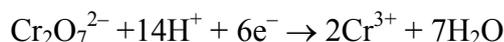
Tetrathionat

Indikator: Stärke (bildet mit Iod einen dunkelblauen Komplex)

Typische Reaktion: Kupferbestimmung



(iii) Dichromat in saurer Lösung



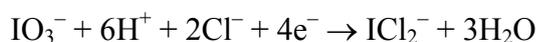
Indikator: je nach Reaktion, oxidationsempfindliche organische Farbstoffe

Typische Reaktion: Eisenbestimmung ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)

(iv) Periodat in saurer Lösung



(v) Iodat in Salzsäure (Andrews-Titration)



Aufgabe: Berechnen Sie die wichtigen Oxidationszahlen bei diesen Redoxreaktionen.

¹³⁵ Formelbilder in diesem Abschnitt *ohne* freie Elektronenpaare!

12. Elektrochemie

12.1 Erzwungener Redoxvorgang (Elektrolyse)

Als bekanntes Experiment dient die *Elektrolyse* als passende Einleitung zum Thema "Elektrochemie". Man verwendet eine äußere Spannungsquelle als "Elektronenpumpe" (Abb. 12.1). Elektronen verlassen die Spannungsquelle am negativen Pol und bewegen sich im äußeren Stromkreis von niedrigerem zu höherem Potential, also von der Anode der Elektrolysezelle zur Kathode; die konventionelle Stromrichtung (von + zu -) ist definiert entgegen dem Elektronenstrom. In der Lösung wandern Kationen zur Kathode, wo sie reduziert werden (Elektronen aufnehmen) können; Anionen wandern zur Anode, wo sie oxidiert werden (Elektronen abgeben) können. Die *Elektrolyse* (chemische Veränderung(en) einer leitenden Lösung bzw. Schmelze als Folge(n) einer angelegten Spannung) findet je nach System erst ab einer charakteristischen *Zersetzungsspannung* statt; darunter passiert nichts.

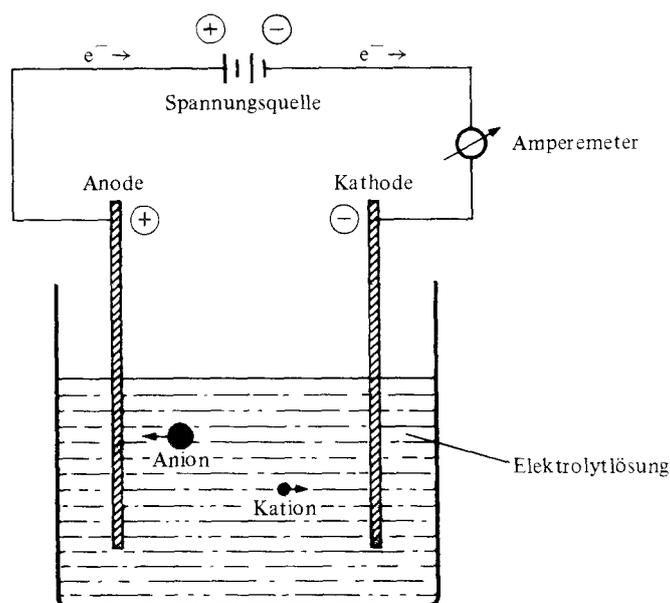


Abb. 12.1: Elektrolyse

Beispiel: Elektrolyse einer NaCl-Schmelze bei 850 °C. Oberhalb der Zersetzungsspannung beobachtet man



Erzwungene Reaktionen haben definitionsgemäß $\Delta G > 0$. Die Rückreaktion (hier $\text{Na} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$) ist somit günstig und muss (wenn nicht kinetisch gehemmt) durch eine räumliche Trennung der Produkte verhindert werden.

Die elektrische Arbeit ist durch das Produkt $I \cdot t \cdot U$ (Stromstärke \times Zeit \times Spannung) gegeben. Bei 1 Mol NaCl ist $I \cdot t$ gleich 1 Mol Elektronen (1 *faraday* $F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$). Faraday hat die elektrochemischen Gesetze entdeckt, die seinen Namen tragen: 1. Die Stoffmenge eines abgeschiedenen Stoffes ist proportional zur Ladungsmenge. 2. Die Stoffmengen sind umgekehrt proportional zur Wertigkeit der Ionen (doppelt geladene Ionen brauchen zweimal so viel Ladung/Mol).

Fortsetzung Elektrolyse s. Abschn. 12.8!

12.2 Spontane Redoxvorgänge

Der umgekehrte Vorgang zur Elektrolyse ist der spontane Redoxvorgang ($\Delta G < 0$), aus dem elektrische Energie gewonnen werden kann. Ein solcher Vorgang muss aus *zwei* Redoxpaaren (Kap. 11) bestehen; die zwei Systeme werden nicht im selben Gefäß miteinander vermischt, sondern getrennt gehalten und über den Stromkreis miteinander verbunden. *Einzelne* Redoxpaare (*Halbzellen*) haben unterschiedliche Tendenzen, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben; wenn *zwei* Halbzellen miteinander verbunden werden, wird es zu einer Potentialdifferenz kommen, und es wird Strom fließen.

Einzelne Halbzellen können *nicht* untersucht werden, denn es kann kein Strom fließen.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Redoxpaaren, die zu einer ganzen *elektrochemischen Zelle* (oder: *Redoxkette*) kombiniert werden, ist als elektrische Spannung messbar und dient als quantitatives Maß der Redoxkraft. Strom fließt vom höheren zum niedrigeren Potential.

Es gibt verschiedene Formen einer Halbzelle, klassifiziert nach chemischer Natur :

- (i) Eine Metallelektrode in einer Lösung eines Salzes desselben Metalls: *galvanisches Element* (Abb. 12.2).
- (ii) Beide Komponenten des Redoxpaares befinden sich in Lösung, die inerte Elektrode (oft Platin ¹³⁶) nimmt an der Reaktion nicht teil: *Fremdelektrode* (Abb. 12.3).
- (iii) Ein Gas (über inerte Elektrode) in einer Lösung eines seiner "Salze":¹³⁷ *Gaselektrode* (zwei zusammen bilden eine *Gaskette*, Abb. 12.4).
- (iv) Ein Metall, beschichtet mit einem unlöslichen Salz desselben Metalls; in der Lösung ist ein lösliches Salz desselben Anions: *Salzelektrode* (Abb. 12.7).

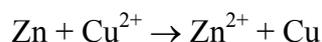
¹³⁶ Platin ist zwar chemisch sehr inert, dafür aber teuer. Darüber hinaus müssen die Platinoberflächen absolut sauber gehalten werden; sie werden leicht von bestimmten Fremdstoffen überzogen, wobei ihre elektrischen Eigenschaften verändert werden (die Elektroden werden *vergiftet*).

¹³⁷ Unter dem "Salz" eines Gases verstehe man z. B. ein Chlorid bei Chlor bzw. eine Säure (H^+) bei Wasserstoff.

12.3 Elektrochemische Halbzellen und Zellen: Beispiele

(i) Die Daniell-Zelle (1836!)

In einem Reagenzglas kann man die spontane Reaktion



beobachten; das Zinkmetall wird mit einer Kupferschicht überzogen. Wir können die Redoxpaare als galvanische Elemente in einer Daniell-Zelle trennen (Abb. 12.2).

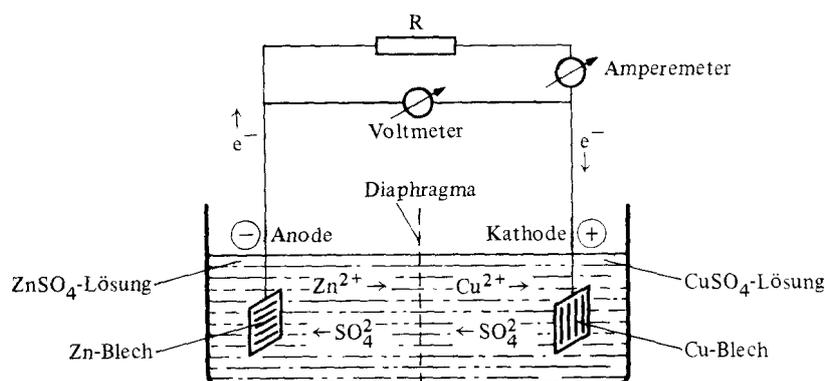


Abb. 12.2: Daniell-Zelle

Auf der linken Seite gibt das Zink an der Anode Elektronen ab und wird dabei zu Zn^{2+} oxidiert. Die Elektronen fließen über den Widerstand R zum Kupfer, wo Cu^{2+} an der Kathode die Elektronen aufnimmt und zum metallischen Kupfer reduziert wird. Die Sulfat-Ionen bewegen sich auch, sind aber elektrochemisch inaktiv. Das Diaphragma (poröse Wand) sorgt für die Schließung des elektrischen Stromkreises.



(ii) Fremdelektroden. Befinden sich alle elektrochemisch aktiven Substanzen in Lösung, so muss die entsprechende Elektrode aus einem inerten Material wie Graphit oder Platin sein, das an den elektrochemischen Reaktionen nicht teilnimmt. Solche Elektroden nennt man *Fremdelektroden* oder *Inertelektroden* (Abb. 12.3).

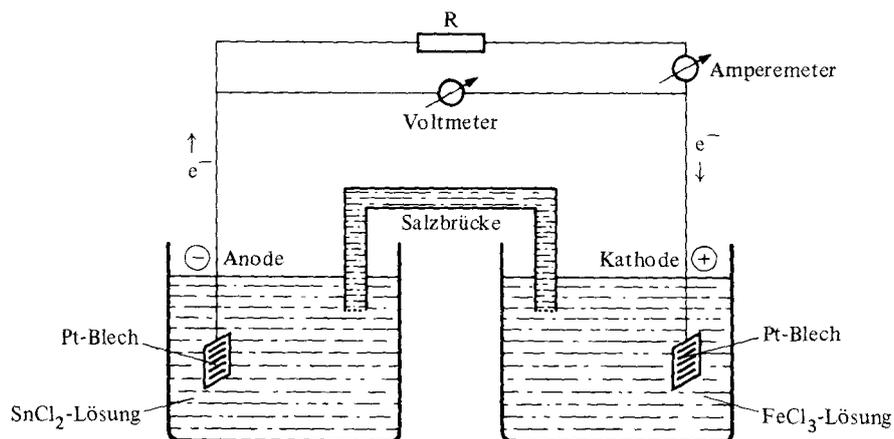
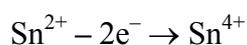
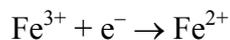


Abb. 12.3: Zelle aus zwei Fremdelektroden

Anode: Oxidation



Kathode: Reduktion



Hier sieht man die alternative "Verbindung" zwischen Halbzellen, die *Salzbrücke* (eine stromleitende Lösung eines inerten Salzes wie KCl).

(iii) Gaskette

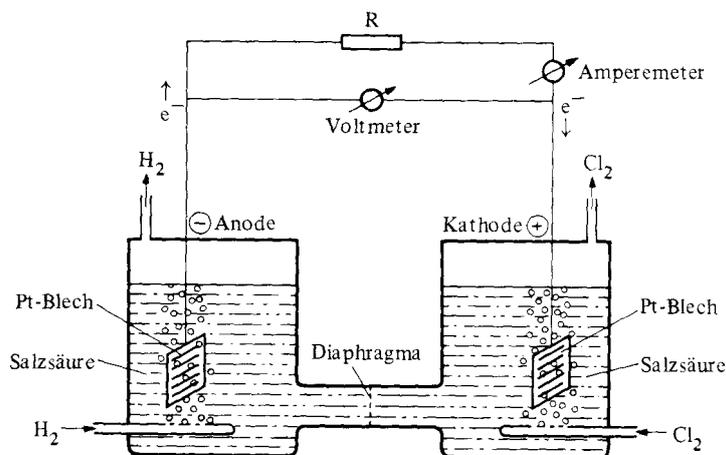
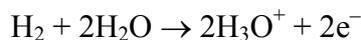


Abb. 12.4: Gaskette

Diese Zelle besteht aus einer Wasserstoff- (vgl. Abb. 12.6) und einer Chlor-Elektrode. Das inerte Platin wird von den Gasströmen umspült und adsorbiert das jeweilige Gas. In der Praxis ist es schwierig, für einen konstanten Gasdruck und -fluss zu sorgen. Der Wasserstoff und das Chlor, die aus der Zelle heraustreten, müssen voneinander getrennt gehalten werden!

Anode: Oxidation



Kathode: Reduktion



12.4 Elektrodenbezeichnung

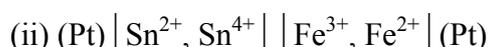
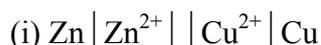
Bei Spannungsquellen werden ein positiver und ein negativer Pol unterschieden. Elektronen verlassen die Quelle am negativen Pol und treten am positiven Pol wieder in sie ein (vgl. Abb. 12.1). Die konventionelle Stromrichtung wird vom positiven zum negativen Pol festgelegt (also entgegen dem Elektronenstrom).

Bei Elektrolysezellen (Abb. 12.1): Die Anode ist die positive Elektrode (sie ist mit dem positiven Pol der äußeren Spannungsquelle verbunden).

Bei Redoxzellen: Eine Redoxzelle (z. B. Abb. 12.2), mit spontaner Reaktion, ist selbst eine Spannungsquelle. Die Anode ist die negative Elektrode, denn die Elektronen treten über sie aus der Spannungsquelle aus.¹³⁸

12.5 Schreib- und Zeichenkonventionen

Eine Zelle kann mittels konventioneller Symbole geschrieben werden, z. B. (bezogen auf die gleichen Beispiele wie oben):



- | ist eine Grenze Elektrode/Lösung;
- || ist eine Grenze zwischen Lösungen (z. B. Salzbrücke);
- () deutet auf eine Inertelektrode hin;
- , trennt beide gelösten Komponenten eines Redoxpaares

Konventionsmäßig steht die Anode (Oxidation) links und die Kathode (Reduktion) rechts.

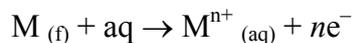
Gedächtnisstütze: die zwei R's gehören zusammen.

Bei einer Zellspannung E und n mol Elektronen gilt $\Delta G = -nFE$. Somit ist E (wie ΔG) ein Maß für die Triebkraft der Zellreaktion (Vorzeichen + ist günstig, vgl. ΔG !) und ermöglicht darüber hinaus eine quantitative Aussage über Redoxstärken.

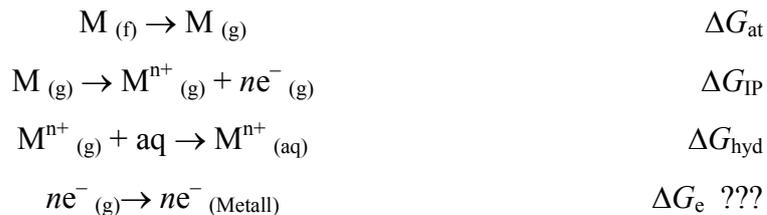
¹³⁸ In englischer Sprache gibt es die Gedächtnisstütze "ACID" = "anode: current into device". Damit ist der konventionelle Strom gemeint, die an der Anode in die Zelle fließt (die Elektronen tun das Gegenteil!).

12.6 Redoxpotentiale, Standardelektrode

Die Zellspannung E ist die Potentialdifferenz zwischen den Halbzellen. Der Absolutwert eines Halbzellenpotentials ist nicht messbar! Für eine isolierte Halbzelle, z.B. ein galvanisches Element (Abb. 12.5), gilt die Gesamtgleichung



die sich als Kreisprozess aus folgenden Teilgleichungen zusammensetzt:



Leider ist ΔG_e unbekannt¹³⁹ und kann nicht berechnet werden.

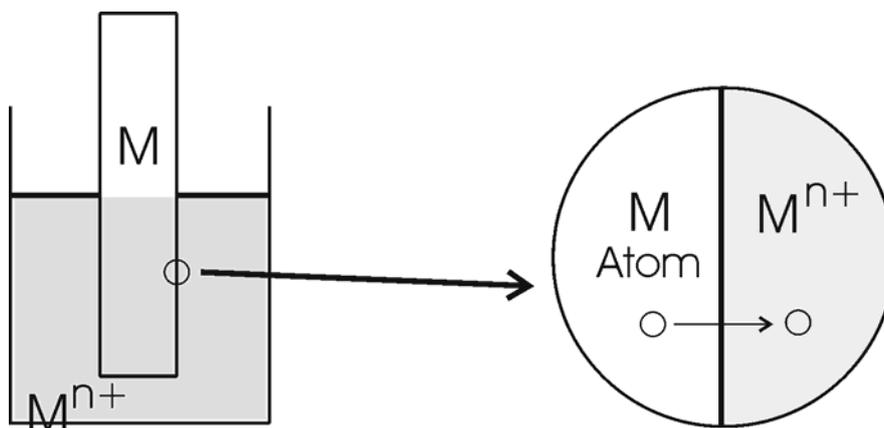


Abb. 12.5: Halbzellprozesse eines galvanischen Elements

Wenn nur relative Potentialdifferenzen zugänglich sind, so sollten diese alle relativ zur selben *Standardelektrode* gemessen werden. Hierzu verwendet man die Standardwasserstoffelektrode (Abb. 12.6):

¹³⁹ Warum ist ΔG_e nicht über den photoelektrischen Effekt zugänglich?

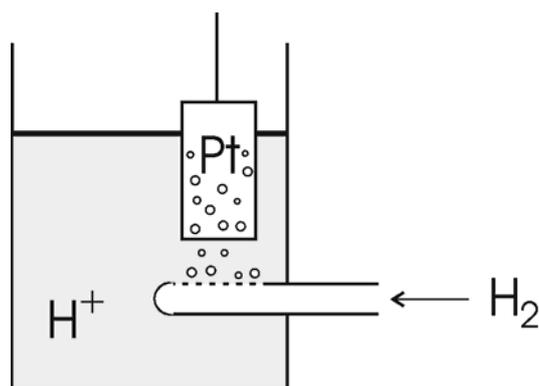


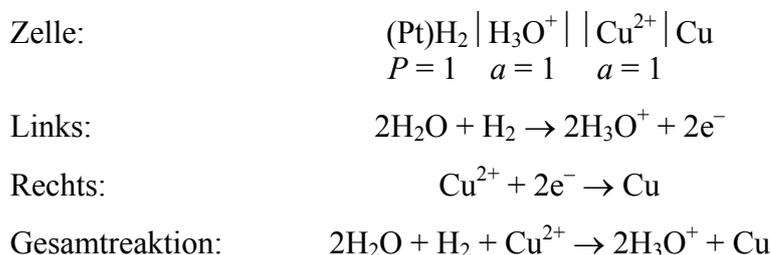
Abb. 12.6: Standardwasserstoffelektrode

Die Halbzellreaktion ist $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$. Dazu werden Standardbedingungen definiert (vgl. Abschn. 5.2): 25 °C, 1 atm Wasserstoffdruck, $a(\text{H}^+) = 1 \text{ M}$.¹⁴⁰

Das Standardpotential $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ ist definiert gleich Null.

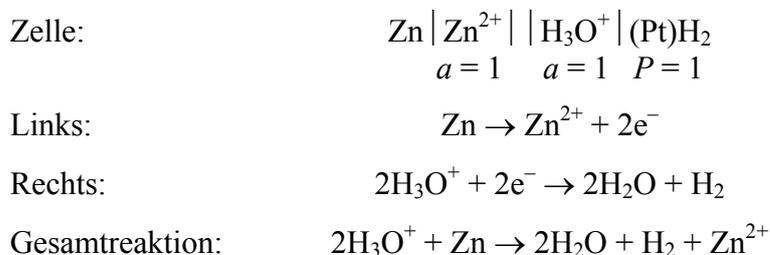
Wie alle Gaselektroden (s. o.) ist die Wasserstoffelektrode störungsanfällig; Alternative s. u.

Relative Redoxpotentiale anderer Halbzellen werden durch Kombination der jeweiligen Halbzelle mit der Standardwasserstoffelektrode gemessen. Beispiel 1: Die Kupferhalbzelle Cu^{2+}/Cu :



Man misst ein Potential E^0 von +0.34 V (Elektronenfluss von Anode zu Kathode). Dabei ist ΔG^0 negativ, die Reaktion ist spontan. Da Cu^{2+} reduziert wird, hat man das *Normalreduktionspotential* (oder *Standardreduktionspotential*) Cu^{2+}/Cu gemessen.

Beispiel 2: Die Zinkhalbzelle Zn^{2+}/Zn :



¹⁴⁰ Es wird wieder auf die Anwendung von Aktivitäten hingewiesen!

Man misst ein Potential +0.76 V für die spontane Reaktion. Da Zn oxidiert wird, hat man das *Normaloxidationspotential* (oder *Standardoxidationspotential*) Zn/Zn^{2+} gemessen. Vorsicht: Äpfel und Birnen!

Um konsistent zu bleiben, verwendet man immer *Standardreduktionspotentiale* (kurz: *Standardpotentiale* oder *Normalpotentiale*).

Bei Reduktion (für die Reaktion $2H_2O + H_2 + Zn^{2+} \rightarrow 2H_3O^+ + Zn$) beträgt $E^0 -0.76V$ für die Zinkhalbzelle (ΔG^0 positiv, nicht spontan). Das entspricht den bekannten Reaktivitäten: Zinksalze kann man nicht mit Wasserstoff zum Metall reduzieren, vielmehr reagiert Zink mit Säuren zu Wasserstoff und einem Zinksalz.

Standardpotentiale sind somit ein Maß für die Tendenz, dass die oxidierte Form A_{ox} des Halbzellsystems Elektronen aufnimmt; höhere positive Werte bedeuten leichtere Reduktion, A_{ox} ist ein besseres Oxidationsmittel. Weiterhin ist durch den Vergleich mit der Wasserstoffelektrode ersichtlich: bei Halbzellen mit positivem Potential ist A_{ox} ein besseres Oxidationsmittel als H_3O^+ (bei galvanischen Elementen wie oben der Kupferzelle: Kupfer reagiert nicht mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung), während bei negativem Potential A_{red} ein besseres Reduktionsmittel als H_2 ist (bei galvanischen Elementen wie oben der Zinkzelle: Zinksalze kann man nicht mit Wasserstoff zum Metall reduzieren).

Aus der Definition der Halbzellenpotentiale erfolgen einfache Regeln, um ganze Zellen aus Halbzellen zusammenzustellen:

Regel 1: In der Halbzelle mit dem höheren Potential wird reduziert.

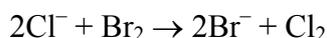
Regel 2: Die Gesamtspannung beträgt $E(\text{höher}) - E(\text{niedriger})$

z. B. aus den Cu- und Zn-Halbzellen (Tab. 12.1), $E^0 +0.34$ bzw. -0.76 V, folgt: (1) Cu^{2+} wird reduziert, Zn wird oxidiert; (2) E^0 (Zelle) = $0.34 - (-0.76) = +1.1$ V.

Aus den E^0 -Werten kann man vorhersagen, ob Reaktionen thermodynamisch günstig sind. Beispiel 1 (trivial): Werden Kupfer bzw. Zink mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung reagieren? Da das Wasserstoffpotential Null ist, muss man sich nur die Vorzeichen der Metallpotentiale anschauen (s.o.). Bei Zink ist es negativ, Reduktion des Zn^{2+} ist ungünstig, dafür Oxidation des Zinks günstig, die Reaktion wird laufen (unedles Metall). Bei Kupfer ist das Vorzeichen positiv, Reduktion des Cu^{2+} günstig, Oxidation des Kupfers ungünstig, die Reaktion wird nicht laufen (Edelmetall). **Vorsicht:** ob Kupfer mit Säuren anders reagieren

könnte (z. B. mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxide statt Wasserstoffs), lässt sich nicht voraussagen!

Beispiel 2: Könnte elementares Brom Chlor aus NaCl-Lösung nach



verdrängen? Das Zellpotential wäre $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ (wird reduziert) $- E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (wird oxidiert) $= 1.07 - 1.36 = -0.29$ V (aus Tab. 12.1). Negatives Gesamtpotential ist ungünstig, also kann Brom Chlor aus Chloriden nicht verdrängen (das Gegenteil ist der Fall, Chlor hat das höhere Potential und verdrängt Brom aus Bromiden; vgl. Regel 1 oben). Bei solchen Vorhersagen ist allerdings immer darauf zu achten, dass (i) eine thermodynamisch günstige Reaktion kinetisch gehemmt sein könnte und (ii) die Konzentrationen/Drücke müssen nicht Standardwerte sein (Einfluss der Konzentration auf E -Werte s. u.).

Je nachdem, ob das Element Metall oder Nichtmetall ist, muss man die Potentiale in Tab. 12.1 unterschiedlich interpretieren: bei hohem positivem Potential sind Metalle edel (Kationen leicht reduzierbar), während Nichtmetalle sehr reaktiv sind (Elemente leicht reduzierbar). Wie ist es bei hohem negativem Potential?

Tab. 12.1: Standardpotentiale einiger Elemente

Halbzelle	E^0	Kommentare
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05	Metall ist ein sehr starkes Reduktionsmittel
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36	Metall ist ein starkes Reduktionsmittel
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	Metall ist ein gutes Reduktionsmittel
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48	Element ist ein schwaches Oxidationsmittel
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	0.00	Definition ¹⁴¹
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$E^0 > 0$: Edelmetall
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54	Element ist ein mäßiges Oxidationsmittel
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.8	$E^0 > 0$: Edelmetall
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.07	Element ist ein gutes Oxidationsmittel
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	Element ist ein gutes Oxidationsmittel
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	Element ist ein starkes Oxidationsmittel
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.50	$E^0 > 0$: Edelmetall
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	Element ist ein sehr starkes Oxidationsmittel

¹⁴¹ vgl. in alkalischem Medium: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$, $E^0 = -0.83$ V, s. Abschn. 12.8.

vgl. andere Oxidationsmittel:

Halbzelle	E^0
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33

Aufgabe: (i) Welche Voraussage trifft man, wenn man die Halbzellen Permanganat und Sauerstoff (Tab. 12.1) kombiniert? (ii) Für die Reaktion $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ beträgt $E^0 -0.83$ V. Sollte Magnesium mit alkalischem Wasser (Laugen!) reagieren?

Aufgabe: Die Standardpotentiale für die Redoxpaare Fe^{2+}/Fe bzw. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ betragen -0.44 bzw. $+0.77$ V. Berechnen Sie das Standardpotential für die Halbzelle Fe^{3+}/Fe .

Lösung: Aus der Summe der Teilreaktionen (1) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E_1^0 = +0.77$ V und (2) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $E_2^0 = -0.44$ V, bekommt man die gewünschte Reaktion (3) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, E_3^0 wird gesucht. Die Spannungen sind NICHT additiv, weil die Elektronenzahlen n unterschiedlich sind. Die freien Enthalpien sind aber doch additiv!! $\Delta G_1^0 = -n_1 E_1^0 F$; $n_1 = 1$, also $\Delta G_1^0 = -0.77F$; $\Delta G_2^0 = -n_2 E_2^0 F$; $n_2 = 2$, also $\Delta G_2^0 = +0.88F$; $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = +0.11F$. Aber $\Delta G_3^0 = -n_3 E_3^0 F$; $n_3 = 3$, also $0.11F = -3E_3^0 F$, oder $E_3^0 = -0.037$ V

Statt der störungsanfälligen Wasserstoffelektrode kann man stabilere Alternativen finden. *Salzelektroden* bestehen aus einem Metall, beschichtet mit einem unlöslichen Salz desselben Metalls; in der Lösung ist ein lösliches Salz desselben Anions. Solche Elektroden sind oft sehr robust, man muss nur berücksichtigen, dass ihre Potentiale nicht Null sind (eine triviale Korrektur).

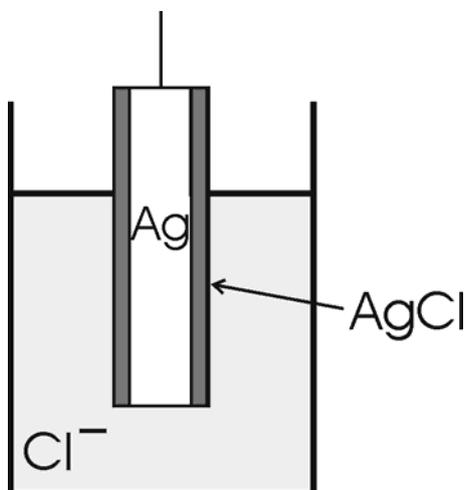


Abb. 12.7: Salzelektrode

Bei der Silberchloridelektrode $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ (Abb. 12.7) ist das Elektrodenmaterial Silber, das mit Silberchlorid beschichtet wurde; die Lösung enthält Chlorid. Die Halbzellreaktion ist

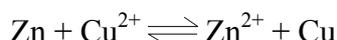


Noch robuster, aber mit Umweltnachteilen, ist die Calomelektrode $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$



12.7 Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen; Nernst-Gleichung

In der Daniell-Zelle, mit Standardpotential $E^0 = +1.1 \text{ V}$, läuft folgende Reaktion (hier formal als Gleichgewicht betrachtet) von links nach rechts spontan ab:



Wenn wir nun die Konzentration des Zn^{2+} von 1 M auf 0.001 M herabsetzen, so wird die Gleichgewichtslage nach le Chatelier weiter nach rechts verschoben; die Reaktion wird "günstiger" und das Potential wird dabei größer. Wie kann man bei elektrochemischen Zellen solche Konzentrationseffekte quantitativ berücksichtigen?

Für die beliebige Halbzelle $\text{A}_{\text{ox}} + \text{ne}^- \rightarrow \text{A}_{\text{red}}$

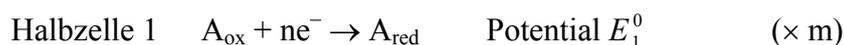
Bei beliebigen Konzentrationen hat *Nernst* die Gleichung abgeleitet, die seinen Namen trägt:¹⁴²

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]}$$

ggf. mit entsprechenden Potenzen der Konzentrationen entsprechend den stöchiometrischen Vorfaktoren. Bündelt man alle Konstanten zusammen, erhält man die *Nernst-Gleichung* für eine Halbzelle:¹⁴³

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]}$$

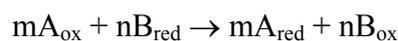
Auf eine ganze Zelle angewendet:



¹⁴² Der Einfachheit halber werden in diesem Abschnitt Konzentrationen verwendet; genauer sollte man Aktivitäten verwenden.

¹⁴³ (i) $2.303RT/F = 0.059 \text{ V}$ bei 25°C ; 2.303 ist der Umrechnungsfaktor für die Umwandlung $\log_{10} \rightarrow \ln$ (aus den Urzeiten vor dem Taschenrechner). (ii) Wie beim MWG werden etwaige stöchiometrische Vorfaktoren (wie 2A) zu Potenzen (wie $[\text{A}]^2$).

Nehmen wir an, $E_1^0 > E_2^0$, so dass $E^0(\text{Gesamtzelle}) = E_1^0 - E_2^0$, mit Gesamtreaktion



und Gesamtelektronenzahl $m \cdot n$.

Es folgt: $E(\text{Gesamtzelle, Nichtstandardkonz.}) = E_1 - E_2$

$$\begin{aligned} &= E_1^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]} - E_2^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{[\text{B}_{\text{red}}]}{[\text{B}_{\text{ox}}]} \\ &= E^0 - \frac{RT}{nmF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]^m}{[\text{A}_{\text{ox}}]^m} + \frac{RT}{nmF} \ln \frac{[\text{B}_{\text{red}}]^n}{[\text{B}_{\text{ox}}]^n} \\ &= E^0 - \frac{RT}{nmF} \ln \frac{[\text{A}_{\text{red}}]^m [\text{B}_{\text{ox}}]^n}{[\text{A}_{\text{ox}}]^m [\text{B}_{\text{red}}]^n} \end{aligned}$$

Im Kasten sehen wir etwas, was uns sehr an die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion erinnert (vgl. MWG, Abschn. 6.5). **Das ist aber keine Gleichgewichtskonstante, solange wir kein Gleichgewicht haben**; im Allgemeinen liegt in einer Zelle kein Gleichgewicht vor.

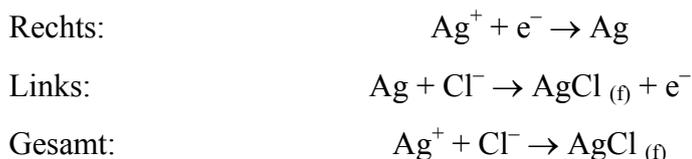
Im Sonderfall eines Gleichgewichts liefert eine Zelle keine Spannung (die Batterie ist leer!); es gilt¹⁴⁴

$$\begin{aligned} \Delta G = 0, E = 0, K &= \frac{[\text{A}_{\text{red}}]^m [\text{B}_{\text{ox}}]^n}{[\text{A}_{\text{ox}}]^m [\text{B}_{\text{red}}]^n} \\ E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln K \quad \text{oder} \quad K = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) \\ E^0 &= \left(\frac{0.059}{N}\right) \log_{10} K \quad \text{oder} \quad K = 10^{(nE^0/0.059)} \end{aligned}$$

Aufgabe: Eine elektrochemische Zelle besteht aus folgenden Halbzellen: (i) Pt-Draht in einer Lösung aus Sn^{2+} und Sn^{4+} (beide 1 M) (ii) Ti-Blech in einer Ti^+ -Lösung (1 M). Die E^0 -Werte betragen: $\text{Ti}^+/\text{Ti} - 0.34 \text{ V}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} + 0.15 \text{ V}$. (a) Berechnen Sie die Zellspannung. (b) Welche Reaktion läuft spontan ab? (c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion. (d) Wie wäre die Spannung, wenn die Ti^+ -Konzentration um Faktor 10 herabgesetzt würde?

Man kann die Elektrochemie verwenden, um Löslichkeitsprodukte zu messen (ansonsten wegen der z. T. sehr geringen Konzentrationen schwierig). Beispiel: Silberchlorid. Wir messen E^0 für die Zelle $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$, eine Kombination der Silberchlorid-elektrode mit der Silberelektrode (oder holen die Werte aus Tabellenwerken); $E^0 = +0.80 - (+0.22) = +0.58 \text{ V}$. Wie ist die Zellreaktion?

¹⁴⁴ N ist die Gesamtzahl der Elektronen, bei der Nernst-Gleichung oben als $m \cdot n$ angegeben.



Die Nernst-Gleichung für die ganze Zelle ist

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

Bei Gleichgewicht: $E = 0, K = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = 1/K_L$

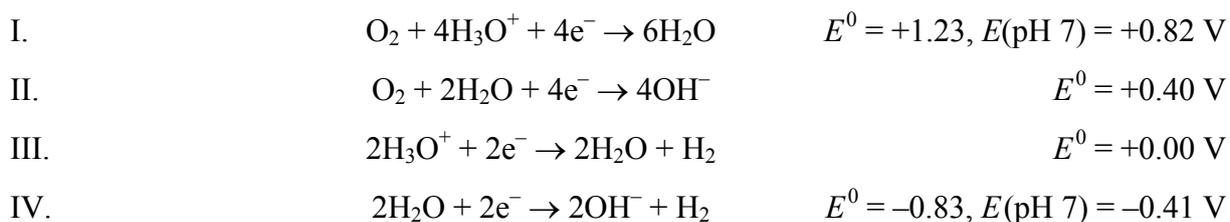
$$E^0 = -0.059 \log K_L$$

$$K_L = 1.5 \times 10^{-10}$$

12.8 Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse; die Rolle des Wassers

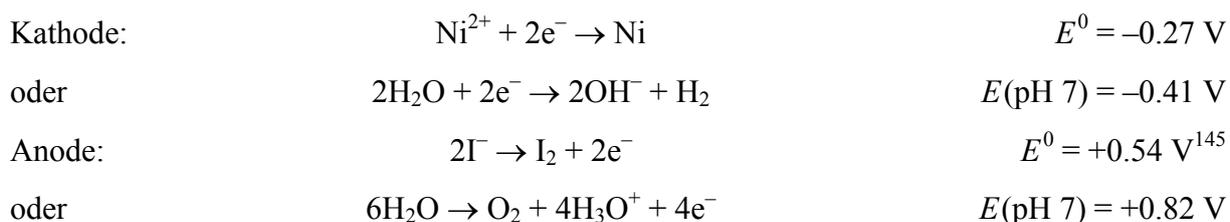
(vgl. Abschn. 12.6, Aufgaben).

Um eine elektrochemische Zelle mit spontaner Spannung E in die nicht-spontane Richtung zu treiben, muss eine äußere Spannung $> E$ angelegt werden, und zwar gegen die spontane Spannung. Bei mehreren potentiellen Elektrolysereaktionen läuft diejenige ab, die die kleinste Zersetzungsspannung braucht. In wässriger Lösung muss immer mit der Elektrolyse des Wassers gerechnet werden! Mögliche Reaktionen des Wassers sind: I. Oxidation zu Sauerstoff im Sauren; II. dito im Alkalischen; III. Reduktion zu Wasserstoff im Sauren; IV. dito im Alkalischen. Bei anderen pH-Werten (z. B. pH 7) verwendet man die Nernst-Gleichung.



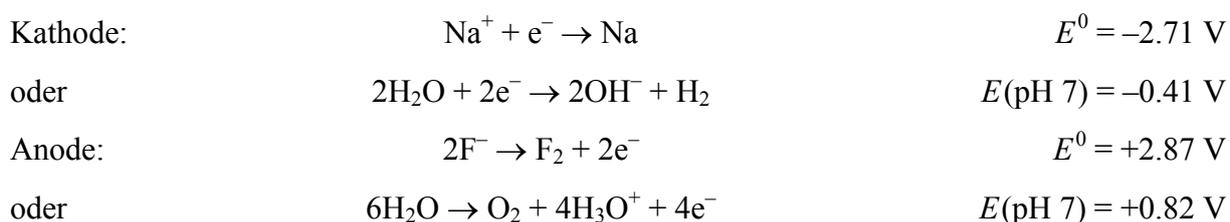
Die Kombinationen I/III sowie II/IV ergeben Gesamtspannung 1.23 V (auch bei pH 7), Gesamtreaktion $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 1: Elektrolyse von 1 M NiI₂-Lösung mit Pt-Elektroden



Man sucht die kleinste Spannung eines *spontanen* Redoxvorgangs; das wäre 0.81 V für die Reaktion $\text{Ni} + \text{I}_2 \rightarrow \text{NiI}_2$. Bei der Elektrolyse wird diese Reaktion in umgekehrter Richtung erzwungen; es werden Nickel und Iod abgeschieden (Zersetzungsspannung 0.81 V).

Beispiel 2: Elektrolyse von 1 M NaF-Lösung mit Pt-Elektroden



Die kleinste Spannung eines *spontanen* Redoxvorgangs wäre 1.23 V für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Elektrolyse wird diese Reaktion in umgekehrter Richtung erzwungen; es wird Wasser zerlegt (Zersetzungsspannung 1.23 V).

Zur Elektrolyse benötigt man oft eine wesentlich höhere Spannung als die theoretisch berechnete, z. B. etwa 1.7 V bei der Zerlegung des Wassers. Die zusätzliche Spannung heißt *Überspannung* und soll auf kinetischer Hemmung an den Elektrodenflächen beruhen. Das hat wichtige praktische Folgen z. B. für das Chlor-Alkali-Verfahren (Abschn. 21.3).

12.9 Elektrochemische pH-Bestimmung

Die direkteste Methode, einen pH-Wert elektrochemisch zu bestimmen, ist die Anwendung der Wasserstoffelektrode (verbunden mit einer anderen Standardelektrode). Laut Nernst-Gleichung gilt bei $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$$

$$E = -0.059 \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -0.059 \cdot (\text{pH})$$

Die Wasserstoffelektrode ist jedoch zu störungsanfällig. Stattdessen verwendet man meistens eine *Glaselektrode* (Abb. 12.8), die (aus nicht ganz deutlichen Gründen) eine Potential-

¹⁴⁵ Für alle Anodenreaktionen auf dieser Seite: E^0/E sind wie immer für Reduktion (die Rückreaktion) definiert!

differenz aufweist, wenn die Lösungen auf beiden Seiten unterschiedliche pH-Werte haben. Es handelt sich um besondere Gläser mit hohem Lithium-Anteil und relativ hoher Leitfähigkeit. Das Glas muss trotzdem sehr dünn sein, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten, und ist deswegen extrem zerbrechlich.

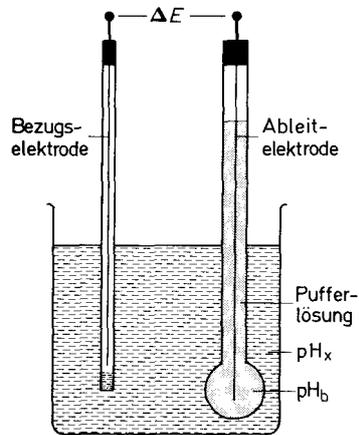


Abb. 12.8: pH-Messung mit Glaselektrode

Die Bezugselektrode und die Ableitelektrode sind beide Salzelektroden, in der Regel das System Silber/Silberchlorid/Kaliumchloridlösung. In der Praxis werden beide in einem stabförmigen Behälter untergebracht. Das Gerät wird gegen Lösungen bekannter pH-Werte geeicht.

Teil 2: Anorganische Chemie

Teil 2 dieses Skripts ist eine sehr kurze Einführung in die anorganische Stoffchemie; aus Zeitgründen erfolgt diese zwangsläufig sehr selektiv und unvollständig. Alle Themen werden bei zukünftigen Vorlesungen (insbes. AC-1, AC-2) erweitert.

13. Wasserstoff

13.1 Einleitung

Wie beschreibt man als Chemiker ein Element? Zunächst erfolgen allgemeine qualitative Angaben: Aggregatzustand, Farbe, Geruch, ggf. Giftigkeit, Brennbarkeit, Vorkommen als Element bzw. als Verbindungen, Gewinnung, Löslichkeit in Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln, Stabilität gegenüber Luft bzw. Wasser bzw. Säuren/Basen, allgemeine Reaktivität. Einzelheiten (z. B. Struktur, Bindungsverhältnisse, Quantitatives, Verbindungen) kommen erst nach der allgemeinen Beschreibung. Ähnliches gilt, entsprechend modifiziert, um eine Verbindung zu beschreiben.

Das Element Wasserstoff ist ein leichtes (das leichteste!), farbloses, geruchloses Gas, bestehend aus H₂-Molekülen. In Wasser ist es praktisch unlöslich. Wasserstoff ist das häufigste Element im Weltall. Auf Erden kommt er nicht elementar, sondern hauptsächlich als Wasser vor.

Die Basis für eine Diskussion bzw. eine Erklärung der Reaktivität bilden thermodynamische Daten: ¹⁴⁶

IP	$\text{H}_{(g)} \rightarrow \text{H}^+_{(g)} + \text{e}^-$	+1311 kJ
EA	$\text{H}_{(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-_{(g)}$	-67 kJ
Dissoziation	$\text{H}_2_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_{(g)}$	+431 kJ
Elektrodenpotential	$\text{H}^+_{(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2_{(g)}$	$E^0 = 0 \text{ V}$
Verbrennung	$\text{H}_2_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-286 kJ
ΔH_{hyd}	$\text{H}^+_{(g)} + \text{aq} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)}$	-1091 kJ

Elementarer Wasserstoff ist wegen der starken H—H-Bindung nicht sehr reaktiv. Bei hoher Temperatur ist er ein Reduktionsmittel (er reduziert z. B. $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$). Die Knall-

¹⁴⁶ "Die Energie ist das Geld der Chemie" (schon gehört?).

gasreaktion (**Expt.**) ist zwar heftig, muss aber gezündet werden. In kontrollierter Form wird diese Reaktion im Knallgasbrenner ausgenutzt, der Temperaturen bis 3000 °C erreichen kann.

13.2 Darstellung, technische Produktion

Wasserstoff wird als alternative Energiequelle hochgepriesen. Die Verbrennung ist "grün" und die Energiedichte hoch (121 kJ/g, vgl. Methan 50; das wird aber bei flüssigem Wasserstoff relativiert durch die extrem niedrige Dichte, $0,07 \text{ g cm}^{-3}$, des flüssigen Wasserstoffs – vgl. Methan $0,66 \text{ g cm}^{-3}$). Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, dass bereits die Erzeugung von Wasserstoff viel Energie kostet.¹⁴⁷

Chemische Methoden: Reaktive Metalle mit Wasser, unedle Metalle mit Säuren oder Basen: alles unrentabel.

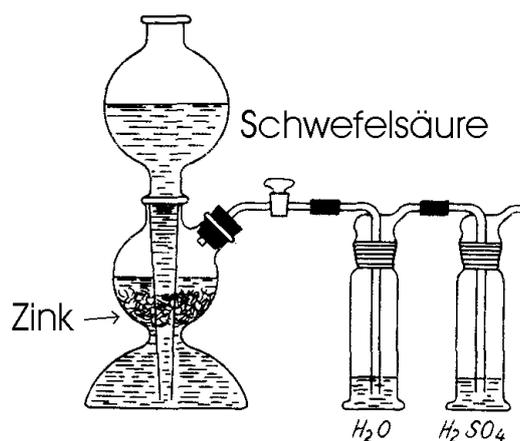


Abb. 13.1: Das Kipp'sche Gerät zur Erzeugung von Wasserstoff (mit anschl. Reinigung) (**Expt.**)

Elektrolyse des Wassers: nur bei Billigstrom rentabel (Sonnenenergie?).

Nebenprodukt bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse (Abschn. 21.3).

¹⁴⁷ "Hydrogen is the energy source of the future, and is likely to remain so".

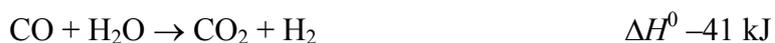
Wichtige technische Verfahren: (i) *Kohlevergasung*. Wasserdampf wird über heißen (1000 °C) Koks geleitet. Das Produkt heißt *Wassergas*:



(ii) *Katalytisches Reforming* aus Erdgas oder Erdöl bei 900 °C mit Ni-Katalysator:



Nachher: *Konvertierung* (Entfernung) vom giftigen Kohlenmonoxid (400 °C, Eisenoxid-Katalysator)



Das CO₂ wird z. B. in Natronlauge absorbiert.

Wasserstoff wird bei vielen wichtigen Industrieverfahren verwendet, z. B. bei der Ammoniaksynthese (Kap. 19.3), bei der HCl-Synthese, oder in der industriellen organischen Chemie, wo man alleine aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid – je nach Stöchiometrie, Bedingungen und Katalysator – z. B. Methanol CH₃OH, Formaldehyd HCHO oder Ethylenglykol (CH₂OH)₂¹⁴⁸ synthetisieren kann.

13.3 Verbindungstypen

Kationischer Wasserstoff: Durch Ionisierung bekommt man H⁺ (s. Kap. 9, Säuren), das allerdings als Proton extrem reaktiv ist und in Wasser H₃O⁺ bzw. {H(H₂O)_n}⁺ bildet; das hohe IP wird in etwa durch die hohe Hydratisierungsenthalpie des Protons ausgeglichen. Die *Goldsäure* HAuCl₄, das Produkt der Reaktion zwischen Königswasser (Abschn. 19.5) und Gold, kann z. B. nur als Hydrat existieren.

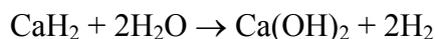
Anionischer Wasserstoff: Einige ionische Hydride, die das Ion H⁻ enthalten, sind thermodynamisch stabil,¹⁴⁹ z. B. Natriumhydrid (Born-Haber-Analyse s. Tab. 13.1). Der Vergleich mit Natriumchlorid (Abschn. 5.4) zeigt, dass dieses aufgrund der günstigeren Dissoziation des Chlors und dessen ebenfalls günstigerer Elektronenaffinität eine viel höhere (negative) Bildungsenthalpie hat.

¹⁴⁸ Ethylenglykol wird als Frostschutzmittel verwendet; nicht verwechseln mit Diethylenglykol (HOCH₂CH₂)₂O (Weinskandal 1985!).

¹⁴⁹ (Zur Erinnerung) *Thermodynamisch stabil* bedeutet: Der Zerfall in die Elemente hat positives ΔG.

Trotz ihrer "Stabilität" sind ionische Hydride extrem starke Reduktionsmittel (EP ca. -2.3 V) und reagieren heftigst mit Wasser: $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$

Expt.: Reaktion von Calciumhydrid mit Wasser



Tab. 13.1: Born-Haber-Analyse des Natriumhydrids:

Teilreaktion	Enthalpieumsatz (qualitativ)	Enthalpieumsatz (quantitativ, kJ)
$\text{Na}_{(f)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$	Atomisierungsenthalpie (ΔH_{at})	108
$\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{e}^-$	Ionisierungspotential (IP)	496
$\frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_{(g)}$	Dissoziationsenergie ($\frac{1}{2}D_0$)	218
$\text{H}_{(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-_{(g)}$	-Elektronenaffinität (-EA)	-67
$\text{Na}^+_{(g)} + \text{H}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaH}_{(f)}$	-Gitterenergie (-U)	-810
Gesamtreaktion: $\text{Na}_{(f)} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{NaH}_{(f)}$		Bildungsenthalpie (ΔH_f^0 (NaH))
		-55 ¹⁵⁰

Kovalenter Wasserstoff: Wasserstoff bildet auch viele kovalente Verbindungen, die beim jeweils anderen Element detailliert diskutiert werden (s. u.). Die Bindungsenergien nehmen mit zunehmender Größe des Bindungspartners ab (Abb. 13.2).

Kovalente Hydride sind meist flüchtig (CH_4 , SiH_4); sie können bei größeren Elektronegativitätsunterschieden polar sein (NH_3 , H_2O , HF , alle mit $\text{H}^{\delta+}$). *Wasserstoffbrücken* (Abschn. 4.3.5) sind eine wichtige Folge. Es gibt auch $\text{H}^{\delta-}$ -Derivate, z. B. "hydridische Reduktionsmittel" wie SiH_4 , B_2H_6 , AlH_3 und ihre Anionen wie BH_4^- , AlH_4^- .

In der Periodentabelle gehört der Wasserstoff eigentlich zu keiner Gruppe. Es ist müßig zu diskutieren, ob er zu den Alkalimetallen (weil z. B. alle M^+ bilden) oder zu den Halogenen (alle bilden X^-) gehören könnte.

¹⁵⁰ vgl. Standardwert -56.4 kJ. Abgesehen von Rundungseffekten gibt es für diese Diskrepanz zwei Gründe: (i) Einige Werte sind nicht sehr genau bestimmt (z. B. EA(H); manche Bücher geben den Wert 73 kJ an); (ii) Unterschiede zwischen inneren Energien und Enthalpien, die auch einige kJ/Mol ausmachen. Für die meisten Zwecke sind solche Fehler tolerabel.

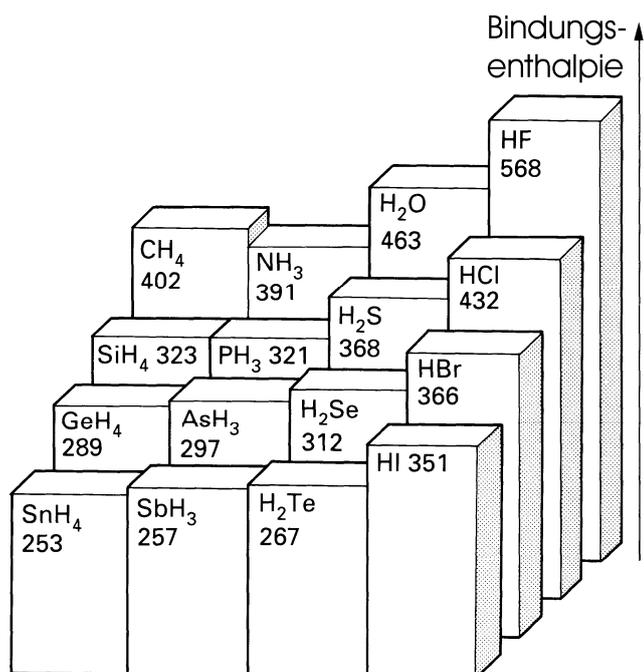


Abb. 13.2: H—X-Bindungsenthalpien (kJ/mol)

14. Gruppe 1 (Alkalimetalle)

14.1 Einleitung

Tab. 14.1: Numerische Daten ¹⁵¹ (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium
Symbol	Li	Na	K	Rb	Cs
Außenschale	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹
1. IP	520	496	419	403	376
2. IP	7280	4541	3053	2630	2256
EA	+60	+53	+48	+47	+46
Ionenradius (pm)	76	102	138	152	167
EP (V)	-3.0	-2.7	-2.9	-2.9	-2.9
ΔH_{sub}	162	110	90	88	79
$\Delta H_{\text{hyd}} (M^+)$	519	406	322	293	264
Diss.-Energie M ₂	108	73	50	47	44
Schmp. °C	181	98	63	39	29
Sdp. °C	1347	881	766	688	705
Dichte g/cm ³	0.53	0.96	0.86	1.53	1.9
Häufigkeit (ppm)	18	22700	18400	78	2.6

Francium (7s¹) ist radioaktiv und sehr kurzlebig.

Die Chemie der Alkalimetallverbindungen ist wegen des niedrigen IP fast ausschließlich die der M⁺-Ionen (vgl. Teil 1: Salzstrukturen, Born-Haber-Zyklen, Löslichkeit als Bilanz zwischen Lösungswärme und Gitterenergie). Es gibt eine sehr starke Gruppenähnlichkeit aller Elemente der Gruppe.

¹⁵¹ Es wird für jede Gruppe eine ausführliche Liste der Konstanten usw. angegeben. Nicht alle werden hier direkt benötigt oder auch diskutiert, sind jedoch für zukünftige Kurse (insbes. AC-1) wichtig.

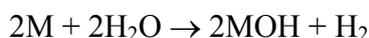
14.2 Vorkommen, Gewinnung

Meerwasser ist in etwa eine 3%ige Natriumchloridlösung. Wegen ihrer guten Löslichkeit kommen Verbindungen der Alkalimetalle nur in trockenen Regionen oder unterirdisch als Feststoffe vor; Beispiele sind Steinsalz NaCl, Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sylvit KCl, Salpeter KNO_3 , Chile-Salpeter NaNO_3 . Die Veraschung von Pflanzen führt zu Pottasche K_2CO_3 . Solequellen (Salzquellen) werden im Kap. 21 diskutiert.

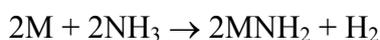
Die ursprüngliche Isolierung der Elemente Natrium und Kalium (Anfang des 19. Jh.) erfolgte elektrolytisch aus MOH-Schmelzen. Natrium wird heutzutage durch Schmelzelektrolyse von NaCl gewonnen. Um den Schmelzpunkt (800 °C) zu erniedrigen, werden auch BaCl_2 und CaCl_2 zugemischt. Etwaige Verunreinigungen (Ba, Ca) sinken, während Na schwimmt. Kalium (zunächst gasförmig!) wird bei 900 °C durch die Reaktion zwischen gasförmigem Natrium und flüssigem Kaliumchlorid gewonnen.

14.3 Eigenschaften

Die Alkalimetalle sind atypische Metalle; sie sind leicht, niedrigschmelzend und vor allem extrem reaktiv. Sie laufen an der Luft an und reagieren heftig mit Wasser:



Mit flüssigem Ammoniak bilden alle Metalle eine blaue Lösung (**Expt.**), die solvatisierte Elektronen $\{\text{e}(\text{NH}_3)_n\}^-$ enthält. Die Lösungen sind kontrollierte und saubere Reduktionsmittel; sie reduzieren z. B. Schwefel zu Sulfiden (M_2S , sonst in reiner Form schwer erhältlich) und bieten Zugang zu vielen organometallischen Verbindungen mit ungewöhnlich niedrigen Oxidationszahlen am Metall (z. B. Carbonylmetallate: $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$). Sie sind metastabil und zerfallen langsam zu ionischen Amiden, mit Gesamtreaktion



Die Metalle reagieren mit Sauerstoff zu Oxiden von z. T. unerwarteter Zusammensetzung; Lithium bildet das normale Oxid Li_2O , Natrium hingegen das Peroxid Na_2O_2 und die anderen Metalle die Hyperoxide (Superoxide) MO_2 . Diese Beobachtung wurde bereits in Abschn. 5.4 (Beispiel 3) erklärt. MO-Diagramme für die Sauerstoff-Ionen sind in Abb. 14.1 angegeben (vgl. Abschn. 4.3.2). Kaliumsuperoxid wird in U-Booten und Raumfahrzeugen verwendet; es reagiert mit Kohlendioxid zu Sauerstoff und Kaliumcarbonat.

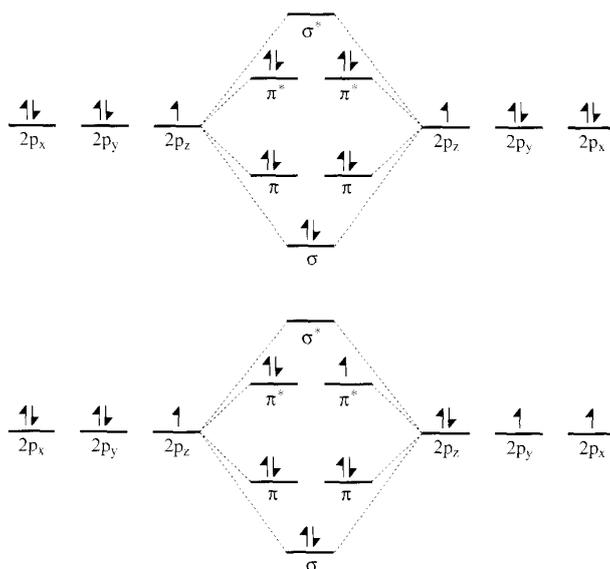


Abb. 14.1: MO-Diagramme für das Peroxid- (oben) und das Superoxid-Ion (unten). Wie sind die Bindungsordnungen?

14.4 Verbindungen

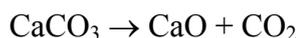
Im Gegensatz zu den meisten Metallhydroxiden, die unlöslich sind (**Expt.:** Fällung von Eisen(III)hydroxid), sind die *Hydroxide* der Alkalimetalle wasserlöslich und stark basisch. Sie sind stark *hygroscopisch* (absorbieren Wasser aus der Luft und laufen an); außerdem absorbieren Feststoffe und Lösungen CO_2 aus der Luft und bilden dabei die *Carbonate*, die ebenfalls löslich und basisch sind:



Bei weniger CO_2 bilden sich die Hydrogencarbonate MHCO_3 .

Die industrielle Herstellung von NaOH durch das Chlor-Alkali-Verfahren wird im Abschn. 21.3 beschrieben. Auch Natriumcarbonat (*Soda*) ist ein wichtiger Industrierohstoff, das nach dem *Solvay-Verfahren* hergestellt wird:

- (i) Eine konz. NaCl -Lösung wird mit Ammoniak gesättigt.
- (ii) Calciumcarbonat wird "gebrannt" (nächstes Kapitel):



- (iii) Die Lösung aus (i) wird mit dem CO_2 aus (ii) und (iv) gesättigt; dabei fällt das nicht sehr lösliche Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat) aus:



- (iv) Das NaHCO_3 wird abfiltriert und "calciniert" (stark erhitzt, um flüchtige Bestandteile zu entfernen):



(v) Das Ammoniak wird aus CaO und NH₄Cl neu generiert:



Gesamtreaktion: $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

Das Natriumcarbonat wird zu 55% zur Glasherstellung verwendet. Calciumchlorid ist Abfallprodukt (kann z. T. beim Winterstreudienst als NaCl-Alternative verwendet werden).

Die Alkalimetalle bilden wenige Komplexe (vgl. Übergangsmetalle, Kap. 23). Eine Ausnahme sind die Komplexe mit *Kronenethern* (Abb. 14.2). Diese sind cyclische Polyether, in deren Hohlräume die M⁺-Ionen gerade hineinpassen (Li⁺ zu 12-Krone-4, Na⁺ zu 15-Krone-5, sonst 18-Krone-6). Triebkraft für die Komplexbildung ist die Entropiezunahme (ΔH ist etwa Null), denn die Wasserhülle wird verdrängt. Die Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich, was eine seltene Möglichkeit bietet, Anionen in solchen Medien unterzubringen, wo sie oft eine ungewöhnliche (hohe) Reaktivität aufweisen.

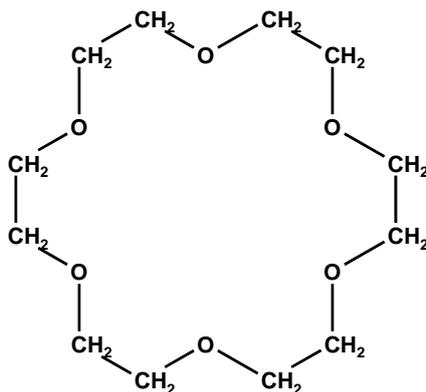


Abb. 14.2: Der Kronenether 18-Krone-6

15. Gruppe 2 (Erdalkalimetalle)

15.1 Einleitung

Tab. 15.1: Numerische Daten (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium ¹⁵²
Symbol	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Außenschale	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²	7s ²
1. IP	899	737	590	549	503	509
2. IP	1757	1450	1146	1064	965	979
Ionenradius (pm)	?	78	106	127	143	157
EP (V)	?	-2.37	-2.87	-2.89	-2.90	-2.92
ΔH_{sub}	324	136	164	166	144	?
$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{M}^{2+})$	≈2500	1932	1659	1491	1281	?
Schmp. °C	1287	649	839	768	727	?
Sdp. °C	≈2500	1105	1494	1381	≈1850	?
Dichte g/cm ³	1.85	1.74	1.55	2.63	3.62	5.5
Häufigkeit (ppm)	2	27460	46600	384	390	10 ⁻⁶

Bei den Erdalkalimetallen handelt es sich hauptsächlich um die Chemie der M²⁺-Ionen. Es gibt somit eine sehr starke Gruppenähnlichkeit fast aller Elemente der Gruppe. Eine große Ausnahme bildet allerdings das Beryllium, das zwar zweifelsohne ein Metall ist, als extrem kleines "Ion" Be²⁺ jedoch so stark polarisierend wirken würde, dass die Chemie fast ausschließlich kovalent ist (aber mit ionischen Komplexen wie [Be(H₂O)₄]²⁺). Die Beryllium-Chemie wird hier nicht vorgestellt. Beryllium und seine Verbindungen sind sehr giftig.

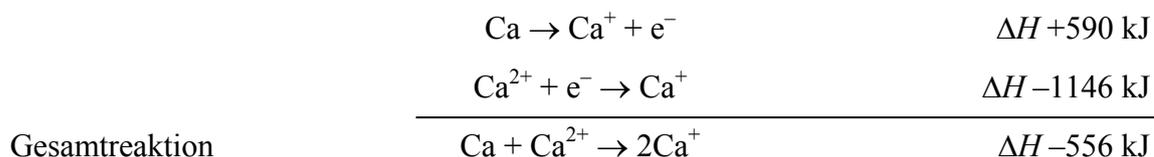
Die Elemente sind nicht ganz so reaktiv wie die Alkalimetalle, aber trotzdem reaktiver als die meisten Metalle. Sie reagieren mit Sauerstoff und mit Wasser. Magnesium ist wegen der Bildung einer stabilen Oxidschicht weniger reaktiv, brennt nach dem Anzünden jedoch aber sehr hell (frühes "Blitzlicht") (**Expt.**). Magnesium bildet metallorganische Verbindungen, die z. T. in der organischen Chemie eine breite Anwendung finden, z. B. liefert die direkte Reaktion von Magnesium mit RX (R = organischer Rest, X = Halogen) die *Grignard-*

¹⁵² Radium ist radioaktiv.

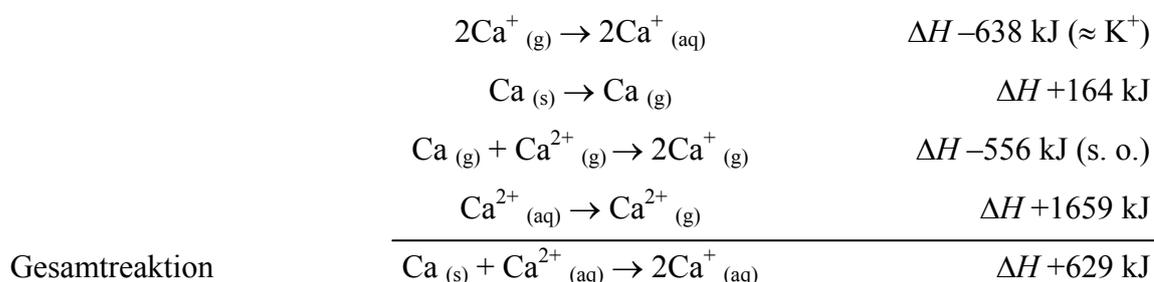
Reagenzien RMgX , die effektiv wie R^- fungieren (addieren z. B. an das C-Atom einer Carbonylgruppe $\delta^+\text{C}=\text{O}^{\delta-}$).

15.2 Zweiwertigkeit

Warum sind die Erdalkalimetalle nicht einwertig? In der Gasphase ist die Komproportionierung günstig:



In Wasser jedoch ist die sehr hohe Hydratationsenthalpie der M^{2+} -Ionen ausschlaggebend:¹⁵³



15.3 Vorkommen

Wegen der im Vergleich zu Gruppe 1 erhöhten Gitterenergien sind einige Salze der Erdalkalimetalle (Kationenladung 2+) unlöslich. Insbesondere Calcium und Magnesium bilden viele wichtige (unlösliche!) Mineralien: *Kalk*, Calciumcarbonat, CaCO_3 (Abb. 4.28); *Gips*, Calciumsulfat-Dihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *Fluorit*, Calciumfluorid CaF_2 (Abb. 4.28); *Phosphatgestein* und *Apatit*, hauptsächlich Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s. Abschn. 19.7); *Magnesit*, Magnesiumcarbonat MgCO_3 ; *Dolomit*, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Auch andere Formen des Calciumsulfats sind bekannte Mineralien, z. B. Selenit und Alabaster (andere Kristallformen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Anhydrit (wasserfreies CaSO_4). Der in der Bauindustrie und in der Medizin verwendete Gips ist das Hemihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das durch *Abbinden* mit Wasser langsam das sehr feste Dihydrat bildet.

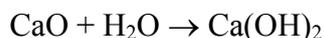
Aufgabe: Apatit hat die Formel $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ (X^- = einwertiges Anion wie F^- , OH^- , Cl^-). Die Formel lässt sich alternativ als $\text{Ca}_p(\text{PO}_4)_q\text{X}$ ausdrücken. Berechnen Sie p und q . Lösung: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$; also (teilerfremd!) $p = 5$, $q = 3$.

¹⁵³ Welcher Faktor ist für die festen Salze (ebenfalls ausschließlich Ca^{2+}) ausschlaggebend?

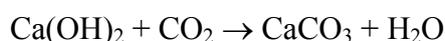
Kalk bildet die Basis für eine seit Jahrtausenden bekannte "Bauchemie". *Kalkbrennen* ist das Erhitzen des Kalks auf etwa 1000 °C, wobei CO₂ abgegeben wird und das Oxid (*gebrannter Kalk*) bleibt:



Gebrannter Kalk reagiert heftig mit Wasser, wobei das wenig lösliche (1.6 g/L) Calciumhydroxid (*gelöschter Kalk*) gebildet wird.



Eine Suspension von Calciumhydroxid in Wasser (*Kalkmilch*) ist ein wichtiger Bestandteil von Mörteln. Das Hydroxid nimmt langsam CO₂ aus der Luft auf und bildet ein hartes Gefüge aus Calciumcarbonatkristallen.



Calciumcarbonat wird unter Einfluss von CO₂ zum wasserlöslichen Calciumhydrogencarbonat (Calciumbicarbonat):



Die Rückreaktion führt zur Bildung von Stalagmiten und Stalaktiten in Tropfsteinhöhlen.¹⁵⁴

Hartes Wasser: Gelöste Calcium- und Magnesiumsalze (in Konzentrationen von ca. 1–4 mmol/L) machen Wasser *hart*; die Waschwirkung von Seifen wird herabgesetzt (Bildung von unlöslichen Kalkseifen), oder es kommt in der Waschmaschine zu Kalkablagerungen. Temporäre Härte (Hydrogencarbonate) wird durch Kochen entfernt, permanente Härte (z. B. Sulfate) nicht. Einheiten der Härte: 1 Härtegrad \equiv 10 mg CaO/L; die härtesten Wasser haben etwa 30 Härtegrad.

15.4 Anwendungen

Trockenmittel: Calciumchlorid (wasserfrei!) ist ein häufig verwendetes Trockenmittel. Magnesiumperchlorat ist noch effektiver (aber wesentlich teurer). Das Magnesiumion hat wegen seines kleinen Radius eine große Affinität zu Wasser; wasserfreie Magnesiumsalze sind nicht immer durch einfaches Erhitzen der wasserhaltigen Salze zu erhalten, z. B.



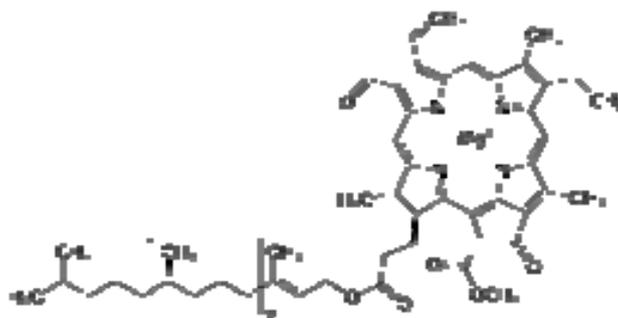
¹⁵⁴ Welche sind welche? "Stalactites cling tight to the roof, stalagmites might get there" (Shakespeare).

Anwendungen in der chemischen Analyse: Bariumhydroxidlösung als CO_2 -Nachweis (Abschn. 17.4), Bariumchloridlösung als Sulfatnachweis (Abschn. 20.8).

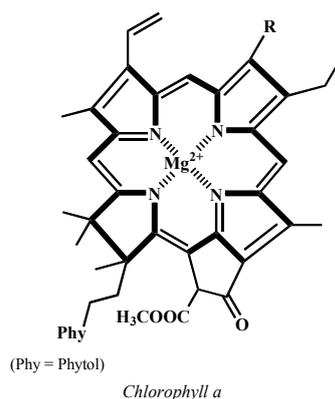
Weitere Anwendungen von CaCO_3 : Glasherstellung (Glas besteht formal zu 12% aus CaO); Eisen- und Stahlproduktion (Schlackenbildner, Flussmaterialien; Abschn. 23.8.3); Papierherstellung (Glanz besteht aus feinen CaCO_3 -Kristallen); Zuckerherstellung (Rohzucker + $\text{CaO} \rightarrow$ Calciumsücrat, wird mit CO_2 wieder zu reinem Zucker + CaCO_3).

15.5 Biologische Aspekte

Sehr kurz zusammengefasst: Calcium spielt eine strukturelle Rolle bei Knochen und Zähnen (Calciumphosphat als anorganische Matrix). Calcium- und Magnesiumionen sind biochemische Botenstoffe und steuern z. B. die Funktionen von Nerven und Muskeln. Magnesiumionen stabilisieren die "Hochenergieverbindung" ATP. Das Magnesiumion ist das zentrale Atom des pflanzlichen Farbstoffs Chlorophyll, der die CO_2 -Fixierung dient (Abb. 15.1; es gibt mehrere Chlorophyll-Varianten).



Chlorophyll *f*



Chlorophyll *a*

Abb. 15.1: Zwei verschiedene Chlorophyll-Varianten

16. Gruppe 13 (Triele):¹⁵⁵ Aluminium

16.1 Einleitung

Tab. 16.1: Numerische Daten (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Symbol	B	Al	Ga	In	Tl
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
1. IP	801	577	579	558	589
2. IP	2427	1816	1979	1820	1971
3. IP	3659	2744	2962	2704	2877
Ionenradius M^{3+} (pm)		54	62	80	89
EP M^{3+}/M (V)		-1.7	-0.6	-0.3	+1.2
ΔH_{sub}	571	322	286	243	281
Schmp. °C	2180	660	30	157	304
Sdp. °C	3650	2467	2403	2080	1457
Dichte g/cm ³	2.34	2.70	5.91	7.31	11.85
Häufigkeit (ppm)	9	83000	19	0.24	0.7

Aus den Elementen der Gruppe 13, deren Eckdaten der Vollständigkeit halber angegeben werden (Tab. 16.1), ist Aluminium bei weitem das wichtigste Element. Es ist ein leichtes Metall, das wegen einer dünnen aber undurchdringlichen Oxidschicht unreaktiv ist (z. B. bei RT völlig luftstabil). Ohne Oxidschicht zeigt das Aluminium bei Reaktionen, die sehr heftig sein können, seine wahre Reaktivität. **Expt.:** Reaktion von Aluminium mit Iod.

¹⁵⁵ Griechisch *Dreizehn*. Alte Bezeichnung: 3. Hauptgruppe

Die anderen Elemente werden hier nicht ausführlich diskutiert. Es gibt einen auffälligen Unterschied zwischen dem Nichtmetall Bor, das erste Element der Gruppe, und den anderen Elementen, die alle Metalle sind. Bor ist ausschließlich kovalent und bildet (im Gegensatz zu Beryllium) nicht mal kationische Komplexe. Gallium, Indium und Thallium sind Metalle; Gallium und Indium finden in der Elektronikindustrie wichtige Anwendungen (Halbleiter, LEDs, Touchscreens). Thallium und seine Verbindungen sind sehr giftig! Bei Thallium ist der einwertige Zustand Tl^+ wichtiger als Tl^{III} (*Inert-Paar-Effekt*; bei den schwersten Elementen der Gruppen 13–15 ist die stabilste Oxidationsstufe um zwei kleiner als die Gruppenwertigkeit, was auf die schlechte Abschirmung durch die inneren *d*- und *f*-Unterschalen zu erklären ist – Abschn. 2.11).

16.2 Aluminium-Gewinnung (das Bayer-Verfahren)

Die chemische Reduktion von Aluminiumverbindungen ist sehr schwierig. Man bevorzugt die Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid (Abb. 16.1), ausgehend von Bauxit. Reines Bauxit ist $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ oder (bei $x \approx 1$) $AlO(OH)$, Bauxit ist aber in der Natur immer mit größeren Mengen Eisenoxid und Siliciumdioxid verunreinigt.

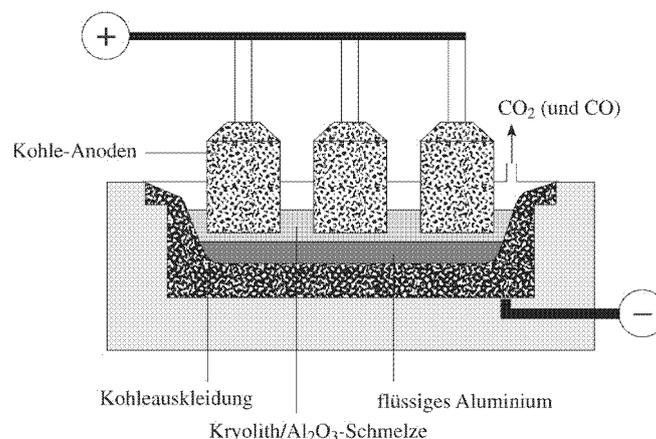


Abb. 16.1 Elektrolytische Gewinnung von Aluminium

- (i) Rohbauxit wird in Natronlauge gelöst; da Aluminium amphoter ist, bildet sich das lösliche Natriumaluminat $Na[Al(OH)_4]$. Das unlösliche Eisenoxid wird abfiltriert (*Rotschlamm*, Entsorgungsprobleme! – vgl. Rotschlammkatastrophe in Ungarn 2010).
- (ii) Reines Bauxit (Wassergehalt $x \approx 3$, Aluminiumhydroxid) wird durch Neutralisieren gefällt ...
- (iii) ... getrocknet und bei 1200 °C zu Aluminiumoxid Al_2O_3 calciniert.

(iv) Die Elektrolyse einer reinen Al_2O_3 -Schmelze wäre aufgrund des hohen Schmelzpunkts ($2054\text{ }^\circ\text{C}$) unmöglich. Deswegen löst man einige % Al_2O_3 in einer Kryolith-Schmelze (Na_3AlF_6 , $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$).

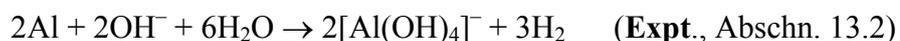
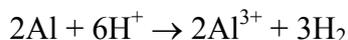
(v) Die Elektrolyse erfolgt an Kohle-Anoden mit einer Stahl-Kathode.

Die Jahresproduktion beträgt ca. 20 Mio t Al. Probleme: Der Stromverbrauch ist enorm ($15000\text{ kWSt/Tonne Al}$).¹⁵⁶ Die Anode wird langsam unter Bildung von CO (wird verbrannt, Energiegewinn) und dem Treibhausgas CF_4 (verringert durch Li_2CO_3 -Zusatz in der Schmelze) verzehrt. Feuchtigkeitsspuren führen zu HF-Gas. Natürliches Kryolith kommt nicht in ausreichenden Mengen vor. Deswegen wird das HF über Aluminiumoxid geleitet und bildet AlF_3 , das wiederum in der Elektrolyseschmelze Kryolith bildet.

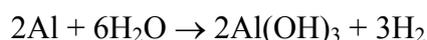
Aufgabe: Natürliches Aluminiumoxid hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (variabler Wassergehalt). Welcher Wert von x entspräche der Verbindung Aluminiumhydroxid? **Lösung:** $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_{(3+x)}\text{H}_{2x}$; $2\text{Al}(\text{OH})_3$ wäre $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6$, also $x = 3$.

16.3 Eigenschaften

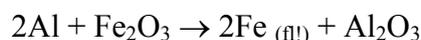
Aluminium ist amphoter und reagiert somit mit Säuren und Laugen; diese Reaktionen können, wenn die Oxidschicht entfernt ist, sehr heftig sein.



Bei Entfernung der Oxidschicht durch mechanisches Kratzen in Hg^{2+} -haltiger (warum?) Lösung reagiert es auch mit Wasser:



Es ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert Oxide weniger reaktiver Metalle zum Metall, z. B. bei der sehr exothermen Thermit-Reaktion (**Expt.**):



Al^{3+} ist eine Kationensäure (Abschn. 9.2.3), und Lösungen seiner Salze sind nur in saurer Lösung haltbar; ansonsten fallen Hydroxide verschiedener Hydratationsgrade aus.

¹⁵⁶ "Ein großes Aluminiumwerk verbraucht so viel Strom wie die Stadt Braunschweig" (Tagesschau, Dez. 2008).

16.4 Verbindungen

Aluminiumtrichlorid: Eine der wichtigsten Aluminiumverbindungen ist das Chlorid. Es ist ein ionischer Feststoff mit Schichtstruktur (Abb. 16.2), mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium und zweikoordiniertem Chlorid; man erkennt kantenverbrückte AlCl_6 -Oktaeder.

Im Gegensatz zum Fluorid (Schmp. 1290 °C) sublimiert Aluminiumtrichlorid bereits bei 180 °C. In der Gasphase, in der Flüssigkeit (unter Druck) und in Lösungen in organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung kovalent und dimer (vgl. monomere Bortrihalogenide):



Es gibt also eine empfindliche Bilanz zwischen ionischer und kovalenter Form. Der Feststoff, obwohl ionisch, reagiert so, als wäre er kovalent (s. u.).

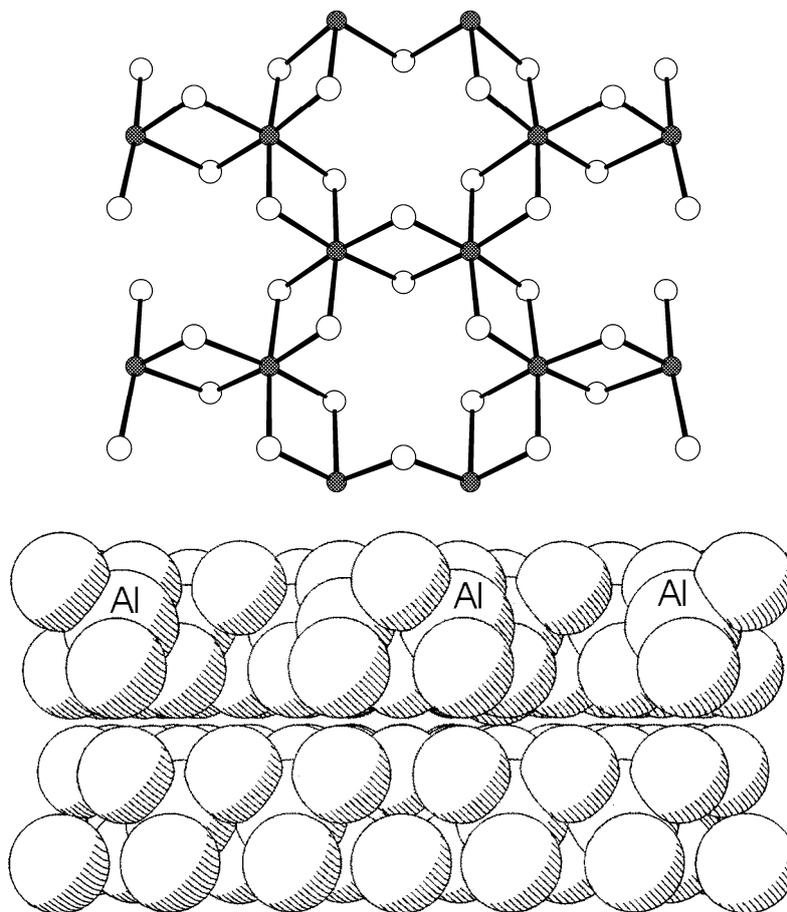
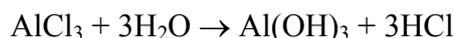


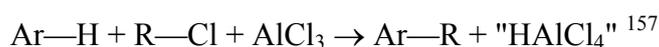
Abb. 16.2. Struktur des Aluminiumtrichlorids. Oben: Ausschnitt einer Schicht, Aufsicht, Kugel-Stab-Darstellung; unten: Seitenansicht zweier Schichten, Klottdarstellung.

Aluminiumtrichlorid ist extrem wasserempfindlich:



Es ist entsprechend schwer, Aluminiumtrichlorid in absolut wasserfreier Form zu bekommen, denn es reagiert bereits mit geringsten Spuren Wasser. Folgeprodukte können z. B. $[\text{O}(\text{AlCl}_3)_2(\text{AlCl}_2)]^-$ oder $[(\text{AlCl}_3)_2(\text{AlCl}_2)_2\text{O}_2]^{2-}$ enthalten.

Wasserfreies Aluminiumtrichlorid ist eine sehr starker Lewis-Säure und fungiert z. B. als Chlorid-Akzeptor bei *Friedel-Crafts-Reaktionen* in der organischen Chemie (Substitutionen positiver Gruppen R an Aromatenringen "Ar", was bei R = Alkyl sonst schwer wäre):



Formal wäre die Zwischenstufe $\text{R}-\text{Cl}^+ \cdots \text{AlCl}_3^-$. Man postuliert sie aber als $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{Cl} \cdots \text{AlCl}_3^{\delta-}$, die effektiv wie "R⁺ AlCl₄⁻" reagiert; Einzelheiten s. Vorlesung Organische Chemie.

Lithiumaluminiumhydrid: LiAlH₄ ist ein wichtiges hydridisches Reduktionsmittel, das glatt und kontrollierbar reagiert (vgl. Lithiumhydrid!). Damit eng verwandt ist Natriumborhydrid NaBH₄.

¹⁵⁷ Da man HAICl₄ vielleicht besser als HCl + AlCl₃ schreiben sollte, kann man getrost AlCl₃ als Katalysator betrachten. Man sollte aber lieber nicht versuchen, es unverändert aus der Reaktion zurückzugewinnen ...

17. Gruppe 14 (Tetrele)¹⁵⁸

17.1 Einleitung

Tab. 17.1. Numerische Daten (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei
Symbol	C	Si	Ge	Sn (Lat. <i>stannum</i>)	Pb (Lat. <i>plumbum</i>)
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
1. IP	1086	786	760	708	715
2. IP	2353	1577	1537	1411	1450
3. IP	4618	3288	3301	2942	3080
4. IP	6512	4355	4410	3928	4082
Ionenradius M^{4+} (pm)			53	71	84
Ionenradius M^{2+} (pm)				110	132
Kov. Radius (sp^3) (pm)	77	117	122	140	144
ΔH_{sub}	717 ¹⁵⁹	454	283	301	195
Schmp. °C	≈3550	1410	937	232	328
Sdp. °C	4827	2355	2830	2260	1744
Dichte g/cm^3	2.26	2.33	5.32	5.75	11.35
Häufigkeit (ppm)	180	272000 (!)	1.5	2.1	13

In dieser Gruppe sieht man wieder den für die mittleren Hauptgruppen (14–16, ggf. auch 13) typischen Übergang von Nichtmetallen (C, Si) über ein "Halbmetall" (Ge) zu Metallen (Sn, Pb). Der zweiwertige Zustand wird von oben nach unten immer wichtiger; bei Blei ist Pb^{II} stabiler als Pb^{IV} (*Inert-Paar-Effekt*; bei den schwersten Elementen der Gruppen 13–15 ist die stabilste Oxidationsstufe um zwei kleiner als die Gruppenwertigkeit).

¹⁵⁸ Gr. *Vierzehn*. Alte Bezeichnung: 4. Hauptgruppe

¹⁵⁹ Werte für ΔH_{sub} , Schmp., Dichte variieren je nach Form des Elements; die angegebenen Werte gelten für Graphit.

17.2 Kohlenstoff; Vorkommen, Strukturen, Eigenschaften

Elementarer Kohlenstoff kommt in zwei Hauptformen (*Modifikationen, Allotrope*) vor; *Diamant* und *Graphit*.¹⁶⁰ Die Diamantstruktur (Abb. 17.1) ist ein dreidimensionales Netz aus einfach gebundenen, tetraedrisch koordinierten (sp^3) Kohlenstoffatomen. Die Bindungslänge ist 154.5 pm. Diamant ist Nichtleiter und ist extrem hart (und bildet schöne farblose Kristalle!).

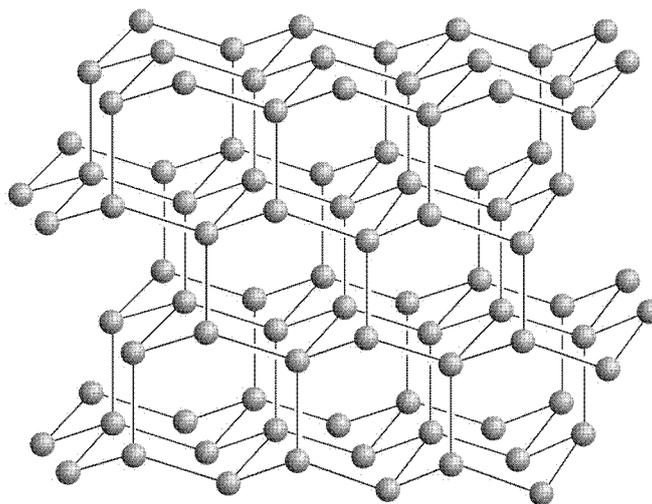


Abb. 17.1: Diamantstruktur

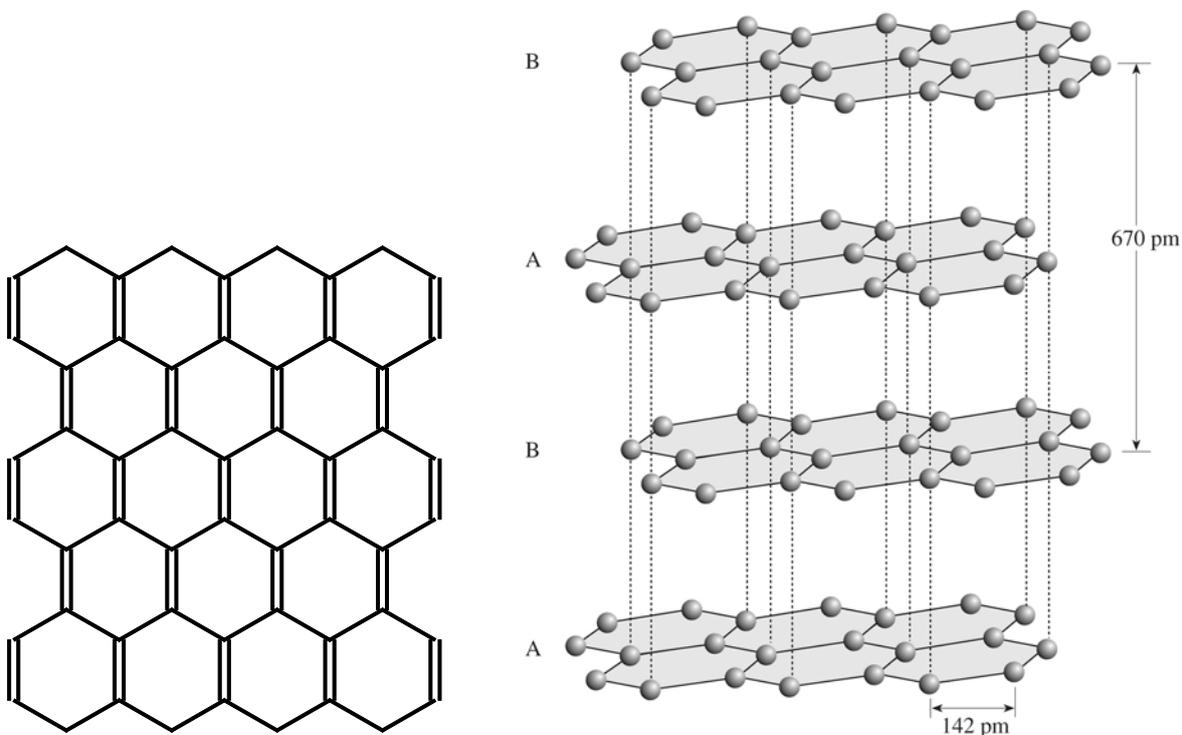
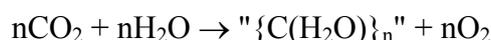


Abb. 17.2: Graphitstruktur. (links) Grenzformel einer Einzelschicht (Ausschnitt); (rechts), mehrere Schichten

¹⁶⁰ Exotische Formen wie die "Buckybälle" C_{60} , C_{70} , usw. s. AC-1.

Die C-Atome im Graphit (Abb. 17.2), einem dunkelgrauen Feststoff, sind sp^2 -hybridisiert (trigonal) und bilden planare, wabenartige Schichten mit (in jeder Grenzform) 4 Einfach- und 2 Doppelbindungen pro Sechsring, die allerdings ein mesomeres System bilden. Die mittlere Bindungsordnung ist $4/3$ (jedes Atom hat 3 Bindungspartner, zu denen es insgesamt 4 Bindungen macht). Die Bindungslänge ist 141.5 pm. Graphit ist wegen der delokalisierten π -Elektronen oberhalb und unterhalb einer jeden Schicht ein elektrischer Leiter. Er ist weich und wird als "Blei" in Bleistiften verwendet, allerdings stark mit Ton gestreckt, um ihm die nötige mechanische Stabilität zu verleihen.¹⁶¹ Graphit ist ein gutes Schmiermittel, wobei diese Eigenschaft definitiv *nicht* nur an der Schichtstruktur liegt; im Vakuum verliert Graphit seine Glätte. Die Gründe hierfür sind immer noch nicht vollständig verstanden, könnten aber mit Adsorption von Wasser zu tun haben. Einzelne Graphitschichten ("Graphen") haben ganz besondere Eigenschaften und versprechen, wichtige Anwendungen zu finden (Nobelpreis für Physik 2010!).

Die namensgebende *Kohle* besteht aus Resten prähistorischer Pflanzen, die hohem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt waren und aus denen viele flüchtige Bestandteile verdrängt wurden; Steinkohle besteht zu etwa 85% aus Kohlenstoff. Kohlenstoff kommt in der Erdkruste (10^{16} t) jedoch hauptsächlich als Carbonatminerale (z. B. Kalk, Kap. 15) sowie als CO_2 in der Atmosphäre (10^{11} t) vor. Kohlenstoffverbindungen (organische Verbindungen) bilden die Basis für das Leben auf Erden; ein sehr bedeutsamer Vorgang ist die *Photosynthese*, wobei Pflanzen die Sonnenenergie benutzen, um *Kohlenhydrate* (ältere Bezeichnung: Kohlehydrate) aus CO_2 und Wasser zu synthetisieren; es wird dabei Sauerstoff freigesetzt, ohne den wir Tiere nicht leben könnten:

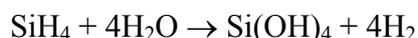
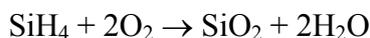
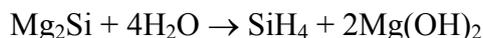


Kohlenstoff hat von allen Elementen die höchste Tendenz, Ketten ($\cdots C-C-C \cdots$) und Ringe (ggf. auch mit Mehrfachbindungen) mit sich selbst zu bilden; ein wichtiger Faktor dabei ist, dass die C—C-Bindung gegenüber C—O in etwa gleich stark ist (348 bzw. 358 kJ/mol, vgl. bei Silicium Si—Si 225,¹⁶² Si—O 465 kJ/mol), die Hydrolyse lohnt sich energetisch nicht. Die C—H-Bindung ist auch stark (416 kJ/mol, vgl. Si—H 322 kJ/mol); eine Hydrolyse bzw. ein etwaiger Zerfall unter Bildung von Wasserstoff lohnt sich ebensowenig, vgl. Zerfall

¹⁶¹ Im Mittelalter hielt man den seltenen Graphit irrtümlicherweise für ein ähnlich aussehendes Bleierz, deswegen der Name "Bleistift"; diese haben aber nie Blei enthalten!

¹⁶² Es gibt viele z. T. sehr unterschiedliche Werte in der Literatur, je nach Art der Siliciumverbindung. Manche Autoren geben Werte um 300 kJ/mol an.

von Silanen (erzeugt durch Hydrolyse von Metallsiliziden) durch Erwärmen (zu Si und H₂), an der Luft (**Expt.**) bzw. (im alkalischen) mit Wasser:



Die Stabilität von CCl₄ gegenüber Hydrolyse, vgl. die heftige Reaktion SiCl₄ + 2H₂O → SiO₂ + 4HCl, ist wahrscheinlich kinetischen Effekten (das zentrale C-Atom ist schwer zugänglich) zuzuschreiben; für die Hydrolyse von CCl₄ berechnet man aus ΔG_f⁰-Werten eine günstige freie Reaktionsenthalpie ΔG⁰ ≈ -235 kJ/Mol.¹⁶³

Darüber hinaus sind C=C und C≡C-Bindungen auch stark (612 bzw. 820 kJ/mol; Doppelbindungsregel).¹⁶⁴ Diesen Bindungseigenschaften ist die ganze Vielfalt der organischen Chemie zuzuschreiben.

Eigenschaften: Elementarer Kohlenstoff ist nicht sehr reaktiv. Bei hoher Temperatur ist er ein gutes Reduktionsmittel, z. B. gegenüber Sauerstoff unter Bildung der Oxide CO bzw. CO₂ (s. u.). Diamant brennt an der Luft bei 800 °C. Viele weniger edle Metalle werden durch Reduktion ihrer Oxide mit Kohlenstoff gewonnen.

17.3 Methan und die Alkane

Der einfachste Vertreter der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der *Alkane* mit allgemeiner Formel C_nH_(2n+2), ist *Methan* CH₄, ein farbloses und geruchloses Gas. Es kommt als Hauptbestandteil des Erdgases unterirdisch in sehr großen Mengen vor und bildet den Hauptteil des Stadtgases, einer der wichtigsten Energiequellen. Es ist ein wichtiges Treibhausgas und wird von vielen Bakterien sowie Pflanzenfressern (insbes. Kühen!) produziert. Bis auf die Verbrennung sind die Alkane sehr unreaktiv, was auf die Stärke und geringe Polarität der C—H-Bindung zurückzuführen ist.

¹⁶³ Bei gasförmigen Produkten; bei HCl_(aq) -379 kJ!

¹⁶⁴ Bei Silizium ist das nicht der Fall, vgl. „Doppelbindungsregel“! Es gibt allerdings keine zuverlässigen Werte für Si=Si; Berechnungen zeigen, dass diese Bindung gegenüber Si—Si um nur ca. 100 kJ/mol stabilisiert sein soll. Verbindungen mit Si≡Si-Bindungen sind noch sehr selten, und es gibt noch keine Werte für die entsprechende Bindungsenergie.

17.4 Kohlenstoffoxide, Kohlensäure und Carbonate

Hauptverbrennungsprodukt bei der Luftoxidation des Kohlenstoffs ist *Kohlendioxid*, CO₂; bei einem Unterschuss an Sauerstoff entsteht *Kohlenmonoxid* CO (s. u.).



Kohlendioxid (oder Kohlenstoffdioxid) ist ein schweres (**Expt.**), farbloses, geruchloses Gas (in sehr hohen Konzentrationen mit etwas stechendem Geruch); es ist nicht giftig, sondern wirkt erstickend. Es unterhält die Verbrennung nicht und kann als Löschmittel bei Bränden verwendet werden. Allerdings können einige sehr reaktive Metalle doch in CO₂ brennen, z. B. $2\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C}$ (**Expt.**).

Das Phasendiagramm (Abschn. 6.7.4) zeigt, dass CO₂ bei Normaldruck sublimiert; kühlt man gasförmiges CO₂ rasch ab (z. B. Hauptventil einer Hochdruckgasflasche aufmachen – **gefährlich!**), so erhält man den Feststoff (*Trockeneis*), ein gebräuchliches Laborkühlmittel (−78 °C). Die Flüssigkeit (nur über 5 atm Druck erhältlich) und vor allem CO₂ im *überkritischen Bereich* sind nützliche Lösungsmittel (Anwendung: Entkoffeinieren von Kaffee).

Kohlendioxid absorbiert Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich 10–20 μm und fungiert somit als *Treibhausgas* (es fängt die von der Erdoberfläche reflektierte Sonnenwärme ab). Der CO₂-Anteil der Atmosphäre nimmt wegen anthropogener Emissionen (Industrie, Auto- und Flugzeugabgase; 2007 etwa 26 Mrd. t) kontinuierlich zu (etwa von 330 auf 400 ppm in der Zeit 1960-2013), wie auch die Durchschnittstemperaturen.

Kohlendioxid löst sich gut in Wasser (1.5 g/L bei 25 °C). Die Lösung, wie auch das Produkt H₂CO₃, heißt *Kohlensäure* (Mineralwasser!). CO₂ ist also das *Anhydrid* der Kohlensäure. Tatsächlich liegt ein Gleichgewicht vor:



das weit auf der linken Seite liegt, so dass sehr wenig H₂CO₃ vorliegt; die Säure ist aus wässriger Lösung nicht isolierbar.¹⁶⁵ Kohlensäure ist eine zweibasige Säure; die Salze sind die *Hydrogencarbonate* und *Carbonate*.¹⁶⁶

¹⁶⁵ Aus anderen Lösungsmitteln kann reines H₂CO₃ isoliert werden (AC-1).

¹⁶⁶ Einige Carbonate und Hydrogencarbonate wurden bereits in Kap. 14 diskutiert.

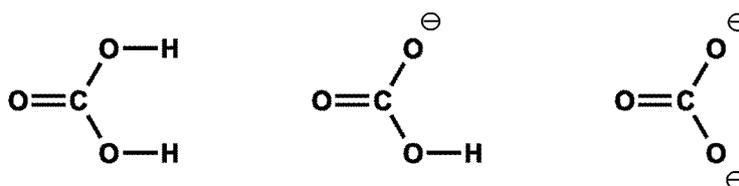


Abb. 17.3. Kohlensäure, Hydrogencarbonat, Carbonat (freie Paare weggelassen).

Die scheinbare Säurekonstante $K_S = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]} = 4.5 \times 10^{-7}$, basierend auf der

Gesamtkonzentration CO_2 ($\gg [H_2CO_3]$) – d. h. fälschlicherweise angenommen, alles CO_2 werde zu H_2CO_3 – würde auf eine sehr schwache Säure hindeuten. Der wahre Wert entspricht eher einer "mittelschwachen" Säure:

$$K_S = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 2.5 \times 10^{-4}$$

Der einfachste Nachweis für Carbonat ist die Reaktion mit Säuren, wobei CO_2 aufschäumt:



Das CO_2 kann wiederum durch seine Reaktion mit Barytwasser (einer Lösung von Bariumhydroxid) nachgewiesen werden, wobei sich ein Niederschlag von Bariumcarbonat (weiße Trübung) bildet:



Kohlenmonoxid (oder Kohlenstoffmonoxid) ist ein farbloses und geruchloses Gas, das sehr giftig ist; es koordiniert irreversibel an das Eisenatom des Hämoglobins und blockiert somit den Sauerstofftransport im Körper. Es brennt an der Luft mit "ruhiger blauer Flamme"¹⁶⁷ zu CO_2 . Die Labordarstellung beruht auf der Entwässerung von Ameisensäure mit konz. H_2SO_4 :



CO ist aber nicht das Anhydrid der Ameisensäure, denn es reagiert nicht mit Wasser (es ist praktisch unlöslich) und auch nicht mit Laugen. Es ist ein gutes Reduktionsmittel (insbes. bei hoher Temperatur gegenüber Metalloxiden). Es bildet Komplexe mit Übergangsmetallen (z. B. $Ni(CO)_4$, Kap. 23); als Ligand heißt es *Carbonyl*.

¹⁶⁷ Standardphrase!

Die Bindung des CO-Moleküls ist mit 1075 kJ/mol die stärkste überhaupt in der Chemie (noch stärker als $\text{N}\equiv\text{N}$ im Stickstoffmolekül; warum ist CO reaktiver als N_2 ?). Eine MO-Analyse (Abb. 17.4) bestätigt die Dreifachbindung der Lewis-Formel.

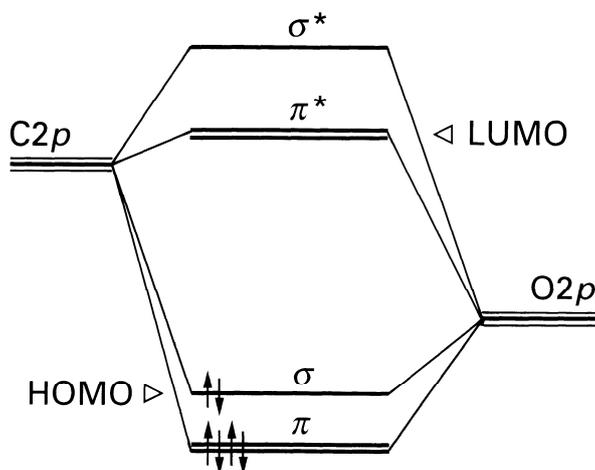
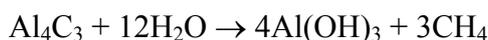


Abb. 17.4. MO-Schema (vereinfacht, nur die 2p-Atomorbitale) von Kohlenmonoxid; HOMO = *highest occupied molecular orbital*, LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*. Warum liegt O2p niedriger als C2p?

17.5 Carbide

Carbide sind binäre Verbindungen des Kohlenstoffs mit Elementen geringerer Elektronegativität (Metallen/Halbmatalen). Metallcarbide wie Aluminiumcarbid, Al_4C_3 , scheinen von der Stöchiometrie her ionisch zu sein, wegen der hohen Ladungsdichte des Al^{3+} und der leichten Verformbarkeit des sehr großen C^{4-} -Ions muss die Bindung jedoch zu einem erheblichen Anteil kovalent sein. Carbide dieser Art werden erwartungsgemäß zu Methan hydrolysiert:



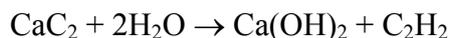
Von wesentlich größerer Bedeutung sind *Acetylide*, die das Ion C_2^{2-} enthalten.



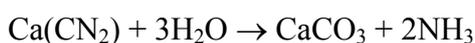
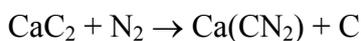
Calciumcarbid CaC_2 (Struktur s. Abschn. 4.6.2) wird aus Calciumoxid und Kohle bei 2000 °C hergestellt:



Mit Wasser wird es zu Acetylen (Ethin) hydrolysiert (**Expt.**):



Es reagiert bei 1100 °C mit elementarem Stickstoff zu Calciumcyanamid (*Kalkstickstoff*), einem langsam wirkenden Stickstoffdünger:



Das Cyanamid-Ion $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$ ist isoelektronisch zu CO_2 .

Die Acetylide M_2C_2 der Münzmetalle Kupfer und Silber sind explosiv (hitze- und schlagempfindlich) (**Expt.**).

Das kovalente Siliciumcarbid (*Carborund*)¹⁶⁸ ist wie Diamant eine extrem harte Substanz und findet entsprechende Anwendungen. Es wird ähnlich dem elementaren Silicium (Abschn. 17.7) aus Siliciumdioxid und Koks bei etwa 2300 °C hergestellt:



17.6 Blausäure und die Cyanide

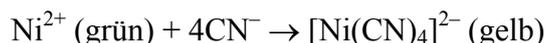
Blausäure $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit (Sdp. 26 °C). Sie ist eine schwache Säure ($K_S = 2 \times 10^{-9}$). Der Name bezieht sich auf die Anwendung der Säure bei der Herstellung des Farbstoffs Berliner Blau (s. u.). Die Jahresproduktion¹⁶⁹ ist über 1 Mio t, was auf Anwendungen in der Polymerindustrie (z. B. Plexiglas) zurückzuführen ist. Die Salze der Blausäure heißen *Cyanide*. Cyanid ist ein guter Komplexbildner (isoelektronisch zu CO)



und wird z. B. bei der Goldgewinnung aus sehr armen Erzen verwendet (effektiv ist das die Luftoxidation des Goldes):



Expt.: Komplexierung von Ni^{2+} mit Cyanid.



Überschuss an CN^- : $\text{Ni}^{2+} + 5\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (orange-rot)

Die Eisenkomplexe sind als rote bzw. gelbe *Blutlaugensalze* $\text{K}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($n = 3$ bzw. 4) bekannt; sie dienen als Nachweisreagenzien gegenüber Eisen in der jeweils anderen Oxidationsstufe, wobei in beiden Fällen das *Berliner Blau*, in etwa $\text{K}^{\text{+III}}\text{Fe}^{\text{+II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, als Niederschlag gebildet wird (**Expt.**). Die Struktur ist polymer, wobei die Cyanidionen Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Zentren verbrücken, und enthält auch etwas Wasser; die intensive Farbe ist für mischvalente Komplexe typisch.

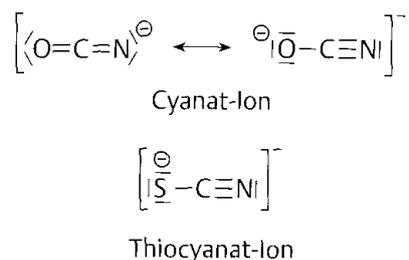
Blausäure und die Cyanide sind bekanntlich sehr giftig; sie blockieren (wie CO) den Sauerstofftransport und stören auch Enzyme der Atmungsreaktionen. Cyanidkomplexe sollten

¹⁶⁸ Wegen seiner Härte, die zwischen Diamant (*carbon*) und Al_2O_3 (*Korund*) liegt.

¹⁶⁹ Aus typischen Industrieverfahren wie der Reaktion zwischen Methan und Ammoniak bei 1200°C und Pt-Katalysator: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$

weniger giftig sein ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird bei Cyanidvergiftung als Gegenmittel verwendet), von Experimenten wird allerdings abgeraten!

Verwandt mit dem Cyanid-Ion sind Cyanat OCN^- (auch isoelektronisch zu CO_2) und Thiocyanat (Rhodanid) SCN^- ; Letzteres ist bekannt als Nachweisreagenz für Fe^{3+} (Bildung des roten $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$). **Vorsicht:** Cyanat wird manchmal als CNO^- geschrieben, obwohl das C-Atom zwischen N und O liegt – und es tatsächlich auch das Ion *Fulminat* $\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^-$ gibt!



In der Geschichte der Chemie spielt das Cyanat-Ion eine wichtige Rolle. Lange dachte man, organische Verbindungen enthielten (im Gegensatz zu anorganischen) eine magische Schöpferkraft; anorganische Verbindungen könnten demnach nie in organische Verbindungen umgewandelt werden. Bis Wöhler 1828 das anorganische Ammoniumcyanat NH_4CNO erhitzte und die isomere organische Verbindung Harnstoff $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ erhielt!

Kleine einwertige Anionen wie CN^- , OCN^- , SCN^- weisen eine gewisse Analogie zu den Halogeniden auf und heißen deswegen *Pseudohalogenide*.

17.7 Silicium; Vorkommen, Strukturen, Gewinnung, Eigenschaften

Elementares Silicium hat die Diamantstruktur. In der Natur kommt es elementar nicht vor, sondern als Silicatminerale, die eine extrem breite Strukturpalette aufweisen (s. u.), und als Siliciumdioxid SiO_2 (Quarz, Sand). Das Element macht 27% der Erdkruste aus.

Silicium wird aus dem Dioxid durch die stark endotherme Reduktion mit Kohlenstoff bei extrem hohen Temperaturen ($>2000\text{ }^\circ\text{C}$) in einem Lichtbogenreaktor gewonnen (*Vorsicht:* zu viel C führt zu SiC , s. o.):

$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si}_{(\text{fl})} + 2\text{CO} \quad \Delta H +689 \text{ kJ}$$

Das so gewonnene Silicium ist stark verunreinigt, muss aber für den Einsatz in der Elektronikindustrie extrem rein sein. Dazu wird es zunächst bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit HCl -Gas umgesetzt:

$$\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$$

und das Produkt Trichlorsilan mehrfach destilliert, bevor es durch die Rückreaktion bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit Wasserstoff reduziert wird. Schließlich werden große und extrem reine Silicium-

einkristalle (Verunreinigungen ca. $1:10^{10}$) durch das Tiegelziehverfahren (Abb. 17.5) aus der Schmelze gezogen. Die Verunreinigungen haben die Tendenz, in der Schmelze zu bleiben.

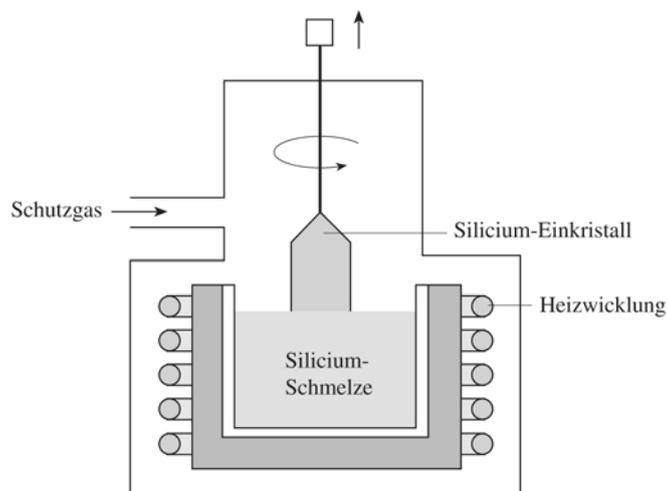


Abb. 17.5. Tiegelziehverfahren zur Herstellung von hochreinen Siliciumeinkristallen

Silicium ist extrem reaktionsträge; es reagiert aber mit den Halogenen zu den Tetrahalogeniden SiX_4 . Die Reaktion mit kochenden konzentrierten Laugen zu Silicaten (s. u.) und Wasserstoff ist schwer zu starten, kann aber sehr heftig sein (vgl. Aluminium, Kap. 16):



17.8 Siliciumdioxid

SiO_2 ist bekannt als *Quarz*, kommt jedoch in vielen anderen Formen vor.¹⁷⁰ Es ist ein reaktionsträger, hochschmelzender, dreidimensional polymerer Feststoff mit tetraedrisch koordiniertem Silicium und (etwa) linear koordiniertem Sauerstoff (Abschn. 4.6.2, Abb. 17.6):

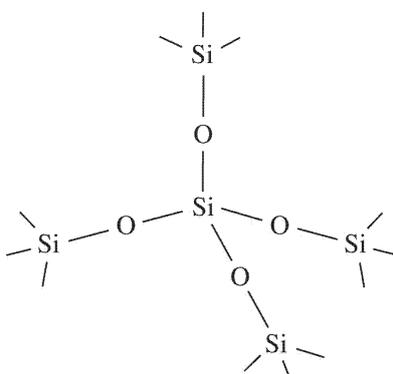


Abb. 17.6: Schematisierter Ausschnitt aus der SiO_2 -Struktur

¹⁷⁰ Wie Sand am Meer!

Warum gibt es einen solchen eklatanten Unterschied zwischen den formelanalogen Verbindungen CO_2 und SiO_2 ? Wichtig ist die Bilanz zwischen Bindungsenergien der Doppel- und Einfachbindungen zu Sauerstoff (vgl. Doppelbindungsregel, Abschn. 4.3.5). Die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung ist stark (804 kJ/mol), weil die π -Überlappung zwischen kleinen Atomen günstig ist; die $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindung ist weniger als halb so stark (358 kJ/mol). Bei Silicium hat die $\text{Si}-\text{O}$ -Einfachbindung aufgrund $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkungen partiellen Doppelbindungscharakter (Abb. 17.7)¹⁷¹ und ist somit sehr stark (465 kJ/mol), während die $\text{Si}=\text{O}$ -Doppelbindung nur mäßig stärker ist (642 kJ/mol). Silicium bildet also zwei Einfachbindungen lieber als eine Doppelbindung, bei Kohlenstoff ist es umgekehrt.

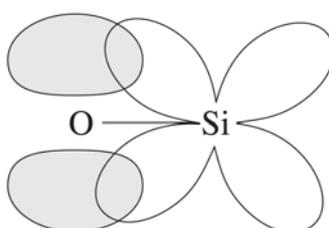
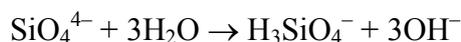


Abb. 17.7. Überlappung eines vollen $2p$ -Orbitals am Sauerstoff mit einem leeren $3d$ -Orbital am Silicium.

Kieselgel, ein gebräuchliches Trockenmittel, ist amorphes SiO_2 mit etwa 3% Wasser.

17.9 Silicate

Silicate weisen eine große strukturelle Vielfalt auf. Die einfachsten Silicate enthalten SiO_4^{4-} , das Anion der *Kieselsäure* $\text{Si}(\text{OH})_4$, die allerdings nicht isolierbar ist. $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen haben die Tendenz, unter Wassereliminierung zu $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Einheiten zu kondensieren, ein Prozess, der bei SiO_2 endet. Natriumsilicat Na_4SiO_4 (idealisiert) wird aus Natriumcarbonat und SiO_2 beim Erhitzen gebildet. Die wässrige Lösung *Wasserglas* ist stark alkalisch:



Expt.: Ansäuern von Wasserglas unter Bildung von SiO_2 .

Abb. 17.8 zeigt einen Teil der Vielfalt der natürlichen Silicate.¹⁷² Diese wird durch den Einbau von Aluminium (Ladung $3+$!) statt Silicium, entweder an bestimmten Stellen oder statistisch verteilt, noch größer; es entstehen *Alumosilicate* (auch *Aluminosilicate* genannt).

¹⁷¹ Wie bei allem Modelldenken in der Chemie gibt es Modeerscheinungen. War die Erklärung mit $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkungen vor 20–30 Jahren noch akzeptiert, so gerät sie langsam aber sicher in die Kritik. Das letzte Wort ist noch nicht gesprochen.

¹⁷² Nicht auswendig lernen!

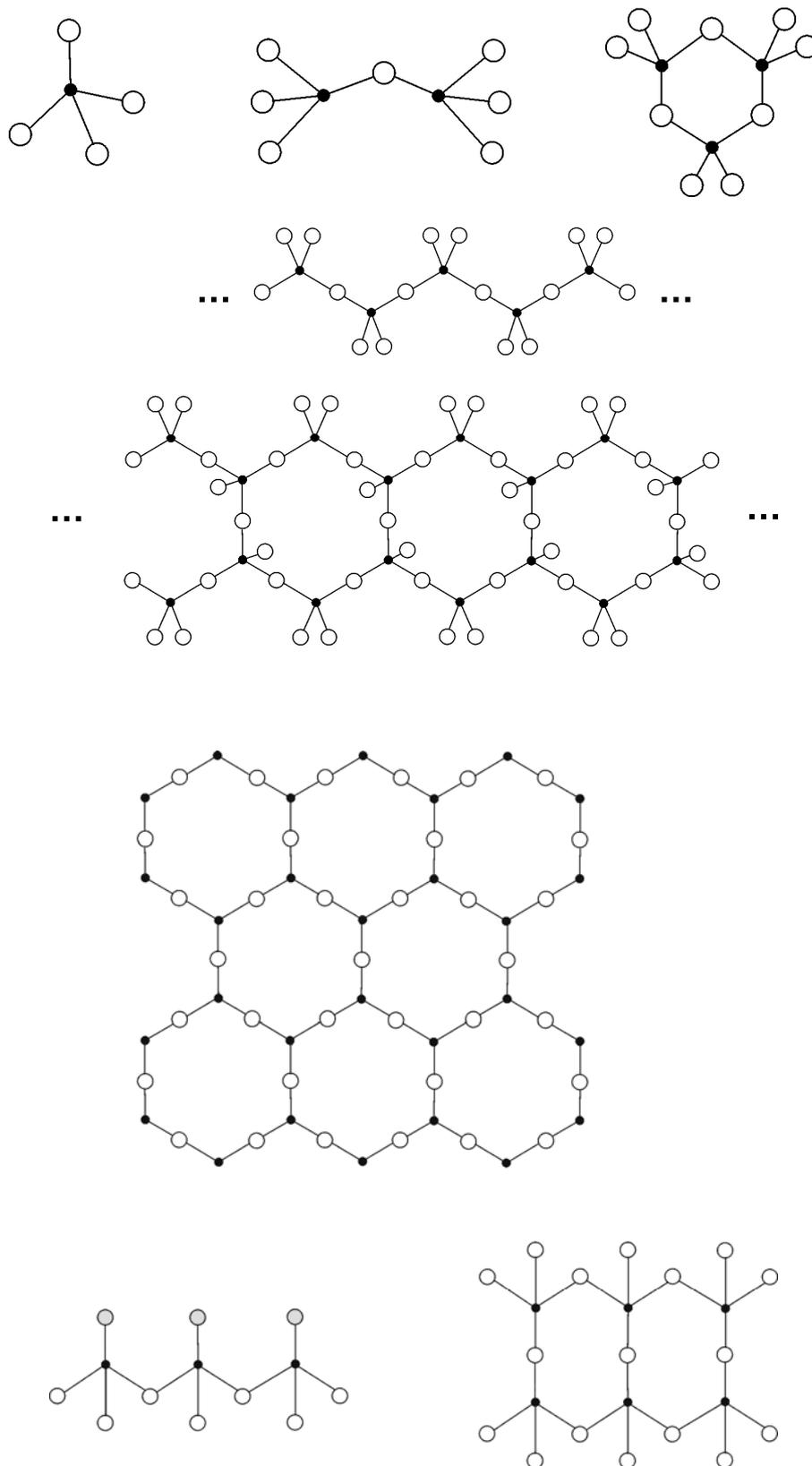


Abb. 17.8: Beispiele für Silicatstrukturen: **Reihe 1, isolierte Einheiten;** Links, SiO_4^{4-} (z. B. in Zirkon, ZrSiO_4); Mitte, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; rechts, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (stellvertretend auch für andere $\text{Si}_x\text{O}_{3x}^{2x-}$ -Ringe). SiO_3^{2-} ist Metasilicat, z. B. in Beryll $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. **Reihe 2 und 3, Ketten:** Reihe 2, SiO_3^{2-} -Einfachkette (z. B. in Diopsid, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); Reihe 3, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Doppelkette. Andere Ringgrößen in der Doppelkette führen zu den Zusammensetzungen $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ (z. B. in einer Form des Asbests) sowie $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$. **Reihe 4 und 5, Schichten.** Reihe 4, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Schicht. An jedem Si-

Atom liegt das vierte O-Atom (nicht abgebildet) über dem Si; diese Atome sind in der Seitenansicht (Reihe 5, links) schattiert. Reihe 5, rechts: eine zweite Schicht kann ankondensiert werden (ebenfalls Seitenansicht), Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ (z. B. in Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, Talk $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, Glimmer $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$). **Dreidimensionale** Silicate, z. B. Feldspat KAlSi_3O_8 , Zeolithe (nächste Abb.) sind schwer zu zeichnen!

Zeolithe (Abb. 17.9) finden Anwendungen z. B. als Ionenaustauscher oder Katalysatoren. Eigenschaftsbestimmend sind die Hohlraumssysteme der 3D-Strukturen.

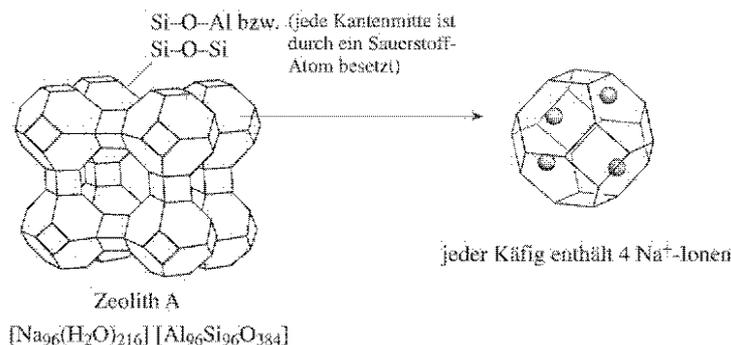


Abb. 17.9: Ein Zeolith.

Gläser sind amorphe Silicate, die aus der Schmelze gewonnen werden. Normales Glas wird bei ca. 1400 °C aus Quarzsand, Kalk und Natriumcarbonat (ca. 73% SiO_2 , 11% CaO , 13% Na_2O) hergestellt. Labor- bzw. Kochglas ist *Borosilikatglas* (etwa 11% B_2O_3); *Bleiglas* (24% PbO) hat einen hohen Brechungsindex und wird bei optischen Instrumenten eingesetzt. **Expt.:** Abschrecken von Normalglas *bzw.* Laborglas.

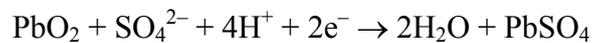
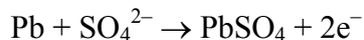
17.10 Zinn und Blei

Zinn und Blei sind relativ seltene Elemente, kommen aber stellenweise konzentriert als Erze (z. B. SnO_2 Kassiterit; PbS Bleiglanz), jedoch nicht elementar vor. Blei bildet das Endglied vieler radioaktiver Reihen (Abschn. 1.8). Wegen der leichten Gewinnung (s. u.) sind die Metalle seit Jahrtausenden bekannt. Zinn hat zwei Modifikationen, graues Zinn (Tief-temperaturform) mit Diamantstruktur und weißes Zinn mit metallischer Struktur. Blei hat nur die metallische Struktur.

Isolierung der Elemente: Zinn und Blei werden klassisch durch Reduktion mit Kohlenstoff aus den Erzen gewonnen, wobei PbS zunächst an der Luft *geröstet* (in das Oxid umgewandelt) werden muss.

Für eine Diskussion der Chemie dieser Metalle wird auf die AC-1-Vorlesung verwiesen. Die wichtigste Anwendung des Bleis ist der *Bleiakkumulator*. Diese nutzt die Redoxamphoterie

des Pb(II) aus, das zu Pb(0), dem Metall, reduziert oder zu Pb(IV) oxidiert werden kann. Beide Elektroden, die in Schwefelsäure eingetaucht sind, bestehen im entladenen Zustand aus PbSO₄ und metallischem Blei. Beim Aufladen reagiert das PbSO₄ zu Pb an der einen und PbO₂ an der anderen Elektrode. Beim Entladen laufen die entgegengesetzten Reaktionen:



Gesamtreaktion:



Vorteil des Bleiakkus ist, dass er sich immer wieder auf- und entladen lässt. Trotz aller Bemühungen ist bisher keine praktische umweltfreundlichere Alternative entwickelt worden.

Die Anwendung von Tetraethylblei Pb(C₂H₅)₄ als *Antiklopffmittel* in Benzin (es werden verzweigte Kohlenwasserstoffketten erzeugt, die ruhiger verbrennen) ist nicht mehr aktuell.

18. Isomerie

18.1 Einleitung, Konstitutionsisomerie

Isomere sind unterschiedliche Verbindungen mit derselben Bruttoformel, die sich durch die Reihenfolge der Atome im Molekül (die *Konnektivität*) oder die räumliche Anordnung der Atome im Molekül unterscheiden. Ersteres ist intuitiv leichtverständlich, z. B. bei der Formel C_3H_6O , die vielen chemisch ganz verschiedenen Verbindungen entspricht:¹⁷³

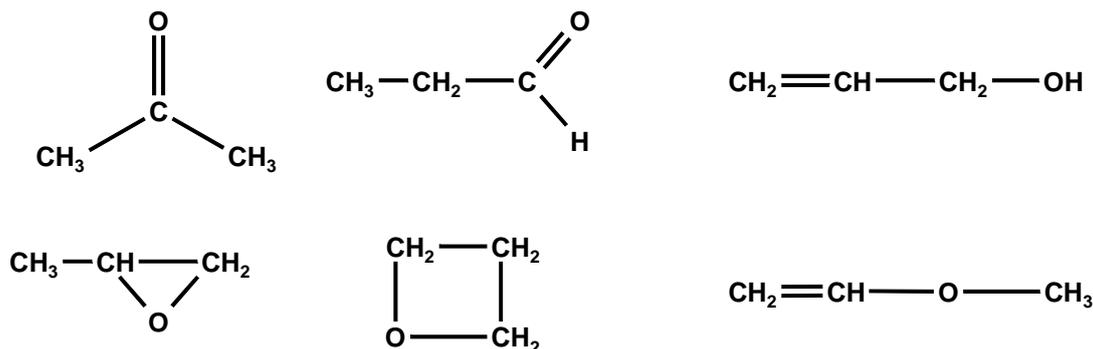


Abb. 18.1. C_3H_6O -Isomere (von oben links im Uhrzeigersinn; freie Elektronenpaare): Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Vinylmethylether, Oxetan, Methyloxiran.

Das Phänomen wird etwas präziser als *Konstitutionsisomerie* bezeichnet; die *Konstitution* ist die Angabe der Konnektivität einschließlich einer Beschreibung der Bindungsarten (Bindungsordnungen).

18.2 Tautomerie

Eine häufige Form der Konstitutionsisomerie ist die *Tautomerie*, wobei die Alternativformen die Gruppierungen $-C(=O)-CH_2-$ (*keto*) bzw. $-C(-OH)=CH-$ (*enol*) enthalten; formal "wandert" ein Wasserstoffatom von C zu O oder umgekehrt.

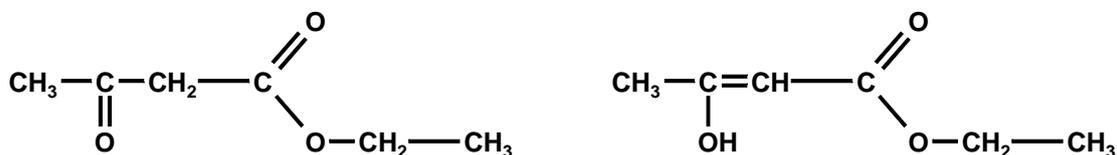


Abb. 18.2. Beispiel für Tautomere (Gleichgewichtsmischung hier 90:10%)

Tautomere stehen oft im dynamischen Gleichgewicht miteinander. Nicht mit Resonanz (Abschn. 4.3.6) verwechseln!

¹⁷³ Besonders in der organischen Chemie ist die Isomerie weit verbreitet, weswegen dieses Kapitel hier (nach der 4. Hauptgruppe) steht.

18.3 Konformation und Konfiguration

Konformation und *Konfiguration* sind zwei stereochemische Begriffe, die wegen ihrer Ähnlichkeit leicht zu verwechseln sind.

Stereoisomere sind Verbindungen, deren Moleküle in Summenformel und Konstitution gleich sind, sich jedoch durch die Anordnung ihrer Atome im Raum unterscheiden. Die *Konformationen* eines Moleküls unterscheiden sich *nur* durch Drehung(en) um Einfachbindungen, und man nennt die unterschiedlich gedrehten Molekülformen *Konformationsisomere*, *Konformere* oder *Rotationsisomere*. Normalerweise sind solche Drehungen in etwa energieneutral, und sie ändern die chemische Natur des Moleküls nicht (die Verbindung bleibt dieselbe!); sie finden als dynamische Prozesse prinzipiell in der flüssigen Phase, in der Gasphase und in Lösung statt, aber in der Regel *nicht* im Festkörper. Die Konformation um eine Bindung wird als *Torsionswinkel* quantifiziert; bei einer vieratomigen Sequenz A—B—C—D schaue man entlang der zentralen Bindung B—C von B zu C. Der Torsionswinkel ist der Winkel, um den man die vordere Bindung A—B im Uhrzeigersinn drehen muss, um die Bindung C—D zu decken. Abb. 18.3 zeigt, dass es unwichtig ist, von welchem Ende einer Bindung man schaut; bei einem Spiegelbild des Systems ändern sich jedoch die Vorzeichen aller Torsionswinkel. Spezielle Bezeichnungen:¹⁷⁴ 0° *ekliptisch* oder *synperiplanar* (*sp*); 180° *antiperiplanar* (*ap*). Die Bereiche um etwa +60 bzw. -60° heißen (+) bzw. (-)-*synclinal* ($\pm sc$), oder beide allgemein *gauche*; um +120 bzw. -120° (+) bzw. (-)-*anticlinal* ($\pm ac$).

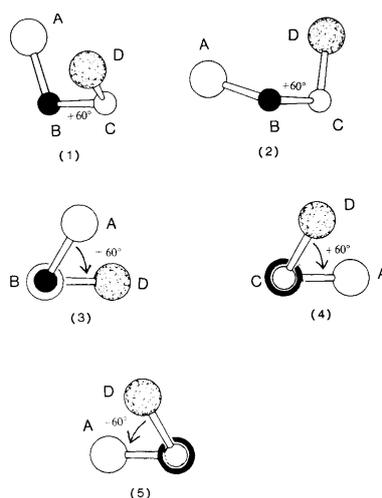


Abb. 18.3. (1-4): Vier Blickrichtungen auf die gleiche Atomsequenz ABCD mit Torsionswinkel +60°. (5): Beim Spiegelbild ändert sich das Vorzeichen!

Die Konformationen von Ringen (Abb. 18.4) ist von besonderer Bedeutung.

¹⁷⁴ Vorsicht: um diese Sonderbezeichnungen herrscht Verwirrung, mindestens ein Buch mit namhaftem Autor definiert sie völlig falsch; im Zweifelsfall sollte man den Zahlenwert des eigentlichen Torsionswinkels angeben.

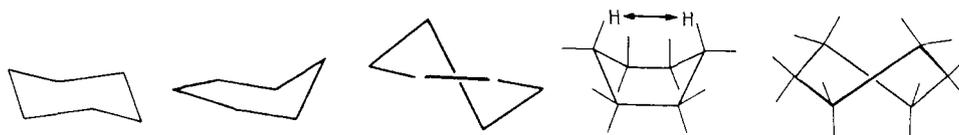


Abb. 18.4. Verschiedene Konformationen des Cyclohexanrings (von links): Sessel, Sofa (5 Atome koplanar), Halbsessel, Boot (mit ungünstigen H···H-Wechselwirkungen), Twist.

Die *Konfiguration* eines Moleküls bedeutet die räumliche Anordnung der Atome/Gruppen unbeachtet der unendlich vielen Atomanordnungen, die sich durch Drehung(en) um Einfachbindungen ergeben (s. auch nächster Absatz, *Konfigurationsisomere*).

18.4 Stereoisomerie I: Konfiguration, Geometrische Isomerie

Wenn man bei Stereoisomeren von Drehungen um Einfachbindungen absieht, so verbleiben die *Konfigurationsisomere*. Die bekannteste Form der Konfigurationsisomerie ist die *geometrische* Isomerie, von der wiederum die bekannteste Variante die *cis/trans*-Isomerie (Abb. 18.5) ist; Voraussetzung ist, dass die Gruppierungen zueinander starr angeordnet sind (oft über Doppelbindungen, um die keine freie Drehbarkeit gegeben ist). Die *cis*-Isomere haben die kürzeren Abstände der gleichen Gruppierungen zueinander.

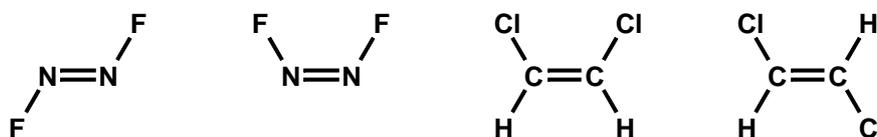


Abb. 18.5. *cis-trans*-Isomerie in Difluordiazen (links, freie Elektronenpaare weggelassen) und 1,2-Dichlorethen (rechts).¹⁷⁵

Auch bei Übergangsmetallkomplexen, solange diese ihre Liganden nicht austauschen, ist die geometrische Isomerie zu beobachten (Abb. 18.6).

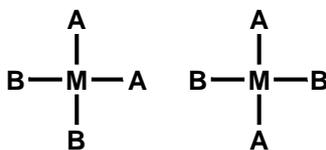


Abb. 18.6a. *cis-trans*-Isomerie in quadratischen Metallkomplexen: *cis*- bzw. *trans*-MA₂B₂

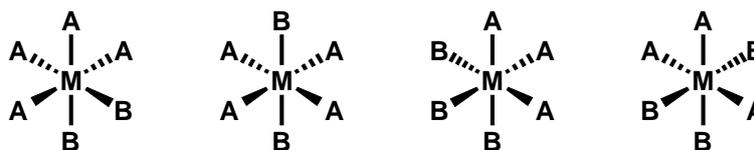


Abb. 18.6b: Stereoisomerie in oktaedrischen Metallkomplexen: (links) *cis*- bzw. *trans*-MA₄B₂; (rechts) *fac*- (facial) bzw. *mer*- (meridional¹⁷⁶) MA₃B₃

¹⁷⁵ Welche sind *cis* und welche *trans*?

18.5 Stereoisomerie II: Enantiomerie und die R/S-Nomenklatur

Enantiomerie tritt auf, wenn zwei Moleküle mit gleicher Konstitution als zwei stabile, nicht deckungsgleiche Konfigurationen existieren, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die Nicht-Identität von Bild und Spiegelbild wird als *Chiralität* bezeichnet (Gr. Hand). Die zwei Formen heißen *Enantiomere* und das Molekül ist *chiral*. Üblicherweise handelt es sich dabei um ein "asymmetrisches C-Atom", an das die vier unterschiedlichen Substituenten tetraedrisch angeordnet sind (Abb. 18.7).¹⁷⁷

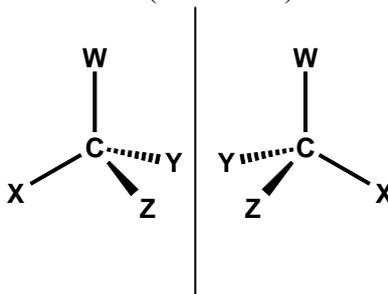


Abb. 18.7. Enantiomere des Moleküls C(W)(X)(Y)(Z) (dazwischen eine Spiegelebene).

Enantiomere sind für die meisten praktischen Zwecke chemisch identisch; eine Ausnahme bildet das Verhalten gegenüber anderen chiralen Spezies (Abschn. 18.6).¹⁷⁸ Der Normalfall bei chiralen Verbindungen ist, dass Bild und Spiegelbild in gleicher Zahl vorhanden sind (ein *Racemat*). *Enantiomerenreine* Verbindungen hingegen (Bild ohne Spiegelbild, z. B. bei vielen Naturstoffen wie Zuckern, Aminosäuren) können die Ebene eines polarisierten Lichtstrahls drehen, sie sind *optisch aktiv*.

Um Enantiomere (als Substanzen bzw. als räumliche Formelbilder) voneinander zu unterscheiden, braucht man unterschiedliche Namen bzw. Kennzeichen. Früher konnten optisch aktive Verbindungen *experimentell* nur nach der Richtung benannt werden, in der sie das polarisierte Licht drehen; z. B. die natürliche Aminosäure Alanin (Abb. 18.8) ist (+)- oder rechtsdrehend (eine Alaninlösung dreht das polarisierte Licht im Uhrzeigersinn, wenn man entgegen der Lichtstrahlrichtung schaut).

Um die *Formelbilder* zu kennzeichnen, verwendet man die *R/S-Nomenklatur*. Man geht von einer bestimmten Molekülstruktur aus, z. B. bei Alanin:

¹⁷⁶ engl. *face* = Fläche; *meridian* = Längenkreis

¹⁷⁷ Es gibt jedoch viele andere und wesentlich subtilere Arten der Enantiomerie!

¹⁷⁸ Die Analogie zu Händen bleibt gültig; man merkt mit seiner rechten Hand beim Grüßen einer Person sofort, ob diese wie erwartet die rechte oder ausnahmsweise die linke Hand anbietet.

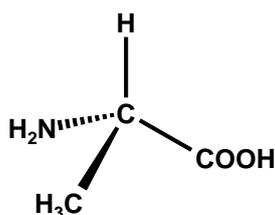


Abb. 18.8. Natürliches Alanin (nach alter Nomenklatur die (+)-Form).

Man setzt für die Substituenten am zentralen (asymmetrischen) Kohlenstoff *Prioritätsregeln*. Priorität wird zunächst nach Kernladungszahl zugewiesen; dabei hat die Amino-Gruppe die höchste (4) und das H-Atom die niedrigste Priorität (1). Bei gleichen Atomen geht man immer wieder ein Atom weiter, bis sich ein Unterschied ergibt; $-\text{COOH}$ hat also am zweiten Atom O höhere Priorität (3) als $-\text{CH}_3$ (2). Man baut nun ein *Lenkradmodell* auf. Das Atom (oft H) mit niedrigster Priorität bildet nach hinten hin die Säule des Lenkrads, die anderen werden am Rad gezeichnet (Abb. 18.9):

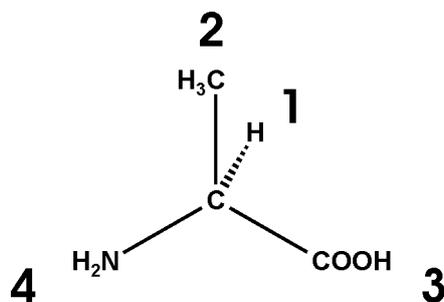
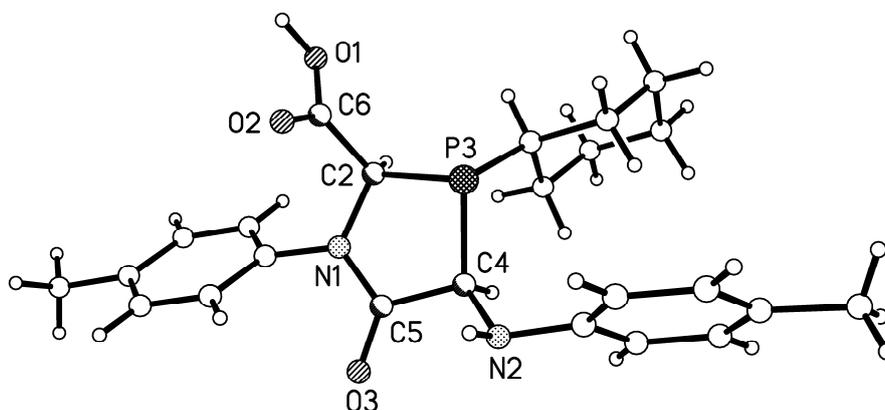


Abb. 18.9. Natürliches Alanin: Prioritäten der Substituenten (höchste 4, niedrigste 1).

Ist die Reihenfolge der Prioritäten $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ im Uhrzeigersinn, so handelt es sich um das *R*-Enantiomer; falls gegen Uhrzeigersinn (wie hier), hat man das *S*-Enantiomer.

Leider steht man vor dem Problem, dass es zunächst keinen Zusammenhang zwischen der (+/-)-Drehung einerseits und dem (Formel-)Bild und Spiegelbild andererseits gibt; man weiß nicht, welcher Drehsinn zu welcher Formel gehört. Die *absolute Konfiguration* einer enantiomerenreinen Probe (bzw. ihres Molekülbildes) stünde fest, wenn für das gegebene Enantiomer das asymmetrische Zentrum (bzw. alle solchen Zentren) als *R* bzw. *S* beschrieben wäre(n). Bis 1951 gab es keine experimentelle Methode, die absolute Konfiguration zu bestimmen (man wusste also nicht z. B., ob natürliches Alanin der Abb. 18.9 oder ihrem Spiegelbild entspräche). Seitdem wird die absolute Konfiguration normalerweise mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Aufgabe: Die Abbildung zeigt die Struktur eines enantiomerenreinen Aminosäure-Derivats. Ausgewählte Atome sind nach dem Schema "Elementsymbol, Nummer" gekennzeichnet. Nicht gekennzeichnete Atome sind Kohlenstoff (größere Kreise) bzw. Wasserstoff (kleinere Kreise). Bestimmen Sie die absolute Konfiguration an den Atomen C2 und C4 (deren H-Atome aus dem Papier nach hinten gerichtet sind) (Begründung!).



18.6 Enantiomerentrennung; Enantiomerie bei Medikamenten

Oben wurde behauptet, Enantiomere seien für die meisten praktischen Zwecke chemisch identisch. Das ist richtig, bis auf eine Ausnahme; das Verhalten gegenüber anderen chiralen Molekülen. Das kann man ausnützen, um Enantiomere zu trennen. Nehmen wir an, wir haben eine racemische (*R*- sowie *S*-) Säure. Wir lassen diese mit einer enantiomerenreinen (z. B. *S*-) Base reagieren. Die zwei Produkte sind (*R*-Säure)(*S*-Base) sowie (*S*-Säure)(*S*-Base). Diese Produkte haben zwei asymmetrischen Zentren (sind *Diastereomere*).¹⁷⁹ Sie sind chemisch und physikalisch signifikant unterschiedlich, da sie keine Spiegelbilder voneinander sind. Man kann z. B. unterschiedliche Löslichkeiten ausnützen, um ein Diastereomer bevorzugt zu kristallisieren. Nehmen wir an, das Salz (*R*-Säure)(*S*-Base) ist weniger löslich und kristallisiert zuerst; anschließend kann man die freie *R*-Säure aus diesem Salz zurückgewinnen. Aus der Mutterlauge lässt sich das Salz (*S*-Säure)(*S*-Base) und so die *S*-Säure isolieren.

Da die Biorezeptoren im menschlichen Körper weitestgehend chiral sind, können die Enantiomere medizinischer Wirkstoffe ganz unterschiedliche Auswirkungen haben. Das Antidepressivum Citalopram (Abb. 18.10) ist ein Beispiel.

¹⁷⁹ Häufiger ist der Fall, dass die zwei asymmetrischen Zentren in *einem* diastereomeren Molekül vorliegen.

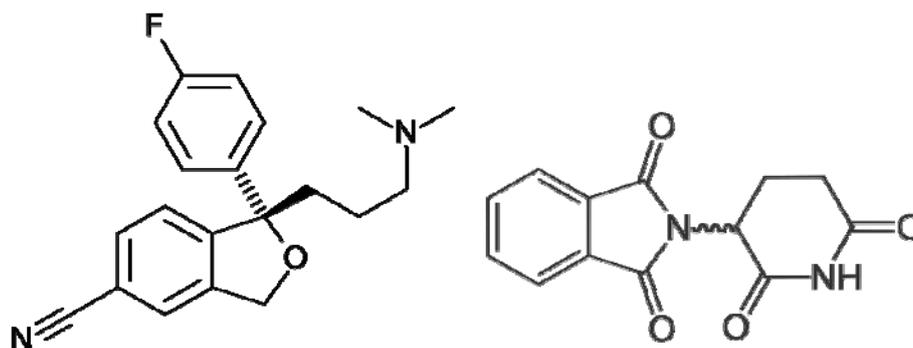


Abb. 18.10. Die Wirkstoffe *S*-Citalopram (links), racemisches Contergan (rechts). Die gewellte Bindung bedeutet eine Mischung aus Konfigurationen (bzw. manchmal eine unbekannte Konfiguration). Wo liegen die asymmetrischen Zentren?

Citalopram wird als Racemat verkauft; das *S*-Enantiomer ist der eigentliche Wirkstoff. Wesentlich bekannter ist der Fall *Contergan* (engl. *thalidomide*). Dieses racemische Medikament wurde gegen Übelkeit bei der Schwangerschaft verschrieben, rief jedoch schwere Missbildungen der Kinder hervor. Es ist ein weit verbreitetes Missverständnis, das *S*-Enantiomer zeige diese *teratogene* Wirkung, das *R*-Enantiomer sei der tatsächliche Wirkstoff gegen Übelkeit. Das lässt sich nicht eindeutig feststellen, und es hätte in diesem Fall auch nicht geholfen, das reine *R*-Enantiomer zu verwenden, denn bei dieser Verbindung wandeln natürliche Enzyme (*Racemasen*) die Enantiomere ineinander um.

19. Gruppe 15 (Pnictogene)¹⁸⁰

19.1 Einleitung

Tab. 19.1: Numerische Daten (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismut
Symbol	N (engl. <i>nitrogen</i>)	P	As	Sb (Lat. <i>stibium</i>)	Bi
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^3$	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
1. IP (MJ/mol)	1.40	1.01	0.95	0.83	0.70
2. IP (MJ/mol)	2.86	1.90	1.80	1.60	1.61
3. IP (MJ/mol)	4.58	2.91	2.74	2.44	2.47
Ionenradius M^{3+} (pm)		44	58	76	103
Kov. Radius M(III) (pm)	70	110	120	140	150
Schmp. °C	-210	44	816 (unter Druck)	631	271
Sdp. °C	-196	281	615 (subl.)	1587	1564
ΔH_{sub}		315	303	262	207
Dichte g/cm^3		1.82 (weiß)	5.78	6.70	9.81
Häufigkeit (ppm)	19	1120	1.8	0.2	0.008

Auch in Gruppe 15 sieht man den für die mittleren Hauptgruppen typischen Übergang von Nichtmetallen (N, P) über Halbmetalle (As, Sb) zu einem Metall (Bi). Der Inert-Paar-Effekt führt dazu, dass Bi(III) wesentlich stabiler ist als das starke Oxidationsmittel Bi(V); der dreiwertige Zustand ist jedoch durchgehend zu beobachten. Salzartige Nitride, die das N^{3-} -Ion enthalten, können erst dann gebildet werden, wenn die sehr ungünstigen 2. und 3. Elektronenaffinitäten durch die Gitterenergie kompensiert werden. Das ist nur bei den sehr kleinen Kationen von Lithium oder Magnesium möglich (direkte Reaktion der Elemente). Die Nitride sind hydrolyseempfindlich und reagieren dabei zu Metallhydroxid und Ammoniak.

¹⁸⁰ Gr. "erstickende". Alte Bezeichnung: 5. Hauptgruppe. Alternative Schreibweise: Pnicogene.

Abgesehen von N^{3-} und Bi^{3+} ist die Chemie durchgehend kovalent. Hier werden nur die Elemente Stickstoff und Phosphor diskutiert.

Das Kopfelement Stickstoff hat aus verschiedenen Gründen eine Sonderstellung:

- (i) Stickstoff hat ein besonders hohes IP;
- (ii) Er ist sehr elektronegatig (übertroffen nur von F und O);
- (iii) Er hat keine zugänglichen *d*-Orbitale, ist also höchstens vierbindig;
- (iv) Mehrfachbindungen zu Stickstoff (z. B. $N\equiv N$ im Element, 946 kJ/mol) sind stark;
- (v) Die $N-N$ -Einfachbindung ist wegen Abstoßung der freien Elektronenpaare schwach (158 kJ/mol); vgl. $O-O$, $F-F$.

19.2 Stickstoff; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften

Elementarer Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das 78% der Luft ausmacht. Er ist nicht giftig, wirkt aber erstickend (Name!). Er besteht aus zweiatomigen Molekülen $N\equiv N$ mit hoher Bindungsenergie und entsprechend kurzer Bindung (110 pm). Er wird durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft in großen Mengen gewonnen (Sdp. $-196\text{ }^\circ\text{C}$, vgl. Sauerstoff $-183\text{ }^\circ\text{C}$); die Flüssigkeit ist ein wichtiges Kühlmittel.

Stickstoffminerale sind selten; die meisten Nitrate (s. u.) sind gut wasserlöslich. Salpeter KNO_3 und Chile-Salpeter $NaNO_3$ kommen in trockenen Regionen vor. Der Stickstoff spielt eine zentrale Rolle in der Biochemie; er ist wichtiger Bestandteil der Proteine und der DNA.

Stickstoff ist sehr reaktionsträge; um ihn zur Reaktion zu bringen, sind sehr hohe (Aktivierungs-)Energien notwendig. Das liegt an der hohen Bindungsenergie und am hohen IP, aber auch am großen Energieabstand zwischen dem HOMO und LUMO (dem energiehöchsten besetzten Orbital $2p\sigma$ und dem niedrigsten unbesetzten Orbital $2p\pi^*$ – vgl. Abschn. 4.3.2) sowie an der unpolaren Bindung.

19.3 Ammoniak und die Ammoniumsalze

Ammoniak NH_3 (IUPAC-Name *Azan*) ist ein farbloses Gas (Sdp. $-33\text{ }^\circ\text{C}$) mit charakteristischem stechenden Geruch. Es ist sehr gut löslich in Wasser (volumenmäßig Wasser: Ammoniak = 1:772 bei $15\text{ }^\circ\text{C}$) (**Expt.**: Ammoniak-Fontäne).¹⁸¹ Wegen des freien Elektronenpaares ist das Molekül pyramidal (Bindungswinkel 107°). Ammoniak ist eine schwache Base (Kap. 9) und bildet Salze, die das tetraedrische *Ammonium*-Ion NH_4^+ enthalten. Als Ligand

¹⁸¹ Die Lösung heißt inkorrekt *Ammoniumhydroxid* (diese "Verbindung" ist jedoch nicht isolierbar, und die Ionen sind nur in geringer Konzentration vorhanden).

heißt Ammoniak *Ammin*. Metallhydroxide lassen sich mit Ammoniaklösung fällen; manche lösen sich im Überschuss wieder, weil sich ein Amminkomplex, z. B. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, bildet (**Expt.**).

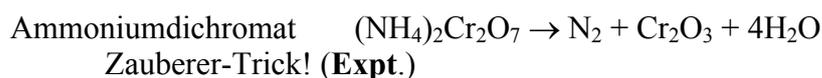
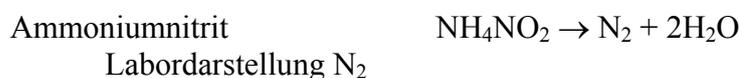
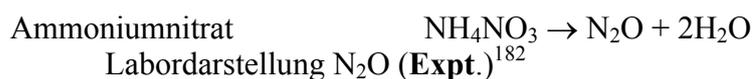
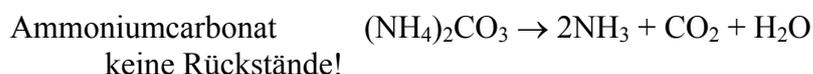
Die Bildung von Stickstoffverbindungen aus dem Element heißt *Stickstofffixierung* und galt lange Zeit als fast unmöglich (zumindest auf rentabler Basis; vgl. Cyanamid, Abschn.17.5), obwohl viele Bakterien das können und offensichtlich auch nur über (bio-)chemische Mittel verfügen. Die Ammoniaksynthese mittels des etwa 1914 entwickelten *Haber-Bosch-Verfahrens* ist einer der wichtigsten industriellen Prozesse (Jahresproduktion 120 Mio t). Die Synthese erfolgt aus den Elementen:



Aus bereits diskutierten Gründen (Abschn. 6.6.3 sowie 6.6.4) verwendet man hohen Druck (200 atm), hohe Temperaturen (450 °C) und einen Katalysator (spezial präpariertes Eisenoxid Fe_3O_4).

Flüssiges Ammoniak ist ein wichtiges Lösungsmittel (Abschn. 9.2.4, Kap. 14).

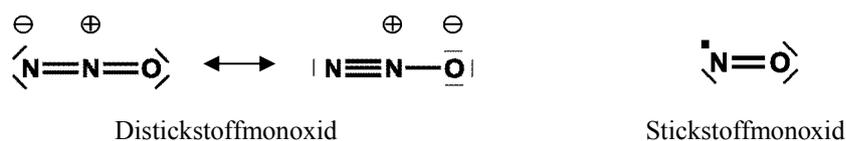
Ammoniumsalze reagieren in Wasser schwach sauer (Kap. 9); sie werden in alkalischer Lösung zu Ammoniak hydrolysiert (Nachweisreaktion). Viele Ammoniumsalze zerfallen beim Erhitzen auf charakteristische Weise:



¹⁸² Im kleinen Maßstab unbedenklich.

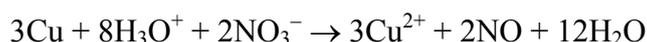
19.4 Stickoxide

Alle Stickoxide (Stickstoffoxide) sind endotherm. *Distickstoffmonoxid* N_2O (Sauerstoff endständig, isoelektronisch zu CO_2) ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas. Es unterhält die Verbrennung (z. B. Glimmspan); der erste Schritt ist wohl der Zerfall in Stickstoff und Sauerstoff. Abgesehen davon ist es reaktionsträge. Anwendungen: Anästhesie (Lachgas),¹⁸³ Treibgas bei Schlagsahne (gut fettlöslich!).

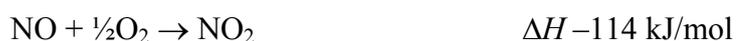


Stickstoffmonoxid NO ist ein farbloses, paramagnetisches Gas (Radikal!), Sdp. $-152\text{ }^\circ\text{C}$. Formal nach MO-Theorie ist die Bindungsordnung 2.5 (wie beim isoelektronischen O_2^+ ; vgl. Abb. 17.4). Die Bindungslänge ist 115 pm. NO ist in Wasser schlecht löslich; trotzdem (und trotz der schnellen Reaktion mit Sauerstoff, s. u.) ist es auch in kleinsten Konzentrationen ein wichtiger biochemischer Botenstoff (vgl. frühere Anwendung vom NO -Lieferer Isoamylnitrit $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$ bei Herzproblemen).

NO bildet sich ungern aus den Elementen ($\Delta H_f^0 +90\text{ kJ/mol}$), die Reaktion erfolgt an der Luft durch Blitzeinwirkung. Es lässt sich großtechnisch mittels des Ostwald-Verfahrens (s. u., Salpetersäure) herstellen. Im Labor kann man die Reaktion zwischen Kupfer und halbkonz. Salpetersäure verwenden (vgl. Abschn. 11.4):



NO reagiert schnell mit Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid:

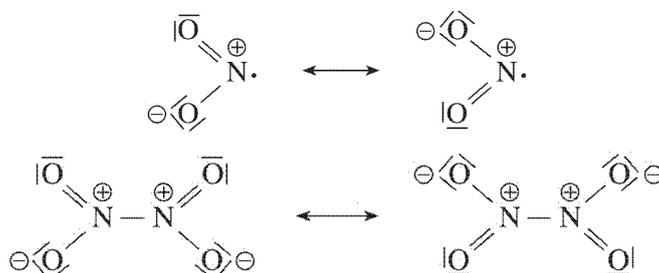
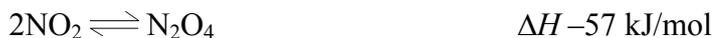


Trotz des ungepaarten Elektrons dimerisiert es nicht.¹⁸⁴ Es bildet Metallkomplexe, in denen der Ligand (*Nitrosyl*) besser als NO^+ zu formulieren ist (isoelektronisch zu CO , CN^-).

¹⁸³ Erstaunlicherweise immer noch aktuell, obwohl einige fluoridierte organische Verbindungen sinnvolle Alternativen stellen. Es wird eine Mischung aus 70% N_2O und 30% Sauerstoff verwendet.

¹⁸⁴ Salopp argumentierte Erklärung: Das formale Dimer $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$ hätte 5 Bindungen; 2NO haben das auch (BO je 2.5), also lohnt sich die Dimerisierung nicht! (Rolle der Entropie?).

Stickstoffdioxid NO_2 ist bei Raumtemperatur ein braunes, paramagnetisches Gas (Sdp. 21.5 °C, Schmp. -11 °C). Es dimerisiert zu Distickstofftetroxid N_2O_4 .

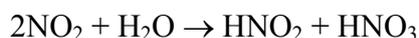


Der NO_2 -Anteil steigt mit der Temperatur (le Chatelier); der Feststoff besteht nur aus N_2O_4 -Molekülen und ist farblos, die Flüssigkeit am Sdp. enthält 0.1% NO_2 , was schon reicht, um ihr eine braune Farbe zu verleihen. Bei 100 °C enthält das Gas 90% NO_2 .

Das NO_2 -Molekül ist gewinkelt (134°) mit einer N—O-Bindungslänge von 120 pm. Die N—N-Bindung in N_2O_4 ist sehr lang und schwach (175 pm).

Im Labor kann Stickstoffdioxid durch die Reaktion zwischen Kupfer und konz. Salpetersäure dargestellt werden: $\text{Cu} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

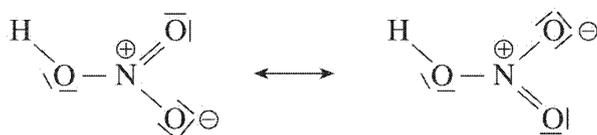
Stickstoffdioxid löst sich gut in Wasser und reagiert dabei zu Salpetersäure und salpetriger Säure, ist also ein *Mischanhydrid*:



Expt.: (i) NO_2 -Probe abkühlen; (ii) Erzeugung von NO, Luftoxidation, anschl. Reaktion mit Wasser.

19.5 Salpetersäure und die Nitrate

Die wichtigste Säure des Stickstoffs ist die *Salpetersäure* HNO_3 .



Die großtechnische Herstellung der Salpetersäure (*Ostwald-Verfahren*) erfolgt dreistufig:

(i) Ammoniak wird mit Sauerstoff zu NO oxidiert. Die normalen Produkte der Ammoniakverbrennung wären Stickstoff und Wasser, hier verwendet man spezielle Bedingungen (900°, glühendes Platin-Rhodium-Netz als Katalysator, sehr kurze Verweilzeit, damit das NO nicht wieder zerfällt)



(ii) Spontane Oxidation von NO zu NO₂/N₂O₄ (s. o.)

(iii) Das NO₂ wird in Wasser unter erhöhtem Druck eingeleitet. Es wird wie oben HNO₃ + HNO₂ gebildet, durch Erwärmung zerfällt das HNO₂ wieder:



Das NO wird bei (ii) recycelt.

Dabei entsteht etwa 60%ige Salpetersäure, die durch Destillation bis etwa 68% konzentriert werden kann. Die handelsübliche "konzentrierte" Salpetersäure ist etwa 65%ig. Sie verfärbt sich gelb-bräunlich durch Lichteinwirkung:



Hauptanwendung der Salpetersäure ist die Produktion von Ammoniumnitrat als Stickstoffdünger.

Aufgabe: Wie ist die Gesamtreaktion des Ostwaldverfahrens?

Als Oxidationsmittel vermag HNO₃ in höheren Konzentrationen auch edle Metalle, z. B. Cu, Ag, zu lösen; sie wird dabei (je nach Konzentration und Bedingungen) zu NO₂ und/oder NO reduziert (s. o.). Wasserstoff entsteht dabei nicht. Einige Metalle, z. B. Eisen, werden allerdings von konz. Salpetersäure *passiviert*, d. h. unreaktiv gemacht (wahrscheinlich durch die Bildung einer festen Oxidschicht). Verdünnte Salpetersäure reagiert mit weniger edlen Metallen "normal" unter Wasserstoffentwicklung.

Salpetersäure wird auch in Kombination mit anderen Säuren eingesetzt. Eine Mischung aus konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure (etwa 3:1) heißt *Königswasser*. Dieses ist so stark oxidierend, dass es auch Edelmetalle wie Gold und Platin unter Bildung von Chloridkomplexen HAuCl₄ "Goldsäure" bzw. H₂PtCl₆ "Platinsäure" lösen kann.¹⁸⁵ Eine Mischung aus konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (*Nitriersäure*) wird in der organischen Chemie verwendet, um aromatische Ringe mittels NO₂⁺ elektrophil zu nitrieren (H durch NO₂ zu ersetzen, z. B. wird Benzol zu Nitrobenzol C₆H₅NO₂ nitriert):

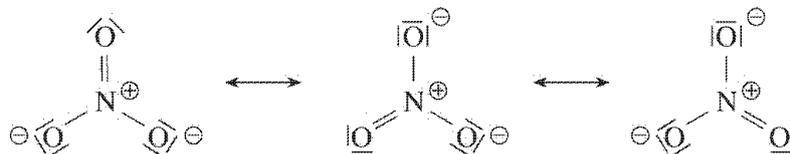


¹⁸⁵ Bei der Bildung des Tetrachloraurat(III)-Ions wird das Potential des Goldes auf etwa 1 V herabgesetzt, so dass es leichter zu oxidieren ist. Die oxidierende Wirkung könnte auf *Nitrosylchlorid* NOCl beruhen: 3HCl + HNO₃ → Cl₂ + NOCl + 2H₂O; anschl. etwa 3NOCl + HCl + Au → 3NO + HAuCl₄. Alternativ könnten die Säuren alleine reichen: Au + 3HNO₃ + 4HCl → HAuCl₄ + 3NO₂ + 3H₂O oder Au + HNO₃ + 4HCl → HAuCl₄ + NO + 2H₂O.

Die Salze der Salpetersäure sind die *Nitrate*. Diese sind fast alle gut wasserlöslich. Sie sind schwache Oxidationsmittel. **Expt.:** Reaktion von metallischem Zink mit Ammoniumnitrat:



Das Nitrat-Ion ist trigonal-planar mit Bindungslängen 122 pm.



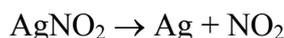
Die thermische Zersetzung von Nitraten erfolgt je nach Metall unterschiedlich:

(i) Ammoniumnitrat (s. o.)

(ii) Einwertige Metalle (K, Na, Ag). Zerfall zu Sauerstoff und Nitrit:¹⁸⁶



Bei stärkerem Erwärmen zerfällt Silbernitrit weiter:



(iii) Zweiwertige Metalle. Zerfall zum Oxid, Sauerstoff und NO_2 :

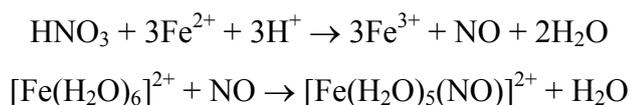


Nachweisreaktionen für Nitrat:

(i) Reduktion in alkalischer Lösung mit einem reaktiven Metall (Zn, Al):



(ii) Brauner Ring mit Eisen(II)sulfat und unterschichteter konz. Schwefelsäure (Bildung eines Nitrosylkomplexes) **(Expt.)**:



19.6 Umweltprobleme bei Stickoxiden

(1) Stickoxide tragen zum Problem *Saurer Regen* bei (s. o., Reaktion von NO_2 mit Wasser).

(2) Sie zerstören auch die *Ozonschicht*.

(3) In Bodennähe hingegen reagieren die Stickoxide mit Sauerstoff unter Mitwirkung von Sonnenlicht und Autoabgasen zu Ozon (Abschn. 20.4).

(4) *Überdüngung*: Pro Jahr wird etwa 100 Tg Stickstoff auf natürliche Weise, 190 Tg anthropogen fixiert (125 Tg nach Haber-Bosch). Bei überdüngten Böden entsteht

¹⁸⁶ Nitrit NO_2^- ist das Anion der *salpetrigen Säure* HNO_2 (AC-1)

Distickstoffmonoxid, ein *Treibhausgas*, das etwa 100mal effektiver als CO₂ wirkt. Überschüssiger Stickstoffdünger gelangt in Teiche, Seen, Flüsse und Meere, wo er zu übermäßigem Algenwachstum und als Folge zu starkem Sauerstoffmangel (Fischsterben usw.) führt.

19.7 Phosphor: Vorkommen, Struktur, Gewinnung, Eigenschaften

Phosphor kommt in der Natur nicht elementar vor, sondern als Phosphatminerale (haupts. *Apatit* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ (X^- = einwertiges Anion wie F^- , OH^- , Cl^- , oder eine Mischung aus diesen)). Das Element ist lebenswichtig: Knochen und Zähne bestehen größtenteils aus Calciumphosphat, Phosphate sind auch wichtige Bestandteile der DNA und "energiereicher Verbindungen" wie ATP.

Phosphor wird aus Apatit (Jahresumsatz etwa 100 Mio t) gewonnen, das hier einfach als Calciumphosphat formuliert wird; es wird mit Sand und Koks auf 1400 °C erhitzt, wobei gasförmiger Phosphor entsteht und aus den Dämpfen mittels Wasserberieselung herauskondensiert wird.¹⁸⁷



Die übliche Form des Phosphors ist der *weiße Phosphor*.¹⁸⁸ Dieser wachsartige Feststoff (Schmp. 44 °C) besteht aus tetraedrischen P₄-Molekülen (Abb. 19.1). Es ist überraschend, dass ein so gespanntes Molekül (Bindungswinkel 60°!) die Normalform eines Elements darstellt.

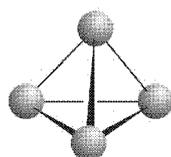


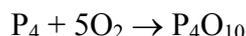
Abb. 19.1. Struktur des weißen Phosphors

Phosphor bildet erst bei sehr hohen Temperaturen P₂-Moleküle; Stickstoff hat keine Tendenz, N₄-Moleküle zu bilden. Der Grund, weswegen die Elemente E₂- bzw. E₄-Moleküle als Normalform bilden, ist in den Bindungsenergien zu suchen: N≡N 946, P≡P 490, N—N 159, P—P 200 kJ/mol. Die Bilanz ist zwischen 6 Einfachbindungen und zwei Dreifachbindungen (warum?). Vgl. Abschn. 4.3.5.

¹⁸⁷ Die Anionen X (besonders Fluorid) können Probleme verursachen, auf die wir hier nicht näher eingehen.

¹⁸⁸ Die Angelsachsen wollen am weißen Phosphor einen Gelbstich sehen (er enthält manchmal Spuren des roten Phosphors); neben dem logischen Namen "white phosphorus" gibt es dann alternativ "yellow phosphorus".

Weißer Phosphor ist sehr reaktiv. An der Luft bildet er phosphoreszierende (Name!) und sehr giftige Dämpfe und fängt bei etwa 35 °C an der Luft Feuer (**Expt.:** Abschn. 20.2)



weswegen er unter Wasser aufbewahrt wird. Wird weißer Phosphor unter Druck erhitzt, so entsteht *roter Phosphor*, eine amorphe, stabile (Reaktion mit Sauerstoff erst bei 400 °C) und ungiftige Form des Elements, die auch in Streichhölzern Anwendung findet. Neulich ist es gelungen, kristallinen roten Phosphor zu erhalten und seine sehr komplexe Struktur (Ketten aus alternierenden P₈- und P₉-Käfigen über P₂-Einheiten verknüpft, Abb. 19.2) zu bestimmen. Es sind auch einige andere Formen des Phosphors bekannt.

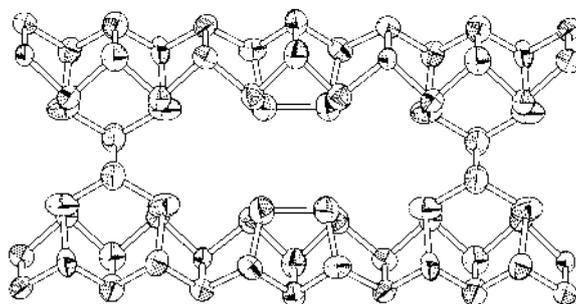
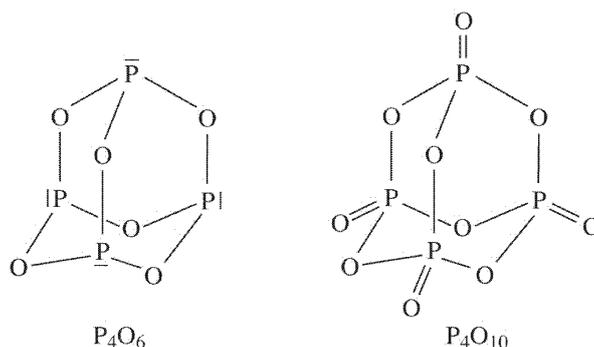


Abb. 19.2. Struktur des kristallinen roten Phosphors

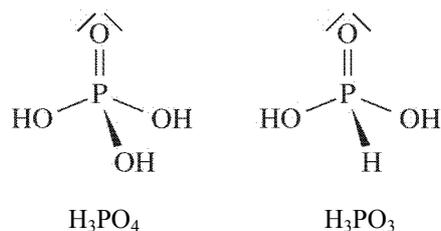
19.8 Phosphoroxide und Phosphorsäuren

Phosphor verbrennt normalerweise zum Phosphor(V)oxid "Phosphorpentoxid" P₄O₁₀; bei einem Sauerstoffunterschuss wird Phosphor(III)oxid "Phosphortrioxid" P₄O₆ gebildet. Beide Oxide sind Feststoffe, die aus käfigförmigen, mit dem P₄-Tetraeder verwandten Molekülen bestehen, in denen jede P—P-Kante des P₄ einen Sauerstoff in der Mitte aufgenommen hat. Beim Pentoxid trägt jedes Phosphoratom zusätzlich einen endständigen Sauerstoff. Die P—O-Bindungslängen (160, 143 pm) deuten auf Einfach- bzw. Doppelbindungen hin.

Phosphorpentoxid wirkt sehr stark wasserziehend (es bildet dabei Phosphorsäure), und wird als Trockenmittel eingesetzt: $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$ (**Expt.**)



Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine starke dreibasige Säure ohne oxidative Wirkung (vgl. HNO_3 , H_2SO_4). Die handelsübliche Konzentration der "konzentrierten" Säure ist 85%. Die Herstellung erfolgt aus Calciumphosphat und konz. Schwefelsäure ("nasse Phosphorsäure") oder, wenn besonders reine Phosphorsäure benötigt wird, aus P_4O_{10} und Wasser wie oben ("thermische Phosphorsäure"). Hauptanwendung der Phosphorsäure ist die Düngemittelproduktion. Sie wird auch als Säuerungsmittel in Cola-Getränken verwendet (etwa 500 mg/L). Die Salze sind die *Phosphate*.



Phosphortrioxid reagiert mit Wasser zur phosphorigen Säure, moderner *Phosphonsäure*, H_3PO_3 :



Phosphorige Säure ist nur zweibasig, denn ein Wasserstoff ist direkt am Phosphor gebunden und dissoziiert nicht. Sie entsteht auch bei der Reaktion von PCl_3 mit Wasser (s. u.).

19.9 Phosphorchloride, Phosphan

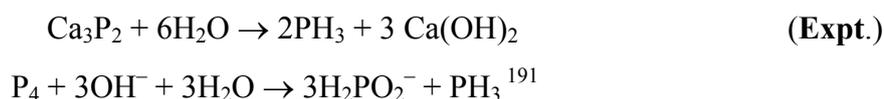
Phosphorpentachlorid PCl_5 ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich bei einem Überschuss an Chlor direkt aus den Elementen bildet. Obwohl die Verbindung in der Gasphase (und wohl in nichtwässrigen Lösungsmitteln) aus den erwarteten trigonalbipyramidalen Molekülen besteht (wie PF_5 , Abschn. 4.4), ist sie als Festkörper ionisch, mit tetraedrischen Kationen PCl_4^+ und oktaedrischen Anionen PCl_6^- .

Die vollständige Hydrolyse von PCl_5 führt zu Phosphorsäure und HCl , die partielle Hydrolyse von PCl_5 jedoch zum Phosphoroxychlorid POCl_3 , einem wichtigen Edukt für viele organische Phosphorderivate (z. B. Insektizide, Nervengase). Als Chlorierungsmittel spielt PCl_5 eine Rolle in der organischen Chemie, z. B. bei der Reaktion mit Carbonsäuren $\text{RC}(=\text{O})\text{OH}$ zu Acylchloriden $\text{RC}(=\text{O})\text{Cl}$.

Phosphortrichlorid PCl_3 wird ebenfalls aus der Reaktion zwischen Phosphor und Chlor gebildet, wird aber kontinuierlich abdestilliert, während Phosphor, der im Überschuss bleiben muss, kontinuierlich zugegeben wird. Es ist eine rauchende Flüssigkeit, die (wie PCl_5) als

wichtige Ausgangsverbindung für weitere Phosphorverbindungen dient. Durch Hydrolyse mit Wasser entsteht phosphorige Säure H_3PO_3 .¹⁸⁹

Phosphan PH_3 ¹⁹⁰ (früher: Phosphin) ist ein farbloses, übelriechendes (etwas an Knoblauch erinnerndes), sehr giftiges Gas, das an der Luft Feuer fängt (vielleicht wegen der Verunreinigung Diphosphan $\text{H}_2\text{P}—\text{PH}_2$). Es kann durch Hydrolyse von Metallphosphiden mit Wasser oder von weißem Phosphor mit Laugen hergestellt werden:



Phosphan ist eine sehr schwache Base ($K_B 10^{-28}$); es bildet Salze, die das *Phosphonium*-Ion PH_4^+ enthalten. Phosphoniumsalze werden jedoch von Wasser vollständig zu Phosphan und H_3O^+ hydrolysiert.¹⁹² Phosphan ist ein gutes Reduktionsmittel (z. B. wird Cu^{2+} zum Metall reduziert). Die P—H-Bindung ist fast unpolar, so dass sie keine H-Brücken bildet (Sdp. PH_3 -88°C). Die Eigenschaften des Phosphans sind auch von theoretischer Bedeutung im Vergleich zu den oft ganz unterschiedlichen Eigenschaften des Ammoniaks. Phosphan ist ein pyramidales Molekül, in dem die Bindungswinkel jedoch nicht tetraedrisch sind, sondern 93° betragen; das bedeutet, das Phosphoratom verwendet reine *p*-Orbitale ohne *s*-Beitrag zur Hybridisierung. Obwohl Phosphan selbst nicht von großer praktischer Bedeutung ist, sind seine organischen Verwandten sehr wichtige Liganden in der Übergangsmetallchemie, vor allem *Triphenylphosphan* (Triphenylphosphin) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Phosphanliganden sind aufgrund der leeren *d*-Orbitale am Phosphor gute π -Akzeptoren (Abschn. 23.3).

¹⁸⁹ Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur Hydrolyse des Stickstofftrichlorids, wegen der unterschiedlichen Polarität der E—Cl-Bindungen (Stickstoff ist geringfügig elektronegativer als Chlor!): $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 3\text{HClO}$

¹⁹⁰ *Phosphoran* PH_5 ist unbekannt; Berechnungen zeigen, dass der Zerfall zu Phosphan und Wasserstoff exotherm wäre.

¹⁹¹ H_2PO_2^- ist das Anion der einbasigen *Phosphinsäure* H_3PO_2 (früher *hypophosphorige Säure*) – Lewisformel?

¹⁹² (i) vgl. NH_4^+ ! (ii) Formal eine weitere Synthesereaktion des Phosphans, die Phosphoniumsalze werden jedoch meistens aus Phosphan synthetisiert.

20. Gruppe 16 (Chalcogene) ¹⁹³

20.1 Einleitung

Tab. 20.1: Numerische Daten (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	Polonium
Symbol	O (engl. <i>oxygen</i>)	S	Se	Te	Po
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^4$	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
1. IP	1314	999	941	869	813
1. EA	+141	+200	+195	+190	
2. EA	-893	-414			
Ionenradius M^{2-} (pm)	140	184	198	221	
Kov. Radius (KZ 2) (pm)	74	103	119	142	
Schmp. °C	-219	120	217	452	≈250
Sdp. °C	-183	445	685	990	≈962
ΔH_{sub}		278	222	198	≈146
Dichte g/cm^3 ¹⁹⁴		2.0	4.2	6.25	≈9.2
Häufigkeit (ppm)	455000	340	0.05	0.001	

Auch in Gruppe 16 sieht man den für die mittleren Hauptgruppen typischen Übergang von Nichtmetallen (O, S) über Halbmetalle (Se, Te) zu einem (radioaktiven) Metall (Po). Alle Elemente bilden M^{2-} -Ionen (O^{2-} ist das stabilste); nur Polonium kann einfache Kationen bilden. Bei Schwefel gibt es eine ausgeprägte, nur vom Kohlenstoff übertroffene, Tendenz zur Kettenbildung. Selen- und Tellurverbindungen sind oft übelriechend und giftig.

Hier werden nur die Elemente Sauerstoff und Schwefel diskutiert.

¹⁹³ Gr. "Erzbildner". Alte Bezeichnung: 6. Hauptgruppe

¹⁹⁴ Modifikationsabhängig

20.2 Sauerstoff; Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften

Sauerstoff macht 21% der Luft, 46% der Erdkruste und 85% der Ozeane aus. Elementarer Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, paramagnetisches Gas. Es besteht aus zweiatomigen Molekülen $O=O$ mit Bindungsenergie 498 kJ/mol und Bindungslänge 121 pm (MO-Modell s. Abschn. 4.3.2). Er wird wie der Stickstoff (s. o.) durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft in großen Mengen gewonnen.

Elementarer Sauerstoff ist, wie es sich für ein Diradikal gehört, ein reaktives Molekül, besonders bei hoher Temperatur (Verbrennungsreaktionen = Oxidationen), und reagiert direkt mit den meisten Elementen zu Oxiden.

Expt.: Verbrennung von Schwefel, Phosphor, Eisen in Sauerstoffatmosphäre.

Expt.: Verbrennungen mit fl. Sauerstoff (soweit erhältlich).

Sauerstoff ist in Wasser mäßig löslich (31 mL/L bei 20 °C); auch in wässrigem Milieu ist er ein gutes Oxidationsmittel (Abschn. 12.9). In vielen organischen Lösungsmitteln ist er gut löslich (in Ether 450 mL/L). Das Entfernen des Sauerstoffs aus Lösungsmitteln (z. B. bei Arbeiten an sauerstoffempfindlichen Substanzen) kann langwierig sein.

Sauerstoff spielt für das Leben auf Erden eine zentrale Rolle; die Tiere brauchen und verbrauchen ihn (Atmung), die Pflanzen produzieren ihn (Photosynthese, Abschn. 17.2). Über Jahrmillionen war Sauerstoff für alle Lebewesen (damals anaerobe Bakterien) giftig; auch wir benötigen ein raffiniertes Enzymsystem, um uns gegen Sauerstoff und Folgeprodukte wie Hyperoxid und Peroxid zu schützen. Das Altern ist größtenteils den Gewebeveränderungen durch Sauerstoff-Spezies zuzuschreiben.¹⁹⁵

20.3 Sauerstoffverbindungen

Binäre Sauerstoffverbindungen heißen *Oxide*.¹⁹⁶ Metalloxide mit niedrigeren Oxidationszahlen des Metalls, klassische Basen, sind ionisch; sie können trotz der sehr ungünstigen zweiten Elektronenaffinität des Sauerstoffs gebildet werden, weil die Gitterenergie diese kompensiert. Das Oxid-Ion ist in Wasser instabil und reagiert sofort zum Hydroxid-Ion (in saurer Lösung zu Wasser); nur unlösliche Metalloxide sind wasserstabil. Nichtmetalle bilden kovalente Oxide, von denen viele gasförmig sind (z. B. CO_2 , NO_2 , SO_2) und in Wasser saure

¹⁹⁵ Ohne Sauerstoff ist der körperliche Verfall jedoch wesentlich schneller.

¹⁹⁶ Die meisten Oxide in diesem Skript werden beim jeweils anderen Element diskutiert.

Lösungen bilden. Metalle in höheren Oxidationsstufen bilden niedrigschmelzende, kovalente, molekulare oder polymere Oxide (z. B. OsO₄, CrO₃).

Wasserstoffperoxid H₂O₂ ist eine farblose und (in mancher Hinsicht) wasserähnliche Flüssigkeit (Schmp. 0 °C). Das Molekül weist eine "Dach"-Form auf, mit einem Torsionswinkel von 90° zwischen den O—H-Einheiten (Abb. 20.1).¹⁹⁷ Die O—O-Bindung ist lang (146 pm) und entsprechend schwach (ca. 200 kJ/mol).

Die Wasserähnlichkeit besteht u. A. darin, dass H₂O₂ (a) H-Brücken und auch Solvate analog den Hydraten bildet und (b) als schwache Säure fungiert (die Salze sind die Peroxide, mit dem Ion O₂²⁻, und die weniger häufigen Hydrogenperoxide mit HO₂⁻).¹⁹⁸

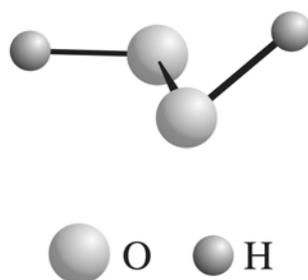


Abb. 20.1. Struktur des Wasserstoffperoxid-Moleküls

Wasserstoffperoxid ist thermodynamisch instabil im Hinblick auf Disproportionierung zu Sauerstoff und Wasser:



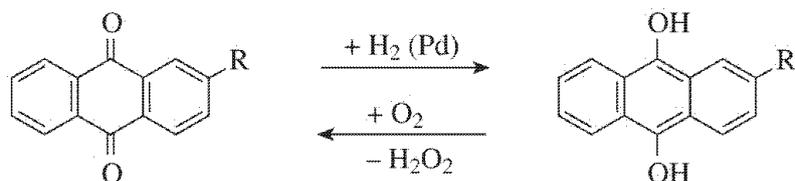
Die Verbindung ist aber metastabil in wässriger Lösung bis zur maximalen handelsüblichen Konzentration von ca. 30–35%. Darunter ist der Zerfall langsam, kann aber von bestimmten Übergangsmetallverbindungen, z. B. Braunstein MnO₂, katalysiert werden; er wird auch von Licht beschleunigt, weswegen H₂O₂ in braunen Flaschen aufbewahrt wird. In höheren Konzentrationen besteht **Explosionsgefahr**, besonders bei Kontakt mit organischem Material.

Wasserstoffperoxid ist eine wichtige Industriechemikalie (Jahresproduktion ca. 1 Mio t). Historisch wichtige, nicht mehr aktuelle Herstellungsmethoden sind: (i) Aus Bariumperoxid (Abschn. 5.4) + Schwefelsäure; (ii) Durch die elektrolytische Oxidation von Schwefelsäure zu Peroxodischwefelsäure HO₃SO—OSO₃H (vgl. Dischwefelsäure, Abschn. 20.8), die anschl. zu H₂SO₄ + H₂O₂ hydrolysiert wird. Die moderne Herstellung erfolgt über das *Anthrachinon-Verfahren*, wobei ein substituiertes Anthrachinon in einem passenden organischen Lösungsmittelsystem zunächst mit Wasserstoff zum Hydroanthrachinon reduziert wird, das anschließend elementaren Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid reduziert. Die Nettoreaktion, die

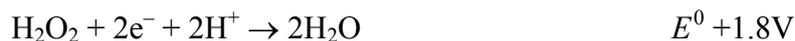
¹⁹⁷ Im Feststoff: in der Gasphase 111°.

¹⁹⁸ MO-Diagramme für Peroxid und Superoxid-Ionen s. Abschn. 14.3.

auf direkte Weise nicht durchführbar ist, ist die Synthese von H_2O_2 aus den Elementen ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$).



In saurer Lösung ist Wasserstoffperoxid ein starkes Oxidationsmittel (oxidiert z. B. Sulfit zu Sulfat und Iodid zu Iod):



In alkalischer Lösung ist das Potential wesentlich kleiner:



Es kann aber auch als Reduktionsmittel fungieren, besonders in alkalischer Lösung (reduziert z. B. Permanganat zu Mn^{2+} im sauren, Fe^{3+} zu Fe^{2+} im alkalischen), ist also redoxamphoter (Abschn. 11.3):



Expt.: Reaktionen von Wasserstoffperoxid mit Permanganat sowie mit Iodid.

Die Anwendungen des Wasserstoffperoxids beruhen direkt oder indirekt auf der oxidativen Wirkung, z. B. Bleichen (auch von Haaren, 3%-Lösung), Herstellung von peroxidhaltigen Waschmitteln.

Ein bekannter Nachweis für Wasserstoffperoxid (**Expt.**) ist die Bildung eines Chrom-Peroxid-Komplexes; die zu testende Lösung wird angesäuert und mit Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ versetzt, woraufhin (als positiver Nachweis) eine vorübergehende blaue Farbe beobachtet wird. Diese ist der Verbindung CrO_5 zuzuschreiben, die aber unbeständig ist und zu Cr^{3+} und elementarem Sauerstoff zerfällt. Der Komplex kann in organische Lösungsmittel extrahiert werden, wo er wesentlich stabiler ist. Mit Pyridin lässt sich ein kristalliner Komplex (Abb. 20.2) isolieren, aus dem ersichtlich ist, dass CrO_5 als $\text{Cr}(=\text{O})(\text{O}_2)_2$ zu formulieren ist, dessen Bildung *keine* Redoxreaktion ist (der Zerfall schon). Gerade dieser Peroxokomplex ist kleinen Mengen harmlos, viele andere sind jedoch wegen ihrer hohen Explosionstendenz extrem **gefährlich**.



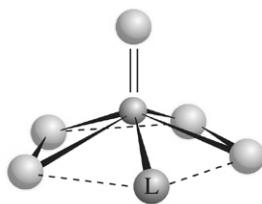
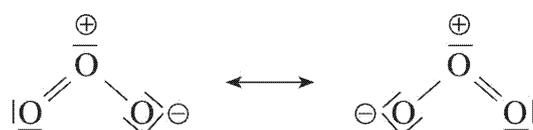


Abb. 20.2. Struktur des Chrom-Peroxid-Komplexes CrO_5 (L = z. B. Pyridin, Diethylether)

20.4 Ozon

Das *Ozon* O_3 ist eine weitere Form des elementaren Sauerstoffs. Das Molekül ist gewinkelt, bildet jedoch kein geschlossenes Dreieck. Die Bindungsordnung ist 1.5, Bindungslänge 128 pm, Bindungswinkel 117° .¹⁹⁹



Ozon ist ein blaues, sehr giftiges Gas mit charakteristischem Geruch (Fotokopierer!), woher auch der Name kommt: Gr. riechen. Er wird in einem *Ozonisator* erzeugt, bei dem ein Sauerstoffstrom elektrischen Entladungen ausgesetzt wird; diese spalten einige Sauerstoffmoleküle zu Atomen, die mit weiteren Sauerstoffmolekülen zu Ozon reagieren. Ein Ozon-Anteil von ca. 10–15% wird erreicht; reines Ozon kann durch Kühlung herauskondensiert werden (tief-blaue Flüssigkeit, Schmp. -111°C).

Ozon hat eine hohe positive Bildungsenthalpie (+143 kJ/mol) und ist entsprechend gefährlich. Es ist ein extrem starkes Oxidationsmittel, wobei nur *eines* der Sauerstoffatome reduziert wird:



und reagiert in hohen Konzentrationen explosiv mit organischem Material (**Expt.!**).

Testpapiere für Ozon sind mit schwarzem Bleisulfid präpariert, das zum weißen Sulfat oxidiert wird.

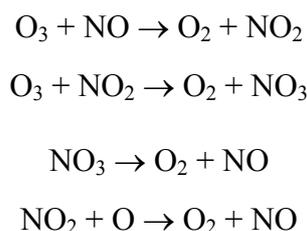
Ozon bildet sich in der oberen Atmosphäre (der Stratosphäre) durch Reaktion von O_2 -Molekülen mit O-Atomen. Die Ozonschicht ist für das Leben auf Erden unentbehrlich; sie absorbiert gefährliche ultraviolette Strahlung. Durch anthropogene Emission (z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe als Wärmetauscher in Kühlschränken bzw. Treibgase in Spraydosen; auch Stickoxide, Abschn. 19.4, 19.6) gelangen ozonzerstörende Substanzen in die obere Atmosphäre. Aus den Chlorverbindungen wird zunächst atomares Chlor and dann das ansonsten sehr instabile Gas ClO gebildet, das weiterreagiert:

¹⁹⁹ Kann man eine alternative Lewis-Formel analog zu der des Schwefeldioxids (Abschn. 20.7) schreiben?



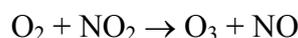
Die ozonzerstörenden Cl-Radikale werden also immer wieder erzeugt (durch Reaktion mit den O-Atomen, die in der oberen Atmosphäre immer vorhanden sind).²⁰⁰

Die Stickoxide können einfach so mit Ozon reagieren und werden nach der Ozonzerstörung als NO recycelt (NO₃ ist ein kurzlebiges Peroxoderivat):



Die "Ozonlöcher" lassen zu viel UV-Strahlung durch; ein Ergebnis ist eine Erhöhung des Hautkrebsrisikos.

In Bodennähe (der Troposphäre) hingegen reagieren die Stickoxide mit Sauerstoff unter Mitwirkung von Sonnenlicht, Rußpartikeln und unverbrannten Kohlenwasserstoffen aus Autoabgasen zum giftigen Ozon (der exakte Reaktionsweg ist nicht bekannt):



Ozon kann zu anderen atemwegreizenden Verbindungen weiterreagieren, z. B. Peroxyacetylnitrat, CH₃C(=O)O—ONO₂. Verschmutzte Luft heißt im allg. *Smog* (engl. *smoke* + *fog*); mit Ozon verschmutzte Luft ist *Photosmog*. Ozon ist auch ein Treibhausgas!

20.5 Schwefel; Vorkommen, Strukturen, Gewinnung, Eigenschaften

Elementarer Schwefel existiert in vielen verschiedenen Formen. Die häufigsten bestehen aus kronenförmigen S₈-Molekülen mit S—S 206 pm, Winkel 108°. Gerade die charakteristische gelbe Farbe ist jedoch kleinen Mengen S₇-Ringenzuzuschreiben; sauber kristallisierter S₈-Schwefel ist oft fast farblos. Ringförmige Schwefelmoleküle sind für alle Ringgrößen 6 bis 14 sowie 18 und 20 röntgenstrukturanalytisch belegt.²⁰¹ Von einigen Ringgrößen, insbesondere der häufigsten Größe 8 (Abb. 20.3), sind mehr als eine Modifikation (Kristallform mit unterschiedlicher Anordnung der Moleküle) bekannt.

²⁰⁰ An Reaktionen in der oberen Atmosphäre, bei intensiver UV-Bestrahlung und hoher Verdünnung, nehmen Spezies teil, die "im Reagenzglas" extrem instabil und kurzlebig wären.

²⁰¹ S₁₆ ist bisher nur bekannt als 1:1 Addukt aus S₁₀ und S₆.

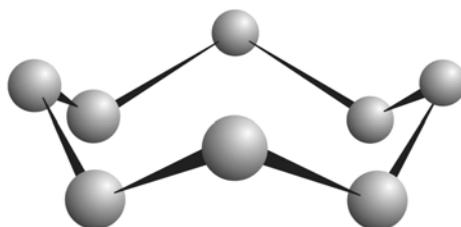
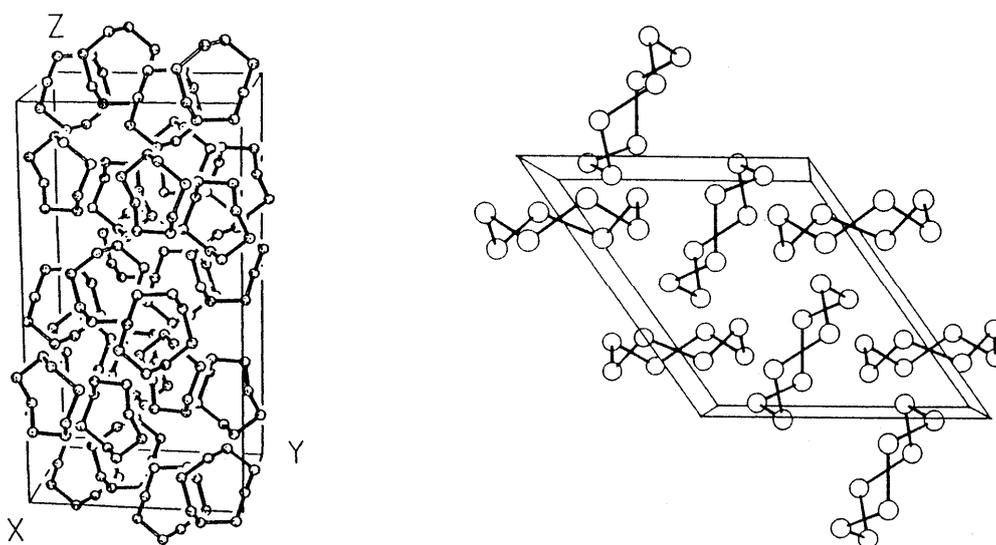
Abb. 20.3. Struktur des S₈-Moleküls

Abb. 20.4. links: α -Schwefel; rechts: γ -Schwefel. Packungsbilder des α -Schwefels sind wegen ihrer Komplexität unübersichtlich. Bilder des β -Schwefels sind wegen technischer Probleme bei der RSA ("Unordnung" = Alternativlagen der Moleküle) doppelt unübersichtlich. Der γ -Schwefel ist eine zweite, seltenere monokline Form, bei der die kronenförmigen Ringe leicht zu erkennen sind.

Die häufigsten Formen des Schwefels (Abb. 20.4) sind der α - oder *rhombische* Schwefel, gleichmäßige Kristalle, die man durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln bekommt, und der β - oder *monokline* Schwefel, nadelförmige Kristalle, die sich aus der Schmelze beim Abkühlen bilden. Beide bestehen aus S₈-Molekülen, deren Anordnung im Kristall unterschiedlich ist. Die rhombische Form ist um 0.4 kJ/mol (bezogen auf S₁) stabiler. Die Bezeichnungen *rhombisch* (oder *orthorhombisch*) sowie *monoklin* beziehen sich auf die geometrische Form der Elementarzelle bei der RSA (alle drei Winkel 90° bzw. nur zwei Winkel 90°), vgl. Abb. 20.4.

Bei Reaktionsgleichungen wird Schwefel oft der Einfachheit halber als "S" formuliert, obwohl S₈ vielleicht korrekter wäre (vgl. H⁺/H₃O⁺).

Beim Erhitzen des Schwefels bildet er in der Nähe des Schmelzpunkts (119 °C) eine leichtflüssige, hellgelbe Flüssigkeit. Bei etwa 160° wird die Flüssigkeit dunkler und zähflüssiger (maximal bei 200°); es werden die Ringe aufgebrochen, wobei sich

Schwefelketten (Radikale) mit Längen bis 100000 bilden. Bei höheren Temperaturen nimmt die Viskosität wieder ab, die Ketten werden kürzer. Beim Siedepunkt 445° ist die Flüssigkeit rot, was kleinen Mengen S_{3-5} zuzuschreiben ist. In der Gasphase besteht Schwefel aus kleinen Molekülen S_{2-10} und ist in der Nähe des Siedepunkts grün; ab 720° überwiegen paramagnetische, violette S_2 -Moleküle (analog O_2).

Durch Abschrecken gelben flüssigen Schwefels in Wasser (**Expt.**) bekommt man eine kaugummiartige Masse, den plastischen Schwefel, der aus langen Ketten besteht; er wandelt sich langsam in normalen Schwefel wieder um.

Schwefel kommt in der Natur elementar vor, hauptsächlich als unterirdische Lagerstätten, die vor Jahrmillionen von Bakterien gebildet wurden. Aus diesen Vorkommen kann er mit dem *Frasch-Verfahren* (Abb. 20.5) gewonnen werden, einem rein physikalischen Prozess, bei dem überhitztes Wasser (150°) unter Druck hineingepumpt wird; der Schwefel schmilzt und wird nach oben gefördert.

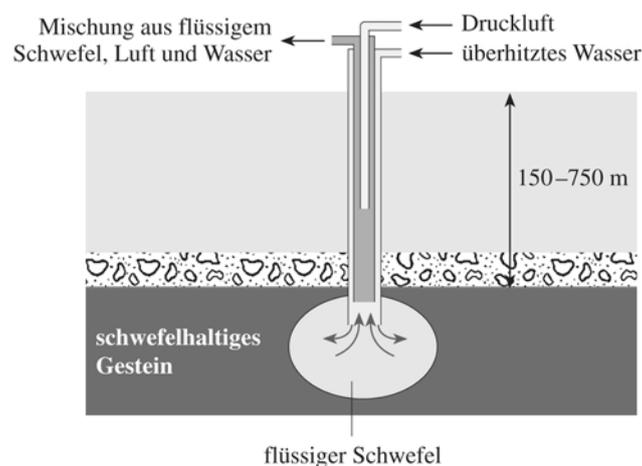


Abb. 20.5. *Frasch-Verfahren* zur Gewinnung elementaren Schwefels

Der Schwefel ist bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv. Bei (leicht) erhöhter Temperatur reagiert er direkt mit den meisten Elementen (z. B. ab 120° mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff). Die Aktivierungsenergie entspricht wohl dem Aufbrechen der Ringe zu Diradikalketten. **Expt.:** Reaktion von Schwefel mit Eisen zu FeS bzw. mit Zink zu ZnS . Schwefel ist in Wasser unlöslich; in vielen organischen Lösungsmitteln löst er sich mäßig bis gut (z. B. Benzol, CS_2).

Schwefel kommt in vielen Mineralien als Sulfid S^{2-} bzw. Sulfat SO_4^{2-} vor; viele Sulfide sind als Metallerze wichtig. Im Pyrit FeS_2 („Narregold“) liegen Disulfid-Ionen S_2^{2-} (analog dem Peroxid-Ion) vor.

Da der Schwefel auch ein lebensessentielles Element ist (er kommt in zwei Aminosäuren vor, Abb. 20.6), enthalten fossile Brennstoffe (z. B. Braunkohle) Schwefelverbindungen; insbesondere enthalten Erdgas und Rohöl den Schwefelwasserstoff H_2S . Dieser ist unerwünscht (s. u. "saurer Regen") und wird beim *Claus-Verfahren* durch Reaktion mit Schwefeldioxid zu elementarem Schwefel umgewandelt (falls notwendig kann zunächst ein Teil des H_2S zu SO_2 oxidiert werden): $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

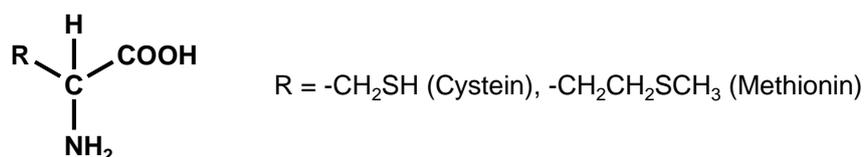
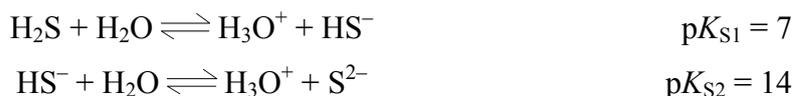


Abb. 20.6. Schwefelhaltige Aminosäuren

20.6 Schwefelwasserstoff und die Sulfide

Schwefelwasserstoff H_2S ist ein farbloses, sehr giftiges ²⁰² Gas (Sdp. $-61\text{ }^\circ\text{C}$) mit einem markanten Geruch nach faulen Eiern. Er ist in Wasser zu etwa 0.1 M löslich. Er ist eine schwache zweibasige Säure:



so dass eine gesättigte Lösung etwa pH 4 hat.

Schwefelwasserstoff verbrennt zu Schwefel bzw. Schwefeldioxid (und Wasser), je nach Sauerstoffgehalt der Gasmischung. Er lässt sich durch die Reaktionen zwischen Metallsulfiden (z. B. FeS , s. u.) und Säuren gut herstellen (oft im Kipp'schen Gerät, Kap. 13). Nachweisen kann man ihn durch Testpapiere, die mit Bleiacetat getränkt sind; es bildet sich schwarzes Bleisulfid PbS . Die Hauptanwendung des H_2S in der qualitativen Analyse ist die Sulfidfällung, bei der man die Sulfidkonzentration durch den pH-Wert steuert und so die Metallsulfide differenziert fällen kann; bis auf die Alkali- und Erdalkalimetall-Sulfide sind fast alle Metallsulfide schwerlöslich. Beispiele (**Expt.**):

Schwarzes HgS ($K_{\text{L}} 10^{-52}$!!) wird selbst aus stark saurer Lösung gefällt;

Orangefarbenes Sb_2S_3 ist in k. HCl löslich;

Gelbes CdS ist in halbkonz. HCl löslich;

Weißes ZnS ist in verd. HCl löslich;

Rosa MnS wird erst im alkalischen gefällt.

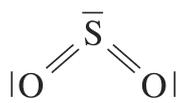
²⁰² Auf Dauer giftiger als HCN .

Schwefelwasserstoff ist ein mildes Reduktionsmittel, z. B. wird Iod zu Iodid reduziert:

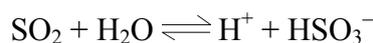


20.7 Schwefeloxyde

Schwefel bildet zwei wichtige Oxide. *Schwefeldioxid* SO_2 ist das übliche Verbrennungsprodukt des Schwefels (und bildet sich auch bei der Verbrennung vieler Schwefelverbindungen sowie beim Rösten von Sulfiderzen). Es ist ein farbloses, giftiges Gas mit stechendem Geruch. Das Molekül ist gewinkelt (119°) mit S—O-Bindungslänge 143 pm.



Schwefeldioxid kann im Labor aus der Reaktion zwischen heißer konz. Schwefelsäure (Oxidationsmittel!) und Kupfer dargestellt werden (s. u.). Es ist in Wasser gut löslich (40 Vol. SO_2 : 1 Vol. Wasser). Die Lösung reagiert stark sauer, was der *schwefeligen Säure* H_2SO_3 zugeschrieben wird, obwohl es für die Existenz dieses Moleküls **keine** experimentellen Hinweise gibt. Das Gleichgewicht ist eher als



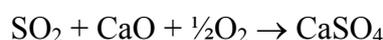
zu beschreiben. Entsprechende Reaktionen mit Laugen führen zu den *Sulfiten*, die das Sulfit-Ion SO_3^{2-} enthalten.

Schwefeldioxid und die Sulfiten sind gute Reduktionsmittel:



worauf die Anwendungen als Bleich- (**Expt.**) und Konservierungsmittel zurückzuführen sind.

Schwefeldioxid aus Auto- und Industrieabgasen ist eine wichtige Ursache des sauren Regens; das Endprodukt nach Luftoxidation ist Schwefelsäure (s. u.). Es kann durch Reaktion mit Calciumoxid an der Luft entfernt werden, wobei Calciumsulfat entsteht:



Die Erzeugung des CaO (Kalkbrennung!) kostet viel Energie, die aber in etwa durch die exotherme Reaktion zu CaSO_4 zurückgewonnen wird. Darüber hinaus findet das CaSO_4 Anwendungen z. B. in der Bauindustrie.

Flüssiges Schwefeldioxid (Sdp. -10°C) wird als nicht-wässriges Lösungsmittel angewendet.

Reines *Schwefeltrioxid* SO_3 ist eine farblose Flüssigkeit (Schmp. 17°C , Sdp. 45°C). Das Monomer ist ein planares Molekül mit S—O-Bindungslänge 142 pm (Gasphase). In der Gasphase und in der Flüssigkeit sind Monomer und Trimer (Abb. 20.7) im Gleichgewicht; der

Festkörper besteht ausschließlich aus Trimeren. Spuren an Wasser führen zu einer weiteren, bei RT festen Form, die aus sehr langen Ketten mit endständigen OH-Gruppen besteht (d. h. es ist kein reines Schwefeltrioxid!).

Schwefeltrioxid ist eine sehr aggressive Chemikalie, die schwer zu handhaben ist. Es reagiert heftig mit Wasser zu Schwefelsäure (s. u.), ist eine starke Lewis-Säure, und reagiert mit Metalloxiden zu den Sulfaten.

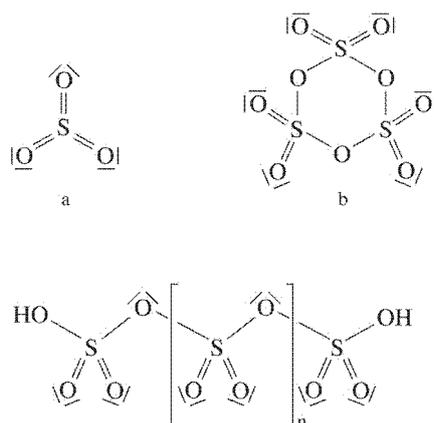
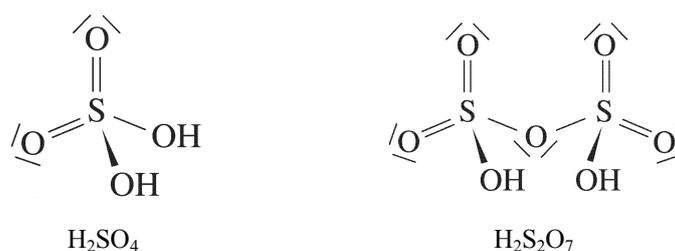


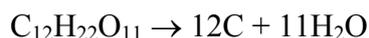
Abb. 20.7. Schwefeltrioxid. (a) Monomer (b) Trimer (c) polymere Kette

20.8 Schwefelsäure und die Sulfate; Thiosulfate

Schwefelsäure H₂SO₄ ist die wichtigste Industriechemikalie überhaupt. Die Produktion (140 Mio t jährlich) beruht auf dem Kontakt-Verfahren (Abschn. 7.7), wobei Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid reagiert. Das Schwefeltrioxid könnte prinzipiell mit Wasser zu Schwefelsäure weiterreagieren; die Reaktion ist aber verhältnismäßig langsam und bildet außerdem durch die negative Reaktionswärme ($\Delta H -130$ kJ/mol) einen Nebel über der Flüssigkeit. Deswegen wird das SO₃ in Schwefelsäure schnell absorbiert, wobei Dischwefelsäure (Oleum, H₂S₂O₇) gebildet und anschließend mit der berechneten Menge Wasser zu Schwefelsäure verdünnt wird.



Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit. Die handelsübliche konzentrierte Säure ist 98%. Ihre Wichtigkeit beruht auf ihrer Vielseitigkeit als Reagenz; sie ist Entwässerungsmittel, starke Säure und Oxidationsmittel in einem. Schwefelsäure reagiert heftig ($\Delta H -880 \text{ kJ/mol}$) mit Wasser, wobei zum Verdünnen immer die Säure zum Wasser gegeben werden sollte (sonst schwimmt das Wasser oben, und es kommt zum Siedeverzug). Sie ist ein entsprechend starkes Entwässerungsmittel; viele organische Stoffe werden zu Kohlenstoff entwässert, z. B. Kohlenhydrate wie Zucker (**Expt.**):



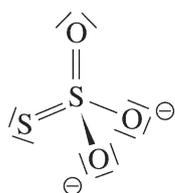
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kann je nach Bedingungen zu Ethen C_2H_4 ($> 150^\circ$) oder Diethylether $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ entwässert werden.

Schwefelsäure ist eine starke zweibasige Säure und bildet zwei Salzreihen, die Hydrogensulfate (Anion HSO_4^-) und die Sulfate (SO_4^{2-}). Die verdünnte Säure reagiert mit aktiveren Metallen zu Sulfaten und Wasserstoff. Die heiße konzentrierte Säure ist ein starkes Oxidationsmittel und reagiert auch mit edleren Metallen zu Sulfaten und Schwefeldioxid, z. B. mit Kupfer (Labordarstellung SO_2):

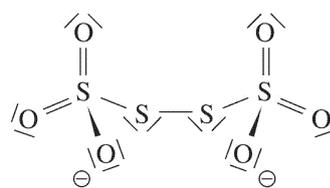


Sulfate gehören zu den geläufigsten und stabilsten Metallsalzen; sie bilden oft Hydrate (z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Das Sulfat-Ion ist redox-inaktiv. Metallsulfate sind in der Regel gut wasserlöslich und bilden neutrale Lösungen. Das Sulfat-Ion ist tetraedrisch (S—O-Bindungslänge 149 pm). Sulfat kann mit Bariumchlorid nachgewiesen werden (**Expt.**), denn Bariumsulfat ist unlöslich.

Thiosulfate sind die Salze der unbeständigen Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Thiosulfat-Ion ist ein Sulfat-Analogon, bei dem formal ein endständiger Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wurde. Die zwei Schwefelatome des Ions sind chemisch unterschiedlich; die mittlere Oxidationsstufe des Schwefels ist +II.

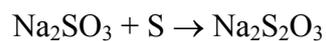


Thiosulfat

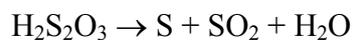


Tetrathionat

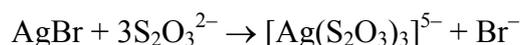
Natriumthiosulfat lässt sich einfach durch die Reaktion von Schwefel mit heißer Natriumsulfatlösung herstellen:



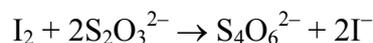
Beim Ansäuern bilden Thiosulfatlösungen zunächst die freie Säure, die jedoch zu Schwefel und SO_2 zerfällt (**Expt.**):²⁰³



Natriumthiosulfat kristallisiert als Pentahydrat; bei leichtem Erwärmen zerfließen die Kristalle, es bildet sich eine übersättigte Lösung (**Expt.**). Technisch wichtig war das Salz als Fixiersalz, mit dem man Silberbromid vom photographischen Film gelöst und ihn somit fixiert (lichtunempfindlich gemacht) hat:



Chemisch wichtig ist Thiosulfat als Reagenz zur quantitativen Iod-Bestimmung (Iodometrie, Abschn. 11.7), bei der es zum Tetrathionat-Ion $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ reagiert (wie ist die Oxidationszahl des Schwefels?):



²⁰³ Genaue Untersuchungen zeigen, dass der Schwefel in der Form von S_6 -Molekülen gebildet wird.

21. Gruppe 17 (Halogene) ²⁰⁴

21.1 Einleitung

Tab. 21.1: Numerische Daten ²⁰⁵ (Energien in kJ/mol, wenn nicht anders vermerkt)

	Fluor	Chlor	Brom	Iod
Symbol	F	Cl	Br	I
Elektronenkonfiguration	[He] 2s ² 2p ⁵	[Ne] 3s ² 3p ⁵	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
1. IP	1681	1256	1143	1009
1. Elektronenaffinität	+333	+349	+325	+296
$\Delta H(\text{Diss.}) X_2$	159	243	193	151
Ionenradius X ⁻ (pm)	133	184	196	220
X—X-Abstand (g) (pm)	143	199	228	266
X—X-Abstand (f) (pm)	149	198	227	272
Schmp. °C	-219	-101	-7	114 ²⁰⁶
Sdp. °C	-188	-34	60	184
E ⁰ (V)	+2.9	+1.4	+1.1	+0.6
Häufigkeit (ppm)	544	126	2.5	0.46

Die Halogene sind Nichtmetalle. Die Namen leiten sich ab von: Lat. fließen, Gr. grün, Gestank, violett. Alle Halogene bestehen im elementaren Zustand aus zweiatomigen Molekülen. Sie bilden als M⁻-Ionen Salze (Gruppenname!), können aber auch kovalent gebunden sein. Sie sind in ihrer Reaktivität ähnlich, die jedoch von Fluor zu Iod stark abnimmt (vgl. E⁰-Werte!). Wegen der hohen Reaktivität kommen alle Halogene in der Natur nur als Verbindungen vor.

Expt.: Aggregatzustände der Halogene

²⁰⁴ Gr. "Salzbildner". Alte Bezeichnung: 7. Hauptgruppe

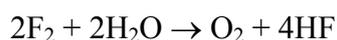
²⁰⁵ Das schwerste Halogen, das Astat (At), ist ein kurzlebiges radioaktives Element

²⁰⁶ Sublimiert oft, bevor es schmilzt?

21.2 Fluor; Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften

Das wichtigste Fluormineral ist der (unlösliche!) Flussspat CaF_2 (Abschn. 4.6.2). Das Element, ein schwach gelbes Gas, wird durch Schmelzelektrolyse einer KF/HF-Mischung (in etwa KHF_2 ; 100 °C, Kohlenstoff-Anode) gewonnen.²⁰⁷ Es kann in Stahl- oder Nickelgefäßen gehandhabt werden. Fluor ist das reaktivste Element, was verschiedene Gründe hat: (i) Die *Dissoziationsenergie* des F_2 -Moleküls ist wegen Abstoßung der freien Elektronenpaare klein (vgl. Elektronenaffinitäten von F, Cl); (ii) Das kleine Fluorid-Ion bildet Salze mit hohen *Gitterenergien* (auch die *Hydratationsenthalpie* ist hoch); (iii) Die hohe Elektronegativität führt bei kovalent gebundenem Fluor zu hohen *Bindungsenergien*.

Das Fluor reagiert mit allen Elementen außer He, Ne, Ar; die Reaktion mit massiven Metallen ist wegen der Bildung einer stabilen Fluoridschicht langsam (vgl. Handhabung in Metallgefäßen). Fluor ist ein starkes Oxidationsmittel ($E^0 +2.9 \text{ V}$); die höchsten Oxidationsstufen der Reaktionspartner werden gefördert, mit typischen Produkten wie WF_6 , AuF_5 , SF_6 , PF_5 . Es oxidiert Wasser zu Sauerstoff:



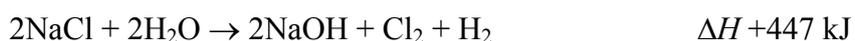
Viele Reaktionen mit elementarem Fluor sind so heftig, dass das Gas zwecks kontrollierter Reaktionen mit z. B. Stickstoff (mit dem es nur langsam reagiert) auf ca. 10% verdünnt wird.

21.3 Chlor; Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften

Chlor kommt auf Erden hauptsächlich als Natriumchlorid vor. Natriumchlorid ist zu etwa 3% im Meerwasser vorhanden; es kommt auch in Solen (aus Salzquellen) vor, ansonsten wegen seiner Wasserlöslichkeit nur in trockenen Regionen bzw. unterirdisch, in der Regel als Überreste ausgetrockneter prähistorischer Meere.

Chlor ist ein gelb-grünes, giftiges Gas mit stechendem Geruch. Das Element wird durch die *Chlor-Alkali-Elektrolyse* oder Amalgamverfahren (Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung, Abb. 21.1a) gewonnen.

Die Gesamtgleichung lautet:



Eigentlich müssten an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzt werden, denn das dazu benötigte Potential wäre (bei weitem) kleiner als das für die Freisetzung von Natrium und Chlor (vgl. Abschn. 12.8). Es spielen zwei Faktoren eine Rolle: erstens ist das

²⁰⁷ Erste Isolierung 1886 durch Moissan.

Potential für die Bildung von Natriumamalgam (Lösung in Quecksilber) niedriger als für Natrium pur, zweitens weisen Sauerstoff bzw. (besonders) Wasserstoff an den Titan- (oder Graphit-) bzw. Quecksilberelektroden hohe Überspannungen auf. Das Natriumamalgam wird nach der Elektrolyse mit Wasser umgesetzt (so dass die explosive Gasmischung Wasserstoff-Chlor nicht gebildet wird), wobei Natriumhydroxid gebildet wird. Die Jahresweltproduktion beträgt etwa 50 Mio t.

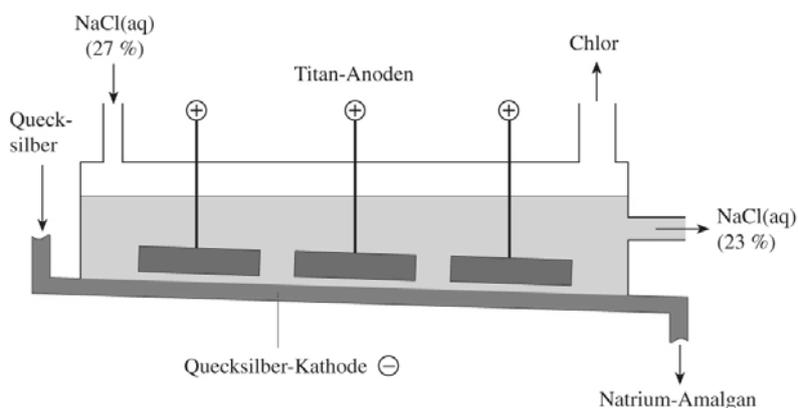


Abb. 21.1a: Chlor-Alkali-Elektrolyse mittels Amalgam-Verfahrens ("Amalgam" ist ein beliebter Schreibfehler!).

Beim Amalgam-Verfahren kann ein geringer Austrag Quecksilber in die Umwelt nicht vermieden werden, wegen dessen Giftigkeit das Verfahren in Europa bis 2020 stillgelegt werden soll. Bei Alternativverfahren müssen wegen der Explosionsgefahr, und auch um eine Reaktion des Chlors mit den Hydroxidationen an der Kathode zu vermeiden (bildet Cl^- und ClO^- , s. u.), die Anoden- und Kathodenräume getrennt sein. Das wird über eine Membran erreicht, die für Kationen, aber nicht für Anionen durchlässig ist. Das Natrium entsteht nicht als Element, sondern reagiert gleich mit dem Wasser zu Natriumhydroxid (Abb. 21.1b).

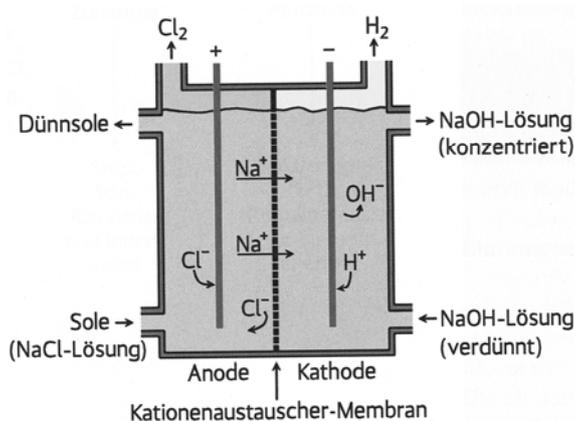
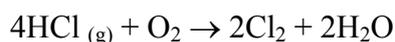
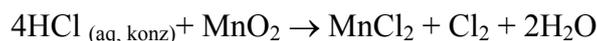


Abb. 21.1b: Chlor-Alkali-Elektrolyse mittels Membranverfahrens.

Eine zweite Industriemethode ist das *Deacon*-Verfahren, die Oxidation von HCl, einem Abfallprodukt bei vielen Prozessen, bei 430 °C mit CuCl_2 -Katalysator:



Die Labordarstellung erfolgt aus Braunstein und k. HCl:



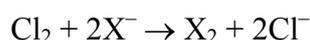
Chlor ist ein sehr reaktives Element. Es ist in vielerlei Hinsicht eine weniger heftige Version des Fluors (**Expt.**: Reaktion mit Eisenmetall). Es findet Anwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel. Die Lösung in Wasser, Chlorwasser, unterliegt einer Gleichgewichtsreaktion, die zu Salzsäure und hypochloriger Säure HClO (s. u.) führt:



Eine gesättigte Lösung bei 25° enthält insgesamt 0.09 mol/L Chlor, wobei die eigentliche Konzentration $[\text{Cl}_2]$ 0.06 M beträgt; die Produktkonzentrationen sind 0.03 M.

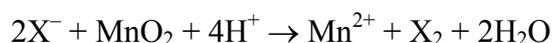
21.4 Brom und Iod; Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften

Brom- und Iodverbindungen kommen kaum als feste Mineralien vor; eine Ausnahme ist das *Chilesalpeter* NaNO_3 , das max. 1% Calciumiodat $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ enthält (woraus Iod gewonnen werden kann; zunächst wird Iodat mit Schwefeldioxidlösung zu Iodid reduziert, anschl. komproportioniert man Iodat und Iodid: $\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$; $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). Die Elemente sind zu 65 bzw. 0.05 ppm als Anionen im Meereswasser vorhanden.²⁰⁸ In bestimmten Solen können die Konzentrationen wesentlich höher sein, bis 100 ppm Iod. Aus diesen Solen werden die Elemente durch Verdrängungsreaktionen mit Chlor (**Expt.**) gewonnen:



Jahresproduktion: Brom 0.4 Mio t (Anwendungen: Brandhemmer, Nematozide, alles umweltsuspekt), Iod etwa 15000 t.

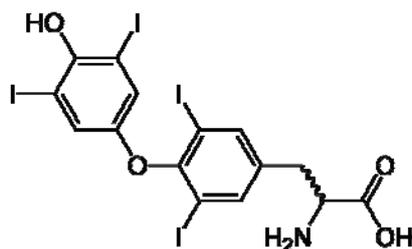
Die Labordarstellungen erfolgen aus Braunstein, dem Halogenid und k. H_2SO_4 :



Brom ist eine dunkle, braun-rote, flüchtige Flüssigkeit mit unangenehmem, stechendem Geruch. Iod ist ein schwarzer, glänzender Feststoff, der beim Erwärmen violette Dämpfe entwickelt.

²⁰⁸ Viele Naturstoffe aus Meeresorganismen enthalten Halogene.

Iod ist ein lebensnotwendiges Spurenelement und vor allem für die Funktion der Schilddrüse wichtig, die das iodhaltige Hormon Thyroxin synthetisiert.



Thyroxin (die *S*-Form ist das natürliche Hormon)

Die Struktur des festen Iods (Abb. 21.2) zeigt das für die Halogene typische Fischgrätenmuster. Auffällig sind jedoch die kurzen intermolekularen Kontakte. Diese betragen für Iod 350 pm, nur 30% länger als die I—I-Bindungslänge 272 pm. Bei Chlor jedoch sind die Kontakte 332 pm, 70% länger als die Bindungen (198 pm). Solche intermolekularen Wechselwirkungen sind wichtiger bei den Atomen schwerer Elemente (van-der-Waals-Wechselwirkungen, Abschn. 4.5.1); diese sind polarisierbar oder "weich", weswegen der Name *weich-weich*-Wechselwirkungen. Moderner werden kurze intermolekulare Kontakte zwischen Halogenen und anderen Atomen (anderen Halogenatomen, O, N, usw.) *Halogenbindungen* genannt (engl. *halogen bond* analog zu *hydrogen bond* = Wasserstoffbrücke).

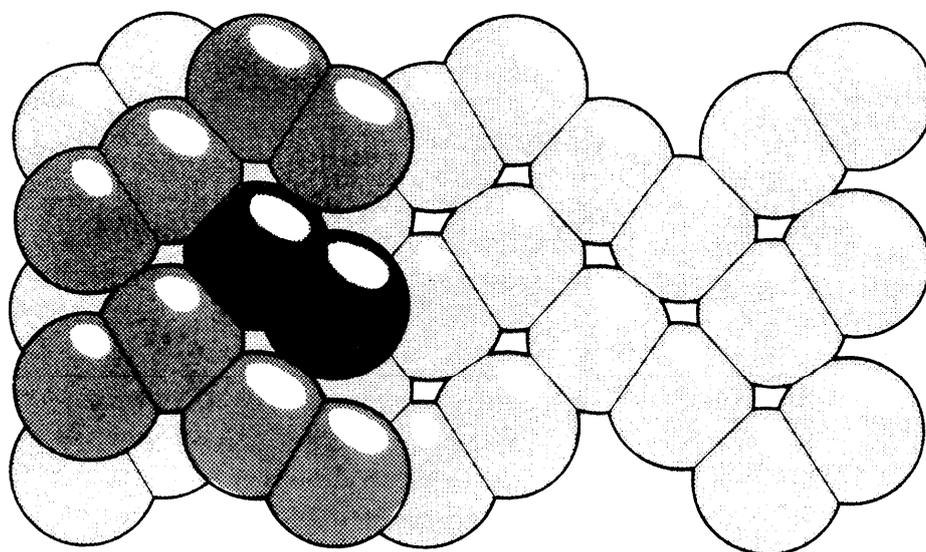
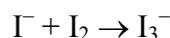


Abb. 21.2. Kalotten-Darstellung des festen Iods im Kristall

Die Lösungen von Brom bzw. Iod in Wasser (Löslichkeiten 0.2 bzw. 0.001 M) enthalten hauptsächlich die unveränderten Elemente. Iod löst sich besser entweder in Iodidlösungen, unter Bildung des linearen Triiodid-Ions I_3^- (s. VSEPR-Regeln, Abschn. 4.4):



oder in Ethanol; die ethanolische Lösung (eine *Tinktur*) ist ein nützliches Desinfektionsmittel in der Hausapotheke.

Iod löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , in die es durch Ausschütteln extrahiert werden kann (die Farbe ist leichter zu erkennen als das Dunkelbraun des fast unlöslichen Iods in Wasser). Vergleicht man die Farben von Iodlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, so sieht man deutliche Unterschiede (Tab. 21.2):

Tab. 21.2. Farben von Iodlösungen (**Expt.**); λ_{\max} ist die Wellenlänge, bei der die Absorption am stärksten ist.

Lösungsmittel	Farbe	λ_{\max} (nm)
Kohlenwasserstoffe, CCl_4	violett	530
Aromaten (Benzol, Toluol)	rosa	500
Amine, Alkohole	braun	475

Die freien Elektronenpaare bzw. die π -Elektronen der Lösungsmittel können mit den σ^* -MOs des Iod-Moleküls (analog zu F_2 , Abschn. 4.3.2) Wechselwirkungen eingehen (Abb. 21.3), wobei deren Energie angehoben wird. Dabei wird der Energieabstand zwischen π^* und σ^* , der für die Farbe verantwortlich ist, größer, die absorbierte Wellenlänge wird kleiner. Diese Effekte werden als *Charge-Transfer* vom Lösungsmittel zum Iod bezeichnet.

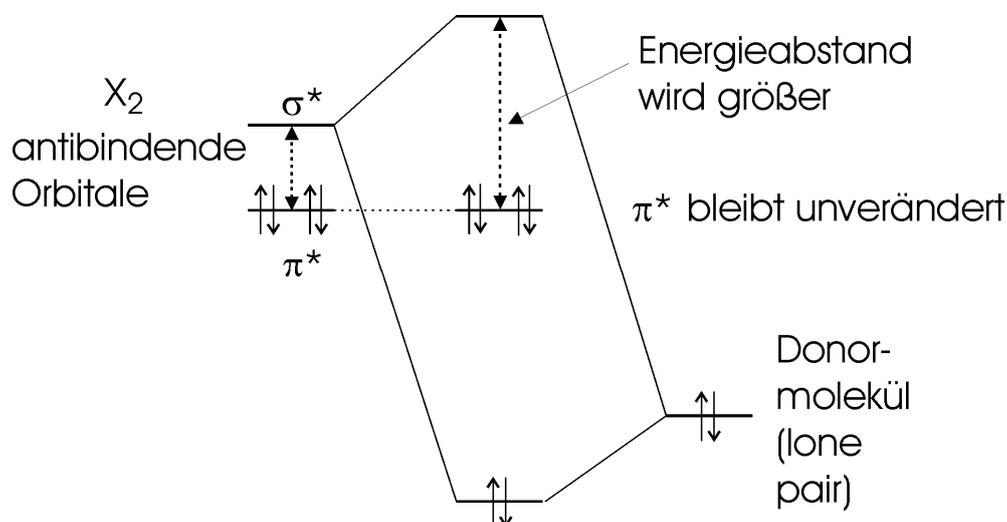


Abb. 21.3. Charge-Transfer von Lösungsmitteln zu Halogen-Molekülen X_2

Als qualitativer Nachweis für elementares Iod in wässrigen Systemen dient die Reaktion mit Stärke-Lösung; es bildet sich eine tiefblaue Einschlussverbindung (**Expt.**), wobei Polyiodid-Ionen I_x^- sich in die Hohlräume der spiralförmigen Stärkemoleküle einschleiben. Stärke-Lösung dient somit als Indikator für iodometrische Titrationsen (s. Thiosulfat, Kap. 20).

21.5 Halogenwasserstoffe und die Halogenide

Tab. 21.3: Eigenschaften der Halogenwasserstoffe

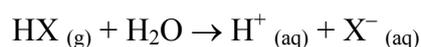
	HF	HCl	HBr	HI
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-271	-92	-36	+27
Sdp. (°C)	20	-85	-67	-35
Bindungsenergie	574	428	362	295
Name der Säure	Flusssäure	Salzsäure	Bromwasserstoff-säure	Iodwasserstoff-säure
pK_s der Säure	3.2	-7 ²⁰⁹	-9	-10
Konz. Säure (%)	38 (Azeotrop)	38	48	57

Halogenwasserstoffe HX sind farblose Gase, die sich direkt aus den Elementen bilden. Dabei sind die Reaktionen mit Fluor und Chlor so gefährlich, dass man andere Methoden sucht, nämlich die Reaktionen von ionischen Fluoriden bzw. Chloriden mit konz. H_2SO_4 :



Bei entsprechenden Synthesen von HBr und HI aus Bromiden und Iodiden muss Phosphorsäure verwendet werden, ansonsten erfolgt Oxidation zu den Elementen (s. o.). In der Industrie fällt HCl als Nebenprodukt vieler Verfahren an.

Die Halogenwasserstoffe sind in Wasser sehr gut löslich, wobei die kovalenten HX-Moleküle zu ionischen Säurelösungen werden:

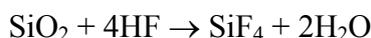


Fluorwasserstoff hat aufgrund starker H-Brücken $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{F}^{\delta-}$ einen hohen Siedepunkt (Abschn. 4.5.3). Man kann also wasserfreien Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur (gerade noch) als Flüssigkeit und somit Lösungsmittel bekommen, in Gegensatz zu den anderen HX. Er unterliegt einer Eigendissoziation:²¹⁰ $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$.

²⁰⁹ HCl, HBr, HI sind in wässriger Lösung (so gut wie) vollständig dissoziiert (starke Säuren).

²¹⁰ Struktur des HF_2^- -Ions s. Abschn. 4.8.

HF ist in all seinen Formen **sehr gefährlich**; Flusssäurelösungen verursachen **extrem schwere und sogar lebensgefährliche Ätzwunden**, die sehr langsam verheilen. Flusssäure ätzt auch Glas, so dass sie lieber in Kunststoffbehältern aufbewahrt und eingesetzt wird:



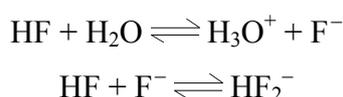
Während die sonstigen HX starke Säuren bilden, ist die Flusssäure wesentlich schwächer. (wichtige Faktoren sind die starke Bindung und die starken H-Brücken von HF).

Diese Beobachtung kann man mit einer Born-Haber-Argumentationsweise erklären, die auf ΔG -Werten beruht.²¹¹

(i)	$\text{HX}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HX}_{(\text{g})}$	24 (HF)	-4 (HCl)
(ii)	$\text{HX}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{(\text{g})} + \text{X}_{(\text{g})}$	535 (HF)	405 (HCl)
(iii)	$\text{H}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{g})} + \text{e}^-$	1320	1320
(iv)	$\text{X}_{(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-_{(\text{g})}$	-348 (HF)	-367 (HCl)
(v)	$\text{H}^+_{(\text{g})} + \text{X}^-_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$	-1514 (HF)	-1393 (HCl)
<hr/>			
Gesamt	$\text{HX}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{X}^-_{(\text{aq})}$	+18 (HF)	-40 (HCl)
Entspricht $\text{p}K_{\text{S}}$ (berechnet)		+3.2 (HF)	-7 (HCl)

Der Umsatz an freier Enthalpie für Teilreaktion (i) ist die negative Lösungswärme für die ungeladenen Moleküle (für HCl berechnet). Der positive Wert für HF entspricht der Auflösung der starken H-Brücken zwischen HF und Wasser. Bei (ii) ist die Dissoziationsenergie für HF höher als für HCl. Bei (iv) ist die Elektronenaffinität für Fluor weniger günstig als für Chlor. Schließlich ist bei (v) der ΔG -Wert für HF wegen des wasserordnenden Effekts des kleineren Fluorid-Ions weniger günstig als der ΔH -Wert.

Genauere Untersuchungen am System HF/Wasser zeigen jedoch, dass es komplizierter ist; die Säure-"Konstante" ist nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmender HF-Konzentration zu. Der Grund ist eine zweite Gleichgewichtsreaktion, die bei hoher HF-Konzentration Fluorid-Ionen als Hydrogendifluorid (Bifluorid) aus dem Säure-Gleichgewicht entfernt:

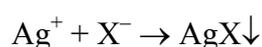


Tatsächlich ist die komplette Wahrheit noch komplizierter: HF dissoziiert sehr wohl in Wasser, die Ionen bleiben jedoch als Ionenpaare $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{F}^-$ eng aneinander verbunden, so dass das H_3O^+ -Ion nicht frei ist und somit seinen Säurecharakter nicht entfalten kann.

²¹¹ ΔH -Werte sind nicht genau genug (sie ergeben für HF einen negativen Endwert).

Ansonsten sind die HX-Säuren normale Säuren. Die Säuren und die HX-Gase sind Halogenierungsmittel, die durch Reaktionen mit Metallen bzw. entsprechenden Basen Metallhalogenide bilden. Die Reaktionen sind weniger heftig als die mit den freien Halogenen und führen oft zu niedrigeren Oxidationsstufen des Metalls; z. B. reagiert Chrom mit Chlorgas zu CrCl_3 , mit HCl-Gas jedoch zu CrCl_2 .

Nachweisreaktionen der Halogenide basieren auf der Unlöslichkeit der Silbersalze sowie der unterschiedlichen Tendenz zum Wiederauflösen in Ammoniaklösung (Bildung des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) (**Expt.**; vgl. Abschn. 23.6):



Silberchlorid ist weiß und löst sich in verdünnter Ammoniaklösung; Silberbromid ist gelbweiß und löst sich erst in konz. Ammoniak; Silberiodid ist gelb und unlöslich in Ammoniak.

21.6 Oxosäuren des Chlors

Das Chlor bildet eine Reihe Oxosäuren (Abb. 21.4), in denen es positive Oxidationszahlen aufweist. Das sind:

Hypochlorige Säure	HClO	Anion Hypochlorit ClO^-	Cl(I)
Chlorige Säure	HClO_2 ²¹²	Anion Chlorit ClO_2^-	Cl(III)
Chlorsäure	HClO_3	Anion Chlorat ClO_3^-	Cl(V)
Perchlorsäure	HClO_4	Anion Perchlorat ClO_4^-	Cl(VII)

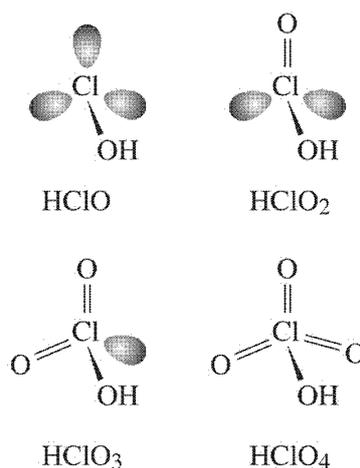


Abb. 21.4. Oxosäuren des Chlors.

²¹² Weniger wichtig; wird hier nicht weiter diskutiert.

Die Disproportionierung des Chlors in Wasser wurde oben beschrieben; die *hypochlorige Säure* HClO ist eines der Produkte. [**Vorsicht!** Die Schreibweise HClO gehorcht der Konvention, dass bei Oxosäuren der Sauerstoff immer an letzter Stelle der Formel steht. Die Wahre Konnektivität bei der hypochlorigen Säure ist jedoch H—O—Cl (Analoges gilt für die anderen Säuren)]. Sie ist eine schwache Säure ($K_S 3 \times 10^{-8}$) und fungiert, wie ihre Salze die *Hypochlorite* (z. B. *Chlorkalk* $\text{Ca}(\text{ClO})_2$), als Oxidationsmittel (auch Bleich- und Sterilisiermittel). In hohen Konzentrationen zerfällt sie nach



Chloroxide sind alle endotherm und können explodieren (Cl_2O am wenigsten). **Expt.:** Zerfall von ClO_2 . Für eine eingehende Diskussion wird auf AC-1 verwiesen.

Alkalische Lösungen der Hypochlorite disproportionieren beim Erwärmen weiter nach



Das Chlorat-Ion ist das Anion der Chlorsäure, die auch bei höheren Konzentrationen (> 40%) zerfällt (unübersichtliche Vielfalt an Produkten!). Die Herstellung von Natriumchlorat aus Chlor ist unrentabel; 5/6 des Chlors wird als Chlorid verschwendet. Eine bessere Methode ist die Elektrolyse von NaCl-Lösungen unter besonderen Bedingungen (z. B. hoher Stromstärke), wobei der genaue Ablauf/Mechanismus dieser Elektrolyse nicht bekannt ist. Natriumchlorat ist Oxidationsmittel und bildet vor allem mit organischem Material **gefährliche**, höchstexplosive Mischungen (**Expt.!**). Früher wurde es als Unkrautvernichter eingesetzt.

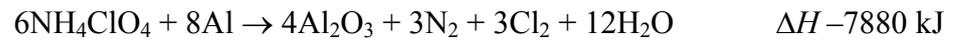
Wird festes Kaliumchlorat erhitzt, so erfolgt wieder eine Disproportionierung, dieses Mal zu Perchlorat und Chlorid: $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$.

Das Kaliumchlorid kann herausgewaschen werden, um das weniger lösliche Perchlorat zu gewinnen.²¹³ Wird KClO_3 hingegen mit Braunstein MnO_2 leicht erwärmt, so zerfällt es zu KCl und Sauerstoff (bequeme Labordarstellung des Sauerstoffs).

Reine Perchlorsäure kann aus der Reaktion von Kaliumperchlorat und konz. Schwefelsäure hergestellt werden, ist aber **sehr gefährlich** und explodiert in Kontakt mit organischem Material. Verdünnte Lösungen sind unbedenklich. Perchlorat wird als Gegenion in der Synthese eingesetzt (besonders bei kationischen Übergangsmetallkomplexen). In solchen Ionenverbindungen scheint die Explosionstendenz kinetisch gehemmt zu sein. Perchlorate sind aber **tückisch**; eine Reaktion geht 100mal gut, beim 101. Mal jedoch hoch. Das

²¹³ Wiederum stellt eine unübersichtliche Elektrolyse von Chlorat eine rentablere Synthesemethode dar.

"Hochgehen" wird in der Raketentechnik (Space Shuttle) durch die Anwendung einer Mischung aus Ammoniumperchlorat und Aluminium ausgenutzt:



Die Stärke der Säuren HClO_x steigt mit x , wahrscheinlich wegen der effektiveren Delokalisierung der negativen Ladung im Anion über mehr elektronegative Sauerstoffatome. Perchlorsäure ist die stärkste aller "normalen" Säuren.

22. Gruppe 18 (Edelgase) ²¹⁴

22.1 Einleitung

Tab. 22.1: Numerische Daten ²¹⁵

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Symbol	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Elektronen- konfiguration	$1s^2$	[He] $2s^22p^6$	[Ne] $3s^23p^6$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^6$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
1. IP (kJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Schmp. °C		-249	-189	-157	-112	-71
Sdp. °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
Häufigkeit (ppm an der Luft)	5.2	18.2	9340	1.1	0.09	Spuren

Alle Edelgase sind farblose, geruchlose Gase, die aus einzelnen Atomen bestehen. Ihre Haupteigenschaft ist die Reaktionsträgheit. Die Elementnamen leiten sich aus Gr. Sonne, neu, träge, versteckt, fremd ab. Radon ist radioaktiv (beste Halbwertszeit 4 d).

22.2 Entdeckung ²¹⁶

Bereits 1785 berichtete der Physiker Cavendish, die Luft enthalte Spuren (volumenmäßig etwa einen Anteil 1/120) eines Gases, das nicht wie Stickstoff mit Sauerstoff bei wiederholten elektrischen Funken zu nitrosen Gasen reagiere. Woraus dieser Rest bestand, konnte er allerdings nicht feststellen. Rayleigh entdeckte 1894, dass Stickstoff aus der Luft eine etwas höhere Dichte hat als Stickstoff aus chemischen Reaktionen, und führte das auf ein bisher unentdecktes Gas zurück. Daraufhin hat Ramsay Luftstickstoff mit Magnesium zu Magnesiumnitrid umgesetzt; es blieb immer ein kleiner Rest, volumenmäßig etwa 1% der

²¹⁴ Alte Bezeichnungen: 8. Hauptgruppe, Gruppe 0.

²¹⁵ Das schwerste Edelgas, das Radon (Rn), ist ein kurzlebiges radioaktives Element.

²¹⁶ s. *Chem. World* **13**(10), 60, 2016.

Luft. Spektroskopisch konnte das Gas als neues Element erkannt werden, das *Argon*.²¹⁷ Weitere Experimente mit fraktionierter Destillation der Luft führten zur Entdeckung der Edelgase Neon, Krypton und Xenon.

Das Helium wurde Mitte des 19. Jh. anhand nicht zuzuordnender Linien des Sonnenspektrums entdeckt; da über seine Eigenschaften nichts bekannt war, bekam es einen Namen, der auf "-ium" endet, was normalerweise auf ein Metall hindeutet.

Etwa gleichzeitig mit der Entdeckung des Argons untersuchte Ramsay ein unreaktives Gas, das man aus dem Uranmineral Cleveit isoliert hatte. Er zeigte spektroskopisch (durch Vergleich mit Sonnenspektren), das war Helium, das kurz darauf als Bestandteil der Luft bestätigt wurde.

Schließlich wurde das schwere radioaktive Gas Radon, bereits als Absonderung ("Emanation") bestimmter radioaktiver Elemente bekannt, als wahrscheinliches Edelgas von Ramsay und Soddy untersucht. Sie stellten 1903 auch fest, es liefert durch den eigenen radioaktiven Zerfall Helium. Das unterstützte den Vorschlag, α -Teilchen seien Heliumkerne.

22.3 Gewinnung, Anwendungen

Alle nicht-radioaktiven Edelgase kommen als signifikante Bestandteile der Luft vor und werden durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft gewonnen. Radon wird von bestimmten radioaktiven Mineralien abgesondert und kann an der Luft lokale Konzentrationen erreichen, die eine Gesundheitsgefährdung darstellen (wegen Poloniumisotope, ihrer Folgeprodukte). Helium kommt auch in einigen Mineralien und in bestimmten Erdgaslagerstätten als Produkt radioaktiven Zerfalls (α -Teilchen!) vor, aus denen es gewonnen wird.

Helium findet Anwendungen als Ballongas (geringe Dichte, nicht entflammbar), als Anteil des Atemgases beim Tauchen, und (flüssig) als Kühlmittel (4 K). Obwohl es das zweithäufigste Element im Weltall ist, wird Helium auf Erden immer seltener und teurer.²¹⁸

Argon wird als inerte Atmosphäre bei chemischen Reaktionen und industriellen Verfahren verwendet, wo selbst Stickstoff zu reaktiv wäre. Neon wird bei der Leuchtreklame verwendet (**Expt.:** Leuchtröhren).

²¹⁷ Die Atommasse des Argons wurde bestimmt; der Wert 40 war anomal (größer als das nächste Element Kalium mit 39), was zu Widerstand gegen die Akzeptanz des neuen Elements führte.

²¹⁸ *Nachr. Chem.* **61**, 1109 (2013) und **63**, 1168 (2015).

22.4 Reaktivität

Die Edelgase galten zunächst als völlig unreaktiv. Falls irgendein Edelgas reagieren sollte, dann am wahrscheinlichsten das Xenon; als größtes stabiles Atom der Gruppe hat es das kleinste IP und die größte Polarisierbarkeit. Als 1933 berichtet wurde, Xenon reagiere nicht mal mit Fluor, hat man von weiteren Versuchen abgesehen.

Anfang der 1960er Jahre ist es Bartlett aufgefallen, dass Platinhexafluorid, ein flüchtiges, höchstreaktives Oxidationsmittel, mit elementarem Sauerstoff unter Bildung des Dioxygenyl-Kations O_2^+ (als PtF_6^- -Salz) reagiert.²¹⁹ Elementares Xenon hat aber das gleiche IP wie das O_2 -Molekül. Daraufhin setzte Bartlett Xenon mit PtF_6 um; es bildete sich bei dieser ersten bekannten Reaktion eines Edelgases ein Feststoff, den man als $Xe^+PtF_6^-$ beschrieb. Inzwischen weiß man, dass die Verbindung *nicht* $Xe^+PtF_6^-$ ist, weiß aber nicht genau, *was* sie ist (wahrscheinlich eine komplizierte Mischung aus Xenonverbindungen). Das Kation Xe^+ existiert (noch) nicht.

Eine anschließende Neuuntersuchung des Systems Xenon/Fluor zeigte, dass die Elemente sehr wohl miteinander reagieren; die Produkte sind (je nach Bedingungen) die Feststoffe XeF_2 , XeF_4 (Abb. 22.1) oder XeF_6 . Die Geometrien dieser und anderer Xenonverbindungen gehorchen den VSEPR-Regeln; XeF_6 ist jedoch oligo- oder polymer (Abb. 22.2 zeigt eine hexamere Form).

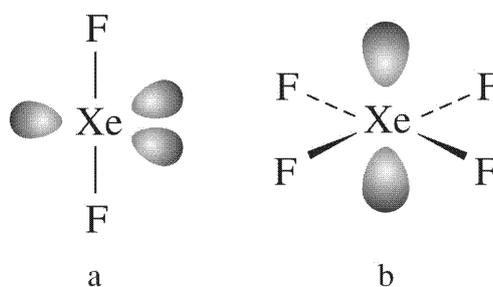


Abb. 22.1. Strukturen von (a) XeF_2 (b) XeF_4 .

Es sind inzwischen viele andere Xenonverbindungen bekannt, obwohl ihre Handhabung nicht leicht ist; die Fluoride sind extrem reaktive Fluorierungsmittel (das Difluorid etwas weniger so), die Oxide XeO_3 und XeO_4 sind höchstexplosiv.

²¹⁹ Wie ist nach MO-Theorie die Bindungsordnung dieses Kations? (vgl. Abschn. 14.3)

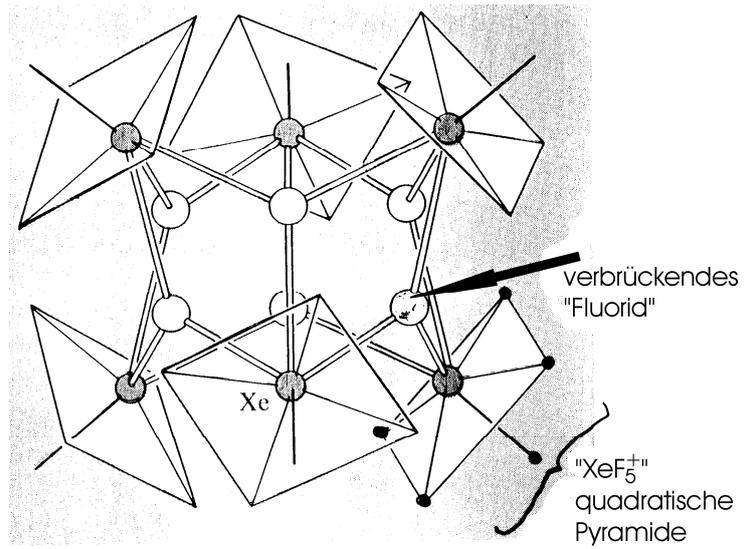


Abb. 22.2. Hexameres XeF_6 .

Bei Krypton sind Fluoride bekannt. Bisher sind keine Verbindungen der anderen Edelgase entdeckt worden.

23. Übergangsmetalle ²²⁰

23.1 Einleitung, Definitionen

Ein *Übergangsmetall* besitzt im neutralen Atom oder in einer bekannten Oxidationsstufe eine unvollständig besetzte *d*-Schale. ²²¹

Ein *Komplex* (oder *Koordinationsverbindung*) besteht aus einem zentralen Metallatom, das von anderen Atomen oder Gruppen, den *Liganden*, umgeben ist. Die Bindung vom Liganden zum Metall erfolgt über das *Donoratom*. Liganden mit nur einem Donoratom heißen einzähnig; Liganden mit mehr als einem Donoratom heißen *mehrzähnig* (zweizähnig, dreizähnig, usw.).

Komplexe können positiv oder negativ geladen oder auch neutral sein, z. B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Wechselwirkungen zwischen dem (meist positiv geladenen) Metallatom und den freien Elektronenpaaren der Liganden halten den Komplex zusammen.

Komplexe mit nur einem Metallatom (die häufigste Art, um die es hier hauptsächlich geht) heißen *einkernig*; es gibt auch mehrkernige Komplexe. Binden zwei Donoratome desselben Liganden an dasselbe Metallatom, so entsteht ein *Chelatkomplex*, der einen *Chelatring* enthält (Abb. 23.1).

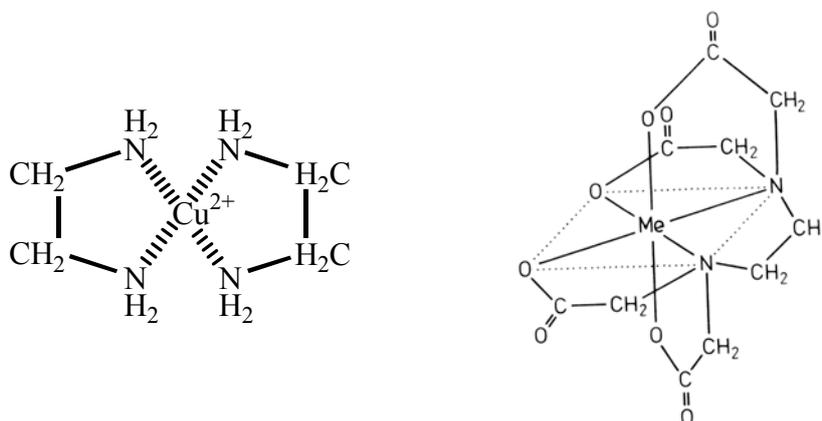


Abb. 23.1. Zwei Chelatkomplexe. Links: Quadratisches Cu^{2+} mit zwei Ethylendiamin-Liganden. Rechts: Ein Metallkomplex mit dem sechszähnigen Liganden EDTA. Wie viele Chelatringe sind zu erkennen?

²²⁰ Aus Zeitgründen ist es unmöglich, ausführlich auf die Chemie der einzelnen Elemente einzugehen; dazu wird auf die Vorlesung AC-2 verwiesen. Hier werden, hauptsächlich für die erste Übergangsmetallreihe, allgemeine Prinzipien vorgestellt.

²²¹ Die inneren Übergangsmetalle (*f*-Elemente), die Lanthanide und Actinide, werden hier nicht diskutiert. Außerdem konzentrieren wir uns auf die *3d*-Elemente (Sc – Zn) – wobei das Zink nicht unbedingt ein Übergangsmetall ist ...

Tab. 23.1: Die Elemente der 1. Übergangsmetallreihe und ihre Elektronenkonfigurationen

Element	Symbol	M(0)	M(II)	M(III)
Scandium	Sc	$4s^2 3d^1$	$3d^1$	$3d^0$
Titan	Ti	$4s^2 3d^2$	$3d^2$	$3d^1$
Vanadium	V	$4s^2 3d^3$	$3d^3$	$3d^2$
Chrom	Cr	$4s^1 3d^5$	$3d^4$	$3d^3$
Mangan	Mn	$4s^2 3d^5$	$3d^5$	$3d^4$
Eisen	Fe	$4s^2 3d^6$	$3d^6$	$3d^5$
Kobalt	Co	$4s^2 3d^7$	$3d^7$	$3d^6$
Nickel	Ni	$4s^2 3d^8$	$3d^8$	$3d^7$
Kupfer	Cu	$4s^1 3d^{10}$	$3d^9$	$3d^8$
Zink	Zn	$4s^2 3d^{10}$	$3d^{10}$	

23.2 Allgemeine Eigenschaften der Übergangsmetallreihe

- (i) Es handelt sich um *Metalle*, mit deren üblichen physikalischen Eigenschaften sowie der chemischen Tendenz zur Kationenbildung (vgl. Abschn. 4.7).
- (ii) Die Übergangsmetalle haben eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung unter Beteiligung der *d*-Elektronen. (Auch Hauptgruppenmetalle können Komplexe bilden!).
- (iii) Die meisten Übergangselemente kommen in mehreren Oxidationsstufen vor (Tab. 23.2).
- (iv) Die Komplexe sind oft gefärbt (Tab. 23.3), was auf Elektronenübergänge im sichtbaren Bereich hindeutet (z. B. Reduktionsreihe V^V gelb \rightarrow V^{IV} blau \rightarrow V^{III} grün \rightarrow V^{II} violett).²²²
- (v) Viele Komplexe sind wegen ungepaarter *d*-Elektronen paramagnetisch (magnetische Eigenschaften, Abschn. 3.4, auch s. u.). Die magnetischen Momente entsprechen nicht immer den Erwartungswerten nach dem Aufbauprinzip; diese wären 1.73 für d^1 und d^9 , 2.83 für d^2 und d^8 , 3.87 für d^3 und d^7 , 4.9 für d^4 und d^6 , 5.92 für d^5 , d. h. $\sqrt{[n(n+2)]}$ bei *n* ungepaarten Elektronen. Komplexe mit diesen Werten werden in der Tat oft beobachtet, es gibt aber viele Ausnahmen mit niedrigeren Werten (für d^5 und d^7 entsprechend *n* = 1, für d^4 entsprechend *n* = 2, für d^6 und d^8 entsprechend *n* = 0).
- (vi) Im Gegensatz zu den Hauptgruppenelementen gibt es eine chemische Ähnlichkeit auch waagerecht in der Periodentabelle (Tab. 23.4).

²²² Unter Umständen können solche Übergänge auch im IR- bzw. UV-Bereich liegen.

(vii) Bevorzugte Koordinationsgeometrien sind: oktaedrisch (überwiegend), tetraedrisch, planar (relativ selten), linear (hauptsächlich die Münzmetalle). Tetraedrische Komplexe sind intensiver gefärbt als oktaedrische, z. B. (**Expt.**) CoCl_2 , oktaedrisch mit Wasserliganden schwach rosa, wird in k. HCl zum tiefblauen tetraedrischen $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Tab. 23.2: Oxidationsstufen in der 1. Übergangsmetallreihe (fett = wichtig, fett unterstrichen = sehr wichtig – subjektiv!)

Sc					<u>0</u>					<u>3</u>					
Ti										2	<u>3</u>	<u>4</u>			
V										2	<u>3</u>	4	<u>5</u>		
Cr										2	<u>3</u>	4	5	<u>6</u>	
Mn										<u>2</u>	3	<u>4</u>	5	6	<u>7</u>
Fe										<u>2</u>	<u>3</u>	4	5	6	
Co										<u>2</u>	<u>3</u>	4	5		
Ni										<u>2</u>	3	4			
Cu										0	<u>1</u>	<u>2</u>	3		
Zn										0	<u>2</u>				

Tab. 23.3: Typische Farben einiger Metallionen ²²³

Metall	Farbe
Cr(III)	blau-grün
Cr(VI)	gelb/orange
Mn(II)	schwach rosa
Fe(II)	grün
Fe(III)	braun
Co(II)	rosa
Ni(II)	grün
Cu(II)	blau

²²³ Nach den häufigsten Fällen subjektiv gewählt; Farben können je nach Liganden ganz anders sein!

Tab. 23.4: Gleiche Stöchiometrien bei Übergangsmetallkomplexen

Ox.-Stufe	Verbindung	Metalle
0	M(bipy) ₃	Sc bis Co
2	MCl ₂	Ti bis Zn
3	K ₃ MF ₆	Sc bis Cu
4	Ba ₂ MO ₄	Ti bis Ni
5	K ₃ MO ₄	V bis Co
6	K ₂ MO ₄	Cr bis Fe

23.3 Kristallfeldtheorie

23.3.1 Grundlagen

Eine sehr einfache, aber erfolgreiche Bindungstheorie bei Übergangsmetallkomplexen ist die Kristallfeldtheorie. Wie bei vielen Namen in der Chemie ist auch dieser nicht glücklich gewählt, denn die Theorie hat nichts mit Kristallen und nur bedingt etwas mit Feldern zu tun.

Die Kristallfeldtheorie beruht auf der reinen Elektrostatik und vernachlässigt jegliche kovalente Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und den Liganden.

Man erinnere sich an die Form der *d*-Orbitale (Abschn. 2.8). Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} liegen diagonal zwischen den Achsen, während $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} entlang der Achsen gerichtet sind.

Als Modell nimmt man an: Ein oktaedrischer Komplex mit Zentralatom M (positiv geladen) sowie sechs gleichen Liganden L entlang der kartesischen Achsen *x*, *y*, *z*. Zwischen M und den Elektronenpaare der Liganden besteht eine elektrostatische Anziehung, die den Komplex zusammenhält.

Als Gedankenexperiment betrachten wir die Bildung eines Komplexes in drei Schritten (Abb. 23.2). Am Anfang haben wir das freie Metallion ohne Liganden; es ist kugelsymmetrisch, alle *d*-Orbitale haben gleiche Energie. Im ersten Schritt nimmt man an, die Ladung der Liganden-Elektronenpaare sei kugelförmig verteilt, mit dem gleichen Radius wie der M—L-Abstand im Komplex. Dadurch muss wegen der elektrostatischen Abstoßungen die Energie des Systems steigen; die *d*-Orbitale bleiben aber wegen der kugelförmigen Ladungsverteilung entartet.

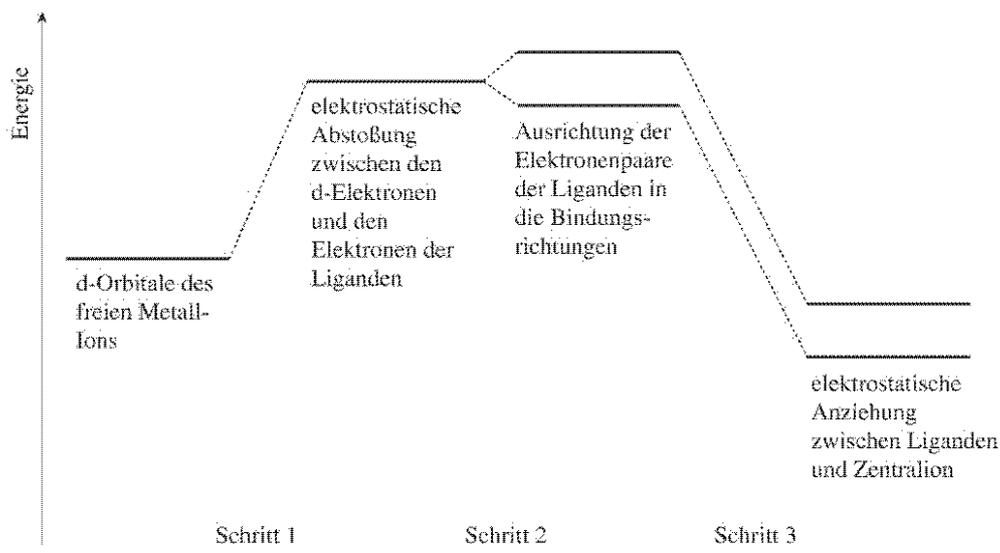


Abb. 23.2. Gedankenexperiment zur Bildung eines Metallkomplexes (weitere Erläuterungen s. Text).

Im zweiten Schritt erniedrigen wir die Symmetrie der Ligandenelektronen auf die tatsächliche Form im Komplex; es sind sechs Punktladungen, oktaedrisch verteilt, so dass wir ein oktaedrisches elektrostatisches Feld haben. Die Gesamtenergie bleibt gleich; da aber einige Orbitale direkt in Richtung der Liganden schauen, werden diese Orbitale aus rein elektrostatischen Gründen höhere Energie haben (man betone: kovalente Wechselwirkungen zwischen Orbitalen, d. h. Anziehung wegen Orbitalüberlappung, werden vernachlässigt!); die Orbitale, die zwischen den Liganden gerichtet sind, haben niedrigere Energie (Abb. 23.3; welche Orbitale sind welche?!).

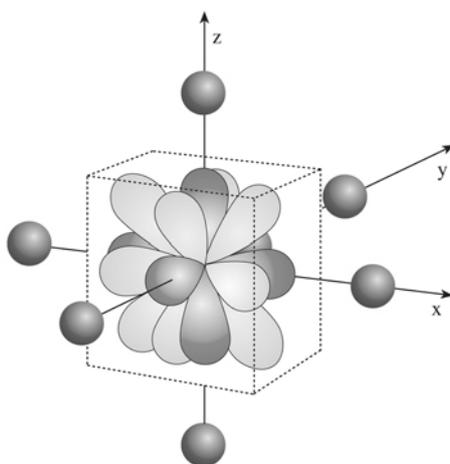


Abb. 23.3. Oktaedrischer Metallkomplex mit allen *d*-Orbitallappen. Orbitallappen, die in Richtung der Liganden gerichtet sind, sind dunkelgrau schattiert.

Im letzten Schritt betrachten wir die elektrostatische Anziehung zwischen Metall und Liganden-Elektronenpaaren, die die Energie des Systems entscheidend absenkt. Diese Energie

ist in der Tat für die Bildung des Komplexes ausschlaggebend; die elektrostatischen Abstöße bewirken eine kleine Korrektur "zweiter Ordnung".

Das Endergebnis ist also, dass die d -Orbitale nicht mehr entartet sind, sondern einen Dreiersatz niedrigerer und einen Zweiersatz höherer Energie bilden (Abb. 23.4). Diese heißen nach der Gruppentheorie t_{2g} bzw. e_g . Die Aufspaltungsenergie (die *Kristallfeldaufspaltung*) heißt als Symbol Δ^{224} oder (aus historischen Gründen) $10Dq$. Da der Energieschwerpunkt bei Schritt 2 (s. o.) gleich bleiben muss, liegen die e_g -Orbitale um 0.6Δ ($6Dq$) oberhalb des Schwerpunkts und die t_{2g} -Orbitale um 0.4Δ ($4Dq$) unterhalb.

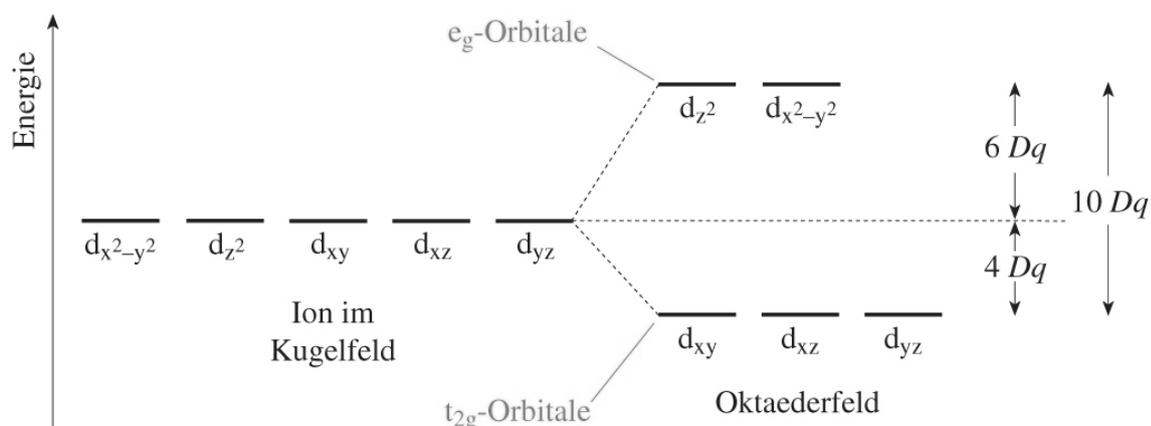


Abb. 23.4. Kristallfeldaufspaltung bei einem oktaedrischen Komplex.

Der Energieabstand Δ ist experimentell aus den Spektren messbar; im einfachsten Fall d^1 (z. B. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)²²⁵ reicht das sichtbare Licht mit Wellenlänge 495 nm (Energie etwa 20000 cm^{-1} , vgl. Abschn. 2.2, bzw. 240 kJ/mol), um das Elektron aus dem t_{2g} - ins e_g -Orbital anzuregen (Abb. 23.5). Das absorbierte Licht ist grün, der Komplex hat die Komplementärfarbe violett (Abb. 23.6).

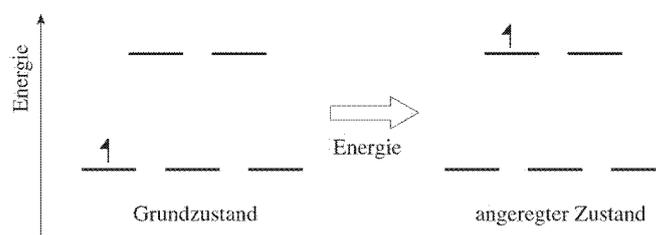


Abb. 23.5. Elektronenanregung bei einem d^1 -Komplex.

²²⁴ Um den oktaedrischen Fall von anderen Geometrien zu unterscheiden: Δ_o .

²²⁵ Bei den meisten anderen d -Konfigurationen ist der Zusammenhang zwischen Spektren und Kristallfeldaufspaltung nicht so einfach, denn man muss auch Abstöße zwischen Elektronen berücksichtigen – s. Vorlesung AC-2.

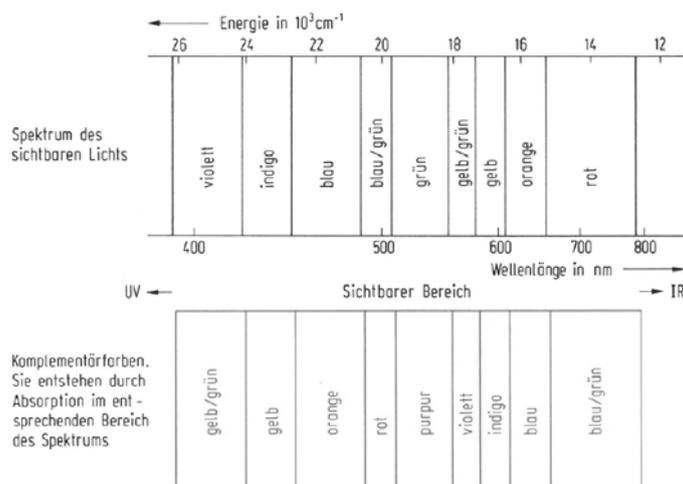


Abb. 23.6: Farben und Komplementärfarben.

Aufgabe: Der Komplex $[\text{TiF}_6]^{3-}$ hat eine Kristallfeldaufspaltung von 17000 cm^{-1} . Berechnen Sie die entsprechende Energie in kJ/mol. [Geschwindigkeit des Lichts $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; Planck-Konstante $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$.]

Lösung: $E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc\tilde{\nu} \text{ J/Atom}$ oder $hc\tilde{\nu} N_A \text{ J/mol}$

$$\tilde{\nu} = 1.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 1.7 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

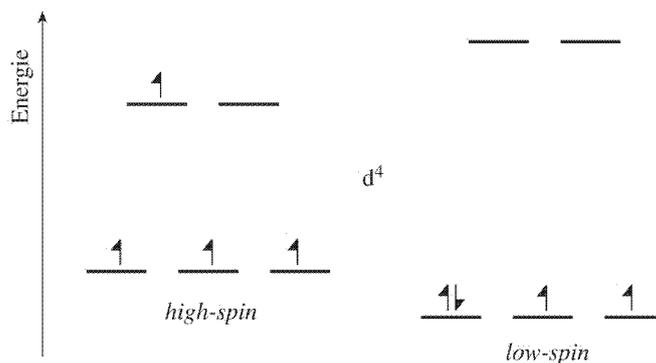
$$E = (6.6262 \times 10^{-34}) \times (2.9979 \times 10^8) \times (1.7 \times 10^6) \times (6.02 \times 10^{23}) / 10^3 \text{ kJ/mol}$$

$$= 203 \text{ kJ/mol}$$

23.3.2 Elektronenkonfigurationen: low-spin und high-spin

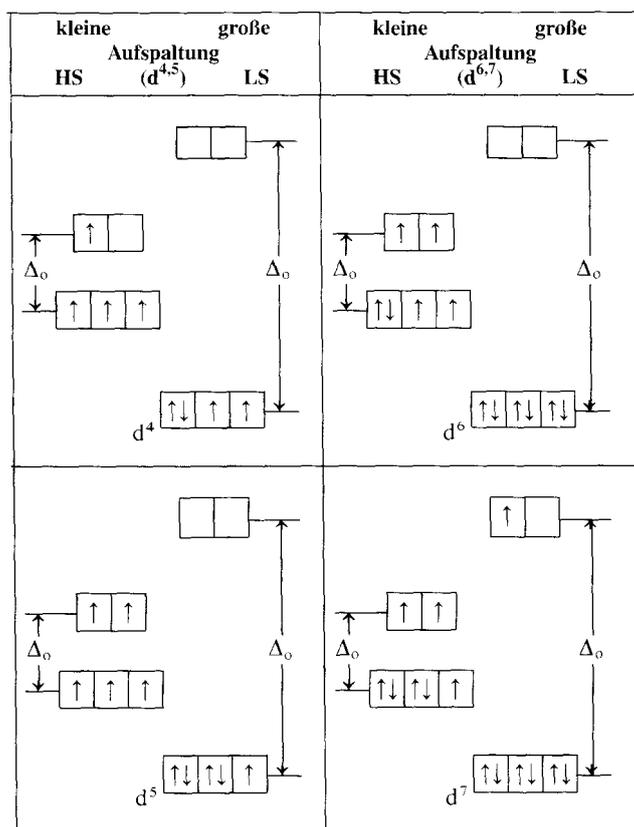
Wie sieht nun das Aufbauprinzip (Abschn. 2.12) bei der neuen Orbitalverteilung aus? Bei den Konfigurationen d^1-d^3 ist es ganz einfach; die Elektronen besetzen die t_{2g} -Orbitale einzeln mit parallelen Spins, es resultieren die Konfigurationen $t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3$.

Beim vierten Elektron gibt es **zwei** Möglichkeiten (Abb. 23.7). Ist Δ größer als die Spinpaarungsenergie (die Energie, die benötigt wird, um zwei Elektronen im selben Orbital unterzubringen), so besetzt das Elektron lieber ein t_{2g} -Orbital, wobei es zwangsläufig den entgegengesetzten Spin zum bereits vorhandenen Partner haben muss, und die Konfiguration ist t_{2g}^4 . Ist Δ kleiner als die Spinpaarungsenergie, so wird eines der höherliegenden e_g -Orbitale besetzt, mit einem Spin parallel zu den anderen drei Elektronen; die Konfiguration ist $t_{2g}^3 e_g^1$. Entsprechend der Zahl der parallelen Spins wird die t_{2g} -Besetzung (rechts in der Abb.) als *low-spin* und die e_g -Besetzung (links) als *high-spin* bezeichnet.

Abb. 23.7. High-spin und low-spin-Konfigurationen beim Fall d^4 .

Ähnlich sieht es bei d^5 – d^7 aus (Abb. 23.8): d^5 low-spin t_{2g}^5 , high-spin $t_{2g}^3 e_g^2$;
 d^6 low-spin t_{2g}^6 , high-spin $t_{2g}^4 e_g^2$;
 d^7 low-spin $t_{2g}^6 e_g^1$, high-spin $t_{2g}^5 e_g^2$.

Ab d^8 ist alles wieder eindeutig: d^8 ist $t_{2g}^6 e_g^2$, d^9 ist $t_{2g}^6 e_g^3$, d^{10} ist $t_{2g}^6 e_g^4$.

Abb. 23.8. High-spin und low-spin-Konfigurationen für die Konfigurationen d^4 – d^7 .

Alle Konfigurationen, die ungepaarte Elektronen aufweisen, sind paramagnetisch. Die Zahl der ungepaarten Spins kann anhand der magnetischen Momente gemessen werden (Abschn. 3.4), die alle nahe dem theoretischen Wert liegen (Tab. 23.5).²²⁶

Tab. 23.5: Magnetische Eigenschaften der d^n -Konfigurationen

Gesamt-Konfiguration	Konfiguration nach Aufspaltung	Zahl der ungep. Spins	Magnetisches Moment μ_B (ber.)
d^1	t_{2g}^1	1	1.73
d^2	t_{2g}^2	2	2.83
d^3	t_{2g}^3	3	3.87
d^4 low-spin	t_{2g}^4	2	2.83
d^4 high-spin	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	4.9
d^5 low-spin	t_{2g}^5	1	1.73
d^5 high-spin	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	5.92
d^6 low-spin	t_{2g}^6	0	0
d^6 high-spin	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	4.9
d^7 low-spin	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	1.73
d^7 high-spin	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	3.87
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	2.83
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1.73

Welche Faktoren bestimmen die Aufspaltung Δ ? (i) Das Metall: die Werte sind höher für M^{3+} als für M^{2+} , denn die elektrostatische Anziehung Metall-Ligand ist größer, die Liganden werden näher ans Metall gezogen, die Abstoßungen sind dann auch zwangsläufig größer.²²⁷

(ii) Für ein gegebenes Metallion hängt Δ vom Liganden ab. Als Faustregel haben die Halogenide die kleinsten Δ -Werte, gefolgt von den *O*-Liganden (z. B. Wasser, Oxalat), dann die *N*-Liganden (z. B. NH_3 , en). Die höchsten Δ -Werte werden von den Liganden Cyanid, Carbonyl und Phosphanen hervorgerufen; diese haben die höchsten *Ligandenfeldstärken*. Diese Reihe heißt die *spektrochemische Reihe* der Liganden. Für M^{2+} liegt Δ im Bereich *ca.* 8000–14000 cm^{-1} (100–170 kJ/mol). Liganden mit hoher Ligandenfeldstärke führen eher zu low-spin-Komplexen (warum?). Also:

²²⁶ Bei Metallen der 2. und 3. Übergangsmetallreihen gibt es z. T. erhebliche Abweichungen von den theoretischen Werten.

²²⁷ Bei Metallen der 2. und 3. Übergangsmetallreihen nimmt Δ auch stark zu.

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ ist high-spin, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ist low-spin;
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ist high-spin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ist low-spin;
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist high-spin, $[\text{Co}(\text{N}\equiv\text{CCH}_3)_6]^{2+}$ ist low-spin.²²⁸

Warum ist das Kristallfeldmodell trotz seiner extremen Einfachkeit so erfolgreich? Die Antwort liegt in der Annahme der korrekten oktaedrischen Symmetrie. Eine detaillierte MO-Berechnung (Kovalenz!) auf Basis dieser Symmetrie ergibt ein Bild (Abb. 23.9), bei dem die gleichen Orbitale den Metallelektronen zur Verfügung stehen.

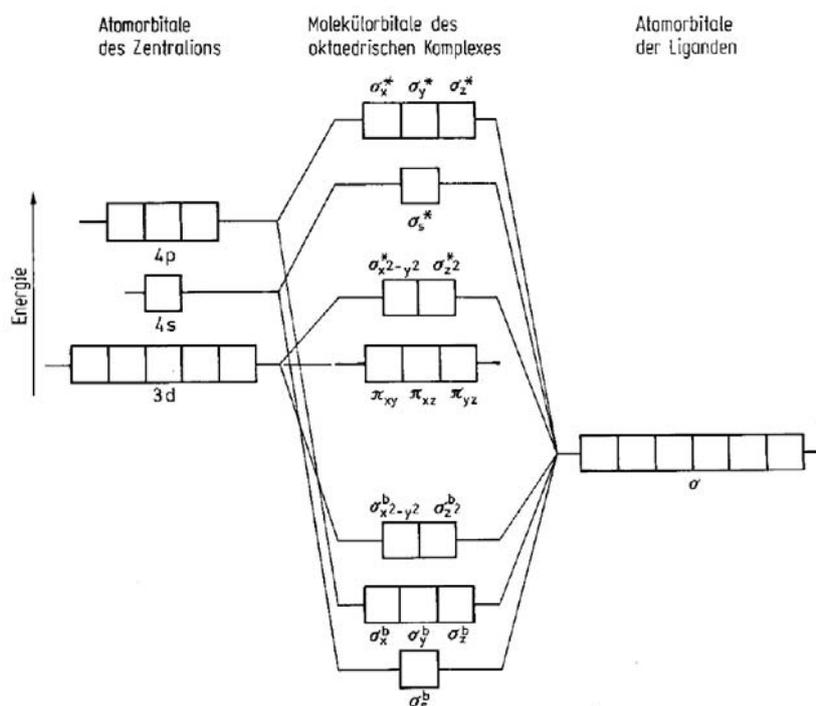


Abb. 23.9. MO-Schema eines oktaedrischen Komplexes. Die unteren sechs Orbitale werden mit "Ligandenelektronen" besetzt. In der Mitte befinden sich die Orbitale, die den "Metallelektronen" zur Verfügung stehen und somit dem Kristallfeldmodell entsprechen. Die xy -, xz - und yz -Orbitale gehen keine Wechselwirkungen ein (sind nichtbindend), bis man π -Bindungen berücksichtigt (s. u.).

23.3.3 Andere Geometrien

Bei *tetraedrischen* Komplexen ist die Aufspaltung (Abb. 23.10) im entgegengesetzten Sinn wie bei oktaedrischen. Die t_2 -Orbitale liegen näher an den Elektronenpaaren der Liganden, obwohl die Situation nicht so deutlich ist wie beim oktaedrischen Feld. Die Aufspaltung Δ_t ist kleiner als Δ_o ; wenn alles Andere gleich bleibt, gilt $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$. Low-spin tetraedrische Komplexe gibt es nicht. Beispiel (**Expt.**): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist oktaedrisch und blau (absorbiert

²²⁸ Acetonitril, ein "organisches Cyanid", Lösungsmittel und Ligand

im Bereich gelb-orange); wasserfreies CuSO_4 ist tetraedrisch, die Absorption wird ins Infrarot verschoben, die Verbindung ist für unsere Augen weiß.

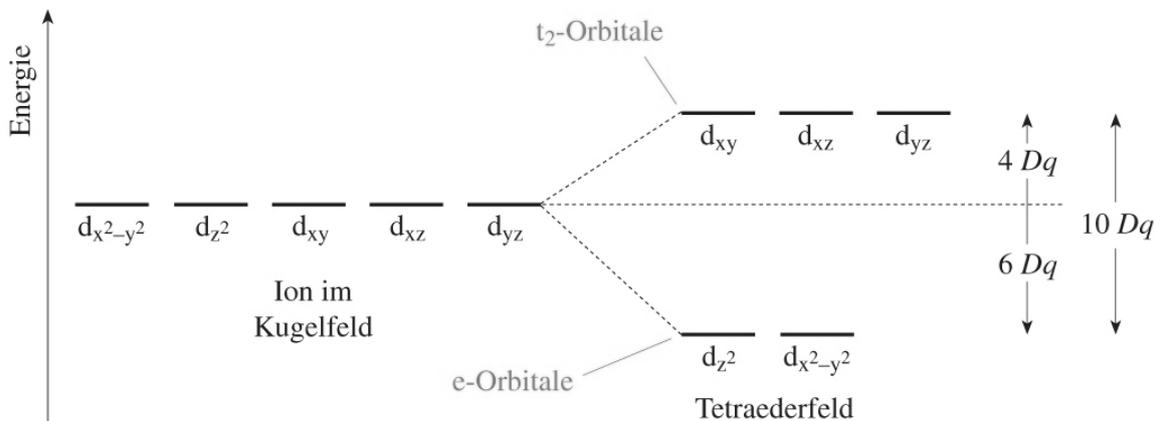


Abb. 23.10. Kristallfeldaufspaltung bei einem tetraedrischen Komplex.

Bei quadratisch-planaren Komplexen gibt es ein Orbital, das direkt auf die Liganden in der xy -Ebene zeigt, nämlich $d_{x^2-y^2}$. Dessen Energie wird also erhöht, die anderen Energien liegen weit darunter (Abb. 23.11). Somit tendiert die d^8 -Konfiguration am häufigsten zu quadratischen Komplexen, z. B. bei Au(III) ; das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bleibt unbesetzt, die Komplexe sind diamagnetisch.

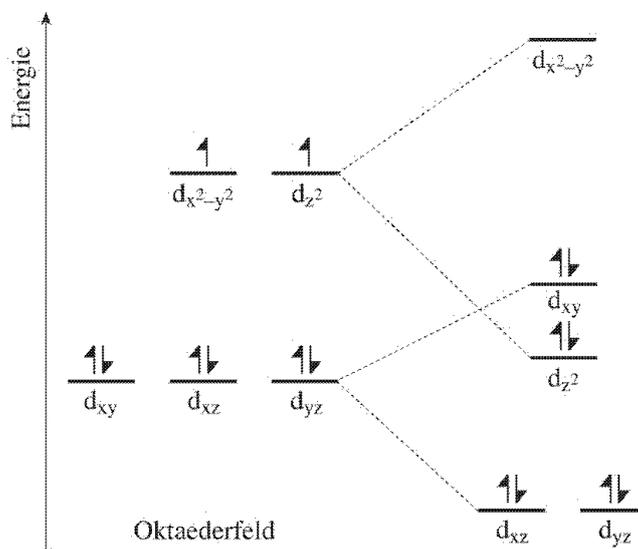


Abb. 23.11. Auswirkung der Entfernung der Liganden in z -Richtung auf die oktaedrische Kristallfeldaufspaltung; Kristallfeldaufspaltung bei einem quadratisch-planaren Komplex.

23.3.4 Spektren und Auswahlregeln

Hier eine sehr oberflächliche Behandlung dieses Themas: Die Spektren der Übergangsmetallkomplexe²²⁹ unterliegen sogenannten Auswahlregeln, die man mit Hilfe der Gruppentheorie entwickelt. Die zwei wichtigsten Regeln für Metallkomplexe sind: (i) Elektronenübergänge sind verboten, wenn der Komplex ein Inversionszentrum hat. Oktaeder haben ein Inversionszentrum, Tetraeder nicht. Somit sollten oktaedrische Komplexe farblos sein! Die Regel wird umgangen, indem asymmetrische Schwingungen der Komplexe die Symmetrie erniedrigen; oktaedrische Komplexe sind aber schwächer gefärbt als tetraedrische. (ii) Elektronenübergänge, bei denen sich der Gesamt-Elektronenspin ändert, sind verboten. Bei z. B. d^5 high-spin ist es unmöglich, ein Elektron anzuregen, während das System den gleichen Spin beibehält (warum?). Solche Komplexe sollten also auch schwach gefärbt sein. Oktaedrisches Mn^{2+} bildet Komplexe, die extrem schwach rosa sind. Oktaedrisches Fe^{3+} (oft deutlich braun gefärbt) umgeht die Regel auf andere Weise (nächster Absatz).

Viele Komplexe, die eine sehr intensive Farbe aufweisen (z. B. Permanganat, Chromat), haben gar keine d -Elektronen! Bei diesen Komplexen erfolgen die Elektronenübergänge vom Liganden zum Metall (*Charge Transfer*), gefördert durch dessen hohe formale Ladung. Der Effekt ist aber nicht auf d^0 beschränkt (Rostfarbe! – s. o.).

23.4 π -Akzeptor-Liganden

Die Entdeckung der Metall-Carbonyl-Komplexe (in der einfachsten Form ungeladenes $M(CO)_n$, z. B. $Ni(CO)_4$) war eine Überraschung. Was hält diese Komplexe zusammen? Die $M-C$ -Bindung ist offensichtlich stark, obwohl CO eine schwache Lewis-Base ist.²³⁰ Einfache elektrostatische Modelle versagen, denn das Metall ist ungeladen. Wir stellen uns die Bindungsverhältnisse in Carbonylkomplexen wie folgt vor (Abb. 23.12). Die primäre Wechselwirkung ist die Übertragung des nicht-bindenden freien Elektronenpaars am C-Atom des Kohlenmonoxids in ein leeres d -Orbital des Metalls (die σ -Bindung) – also die klassische Knüpfung einer koordinativen Bindung. Bei vielen CO-Liganden erreicht das Metallatom dabei eine hohe negative Ladung, die es loswerden muss. Das erfolgt durch die Übertragung von Elektronen aus einem vollen d -Orbital am Metall in das leere antibindende Orbital des CO, das genau die richtige Symmetrie dazu hat (die Vorzeichen der Orbitallappen passen). Dieser zweite Effekt heißt π -Rückbindung; Liganden, die dazu fähig sind, heißen π -

²²⁹ wie auch alle anderen Spektren!

²³⁰ Es bildet z. B. kein Addukt $OC-BF_3$.

Akzeptoren. Die Kombination aus σ - (Hin-)Bindung und π - (Rück-)Bindung ist ein *Synergieeffekt* (Abb. 23.13).

Das Modell ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die C—O-Schwingung bei Carbonylkomplexen wesentlich kleinere Wellenzahlen aufweist als in CO selbst (2143 cm^{-1}), entsprechend einer Besetzung der für das CO antibindenden Orbitale.²³¹

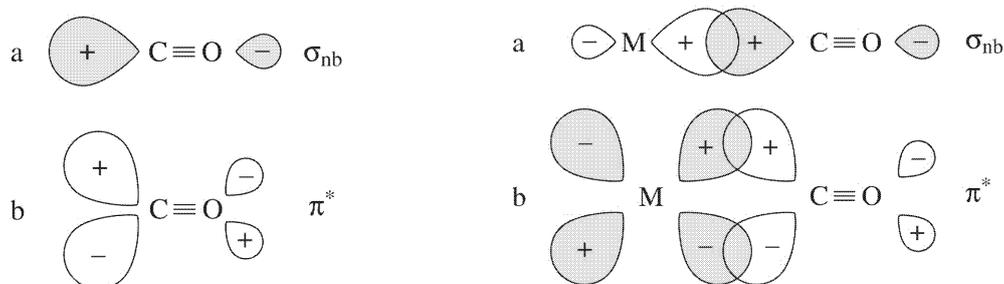


Abb. 23.12. Links: beteiligte Orbitale am CO (nichtbindendes Elektronenpaar bzw. leeres π^*). Rechts: Orbitalüberlappungen mit dem Metallatom.

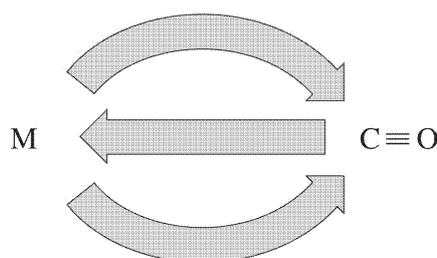


Abb. 23.13. Synergieeffekt bei Carbonylkomplexen.

Weitere π -Akzeptor-Liganden sind z. B. NO^+ , CN^- (isoelektronisch zu CO), Phosphine (die Akzeptor-Orbitale sind die leeren $3d$ -Orbitale). Eine vollständige MO-Behandlung (Abb. 23.14) zeigt,²³² dass diese π -Wechselwirkungen die Aufspaltung Δ erhöhen, konsistent mit den spektroskopischen Beobachtungen. Eine hohe Aufspaltung Δ führt im Allgemeinen dazu, dass nur die untersten neun Orbitale des kompletten MO-Diagramms (Abb. 23.9) besetzt sind. Bei Carbonylen und anderen organometallischen Komplexen (Abschn. 23.4) beobachtet man also oft, dass gerade 18 Valenzelektronen vorhanden sind (die *18-Elektronen-Regel*). Liganden wie Halogenide setzen hingegen, ebenfalls durch π -Wechselwirkungen, die Aufspaltung herab (Abb. 23.15); vgl. spektrochemische Reihe.

²³¹ Wegen angeregter Schwingungen absorbieren Moleküle Licht im IR-Bereich; schwächere Bindungen schwingen bei niedrigerer Energie und Wellenzahl.

²³² s. Vorlesung AC-2

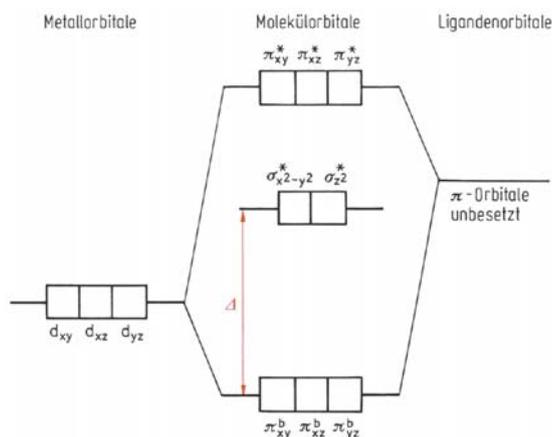


Abb. 23.14. MO-Beschreibung der π -Rückbindung in z. B. Carbonylkomplexen.

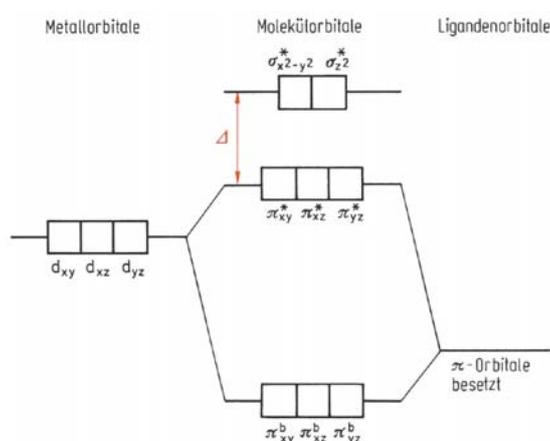


Abb. 23.15. MO-Beschreibung der π -Bindung von den Liganden zum Metall in z. B. Halogenidkomplexen.

23.5 Organometallverbindungen

Organometallverbindungen werden definiert als Verbindungen, die eine direkte Bindung von einem Metall zu Kohlenstoff aufweisen.²³³ Inzwischen ist die Organometallchemie eine sehr wichtige Branche der Chemie. Hier präsentieren wir lediglich zwei Beispiele.

(i) *Ethylen- (Ethen-)Komplexe*. Vor etwa 180 Jahren wurde *Zeises Salz* durch die Reaktion von Ethylen mit Kaliumtetrachloroplatinat(II) dargestellt:



125 Jahre lang war es ein Rätsel, wie die Bindungsverhältnisse dieser Verbindung sind. Inzwischen weiß man, dass das Ethylen seitwärts an das Platin-Atom gebunden ist. Die Bindung (Abb. 23.16) erfolgt analog zu der der Carbonyle. Die σ -Hinbindung kommt zwischen den π -Elektronen des Ethylens und einem leeren Orbital des Metalls zustande; die π -Rückbindung von einem vollen Orbital am Metall zum leeren π^* -Orbital des Ethylens.

²³³ Somit sind Metallcarbonyle formal auch Organometallverbindungen.

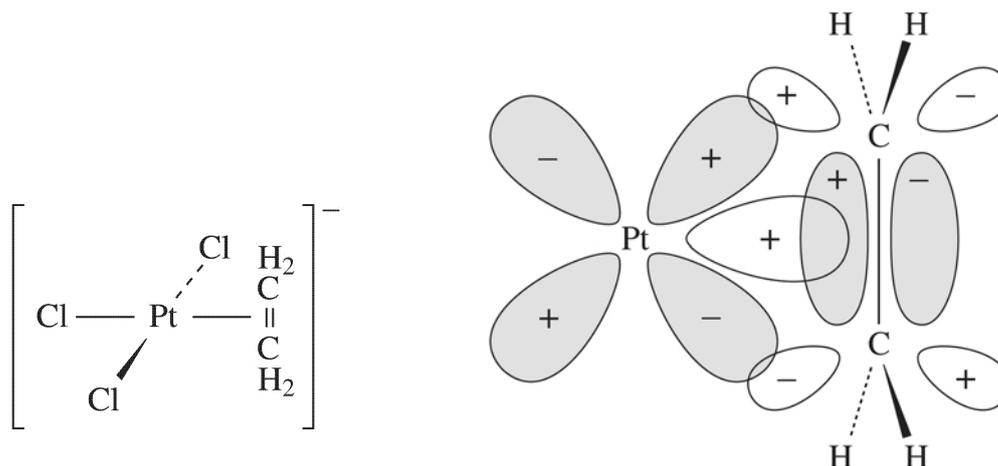
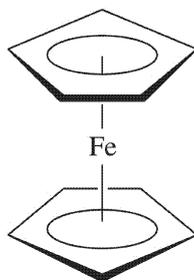


Abb. 23.16. Bindungsverhältnisse beim Zeises Salz.

Da das Ethylen (formal) über zwei Kohlenstoffe an das Metallatom gebunden ist, nennt man das Ethylen hier nach der *hapto-Nomenklatur* einen dihapto- (η^2)-Ligand.

(ii) *Sandwich-Komplexe*. 1952 wurde eine Verbindung zwischen Eisen und dem Cyclopentadienyl-Ion $C_5H_5^-$, kurz Cp, dargestellt; die Reaktion erfolgt z. B. mit NaCp und $FeCl_2$. Die orangefarbenen Kristalle des *Ferrocens* $Fe(C_5H_5)_2$ waren bemerkenswert stabil (Schmp. 174 °C, stabil bis 500 °C). Die Struktur besteht aus parallelen Cp-Ringen, zwischen denen das Eisenatom sich befindet. Aus offensichtlichen Gründen nennt man solche Verbindungen, von denen inzwischen sehr viele bekannt sind, *Sandwich-Verbindungen*.

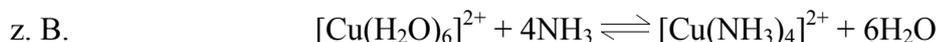
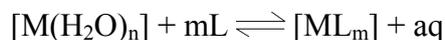
Abb. 23.17. Ferrocen: die *falsche* Struktur! (s. Text).

Es gibt zwei denkbare Anordnungen der Ringe, ekliptisch (übereinander) oder gestaffelt (auf Lücke). Die Strukturbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse war zunächst wegen Unordnungsprobleme (alternative Molekülpositionen) nicht eindeutig. Jetzt wissen wir, dass Ferrocen selbst ekliptisch ist (das Formelbild in Abb. 23.17 ist also **falsch!!**), obwohl analoge Ringsysteme (und substituierte Ferrocene) oft gestaffelt sind. Die Bindungsverhältnisse (kurz gefasst) sind wie erwartet: Hinbindung von den π -Systemen der Cp-Ringe zum Metall (18e-System!), Rückbindung vom Metall in leere π^* -Orbitale der Cp-Ringe.

23.6 Stabilitätskonstanten

23.6.1 Grundlagen

Die allgemeine Gleichung für die Bildung eines Metallkomplexes in wässriger Lösungen (Ladungen weggelassen) lautet:



Dabei heißt die Gleichgewichtskonstante (im Spezialfall eines Metallkomplexes) die *Stabilitätskonstante*:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(H_2O)_6^{2+}] [NH_3]^4} = 1.3 \times 10^{13} \text{ (mol/L)}^{-4}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ : K = 1.3 \times 10^7 \text{ (mol/L)}^{-2}$$

$$[Ag(CN)_2]^- : K = 10^{21} \text{ (mol/L)}^{-2}$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} : K = 1.6 \times 10^{35} \text{ (mol/L)}^{-6}$$

Direkte Vergleiche lassen sich nur bei gleicher Stöchiometrie (und gleichen Einheiten) zu. Die Ligandenkonkurrenz zwischen Ammoniak und Cyanid am Silber(I), mit gleicher Ligandenzahl, müsste zugunsten des Cyanids ausgehen. **Expt.:** Konkurrierende Gleichgewichte bei Reaktionen von Ag^+ mit (sukzessiv) Chlorid, Ammoniak, Iodid, Cyanid, Sulfid.

23.6.2 Harte/Weiche Metalle und Liganden (nach Pearson)

Diese Begriffe ergeben sich aus der Überlegung: Welche Kombinationen aus Metallen und Liganden führen zu besonders stabilen Komplexen?

Harte Lewis-Säuren (Metallatome/-ionen) zeichnen sich aus durch: hohe Ladung bzw. Ladungsdichte, geringe Polarisierbarkeit, niedrige Ionenradien; Beispiele: H^+ (kein Metall!), Li^+ , Na^+ , Be^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , U^{4+}

Weiche Metalle haben: niedrige Ladung, hohe Polarisierbarkeit, große Ionenradien; Beispiele: $M(0)$, Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Au^{3+}

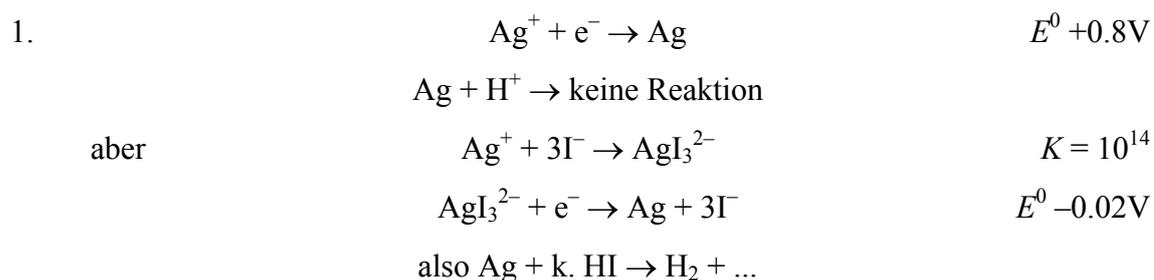
Harte Lewis-Basen (Liganden) zeichnen sich aus durch: elektronegative Donoratome, geringe Polarisierbarkeit; Beispiele: F^- , O^{2-} , OH^- , NH_3 , SO_4^{2-}

Weiche Lewis-Basen (Liganden) haben: weniger elektronegative Donoratome, hohe Polarisierbarkeit; Beispiele: I^- , CN^- , PR_3 , CO , SR_2

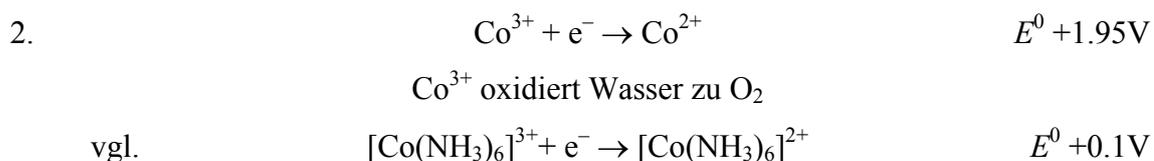
Besonders stabile Komplexe (mit hohen Stabilitätskonstanten) kommen zustande, wenn die Metalle und Liganden nach der Hart/Weich-Klassifizierung zusammenpassen, z. B. $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (hart-hart, eher ionische Bindung), $\text{M}(\text{CO})_n$, $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ (weich-weich, eher kovalente Bindung).

23.7 Komplexbildung und die Stabilität von Oxidationsstufen

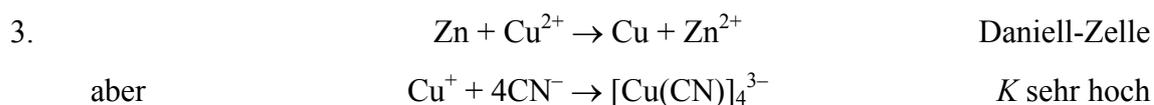
Besonders hohe Stabilitätskonstanten können die üblichen Stabilitätskonzepte bestimmter Oxidationsstufen völlig ändern; Ähnliches gilt auch bei extrem kleinen Löslichkeitsprodukten. Hier einige Beispiele (alle in wässriger Lösung):



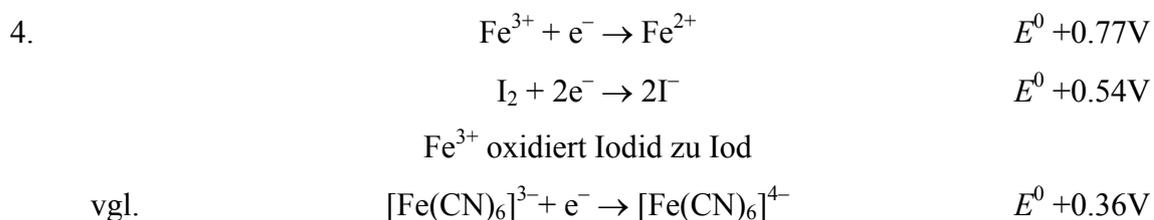
Silber löst sich also in k. HI unter Wasserstoffentwicklung.



In Wasser also ist $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ wegen besserer Komplexierung des höher geladenen Ions (?) stabil, obwohl es oft schwer ist, solche z. T. massiven Potentialänderungen zu erklären!

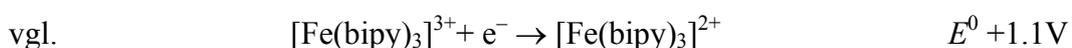


[auch von Cu^{2+} ausgehend (warum?)], also kehrt das Potential bei Cyanidzugabe um.

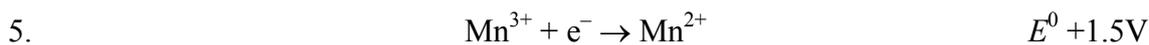


nach Cyanidkomplexierung nicht mehr

aber nach Ansäuern ist das Produkt $[\text{HFe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Iodid wird wieder oxidiert



Warum wird das Fe-Potential bei Komplexierung mit bipy größer, mit Cyanid jedoch kleiner?!



$\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ schwer zu bekommen, oxidiert Wasser



Frisch gefälltes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (etwa weiß) wird an der Luft von oben her braun.



Wie ist das Molverhältnis $\text{Ti}:\text{MnO}_4^{-}$ bei der Oxidation von $\text{Ti}(\text{I})$ zu $\text{Ti}(\text{III})$ mit Permanganat? Bei hoher Fluorid-Konzentration ist das Verhältnis 2:1. Warum?

23.8 Großtechnische Gewinnung einiger Metalle

23.8.1 Titan

Titan ist das neunthäufigste Element (0.63% der Erdkruste). Es ist leicht (halb so schwer wie Stahl) jedoch mechanisch robust und korrosionsresistent. Ein Erz des Titans ist das Dioxid *Rutil*, TiO_2 (Abschn. 4.6.2). Dieses kann nicht mit Kohlenstoff reduziert werden, denn Titan bildet ein Carbid TiC (mit NaCl -Struktur).²³⁴ Deswegen wird das *Kroll-Verfahren* verwendet; das Dioxid wird doch mit Kohlenstoff umgesetzt, jedoch in Chlor-Atmosphäre bei 900 °C, wobei sich Titan-tetrachlorid TiCl_4 bildet.²³⁵



Nachher wird das Tetrachlorid bei 1000 °C mit Magnesium unter Argon reduziert. Nach Entfernung des Magnesiums mit einer Säure kann der Titan-Schwamm unter Argon zu Barren geschmolzen werden. Alternativ kann das Metall zum Tetraiodid umgesetzt werden, das anschließend in der Gasphase an einem heißen Ti-Draht zersetzt wird.

23.8.2 Chrom

Chrom kommt hauptsächlich als *Chromit* FeCr_2O_4 vor. Dieses kann mit Kohlenstoff im Lichtbogenreaktor reduziert werden, was zu einer Eisen-Chrom-Legierung führt; angesichts der Hauptanwendung in der Edelstahlherstellung ist das kein Problem. Braucht man reines Chrom, so wird Chromit in einer Alkali-Schmelze (Kalk/Soda) bei 1100 °C mit Sauerstoff zu

²³⁴ Eine analoge Reaktivität wird auch gegenüber Stickstoff und Wasserstoff beobachtet; Titan brennt in Stickstoffatmosphäre unter Bildung eines Nitrids TiN und bildet auch ein Hydrid TiH_2 (letzteres mit CaF_2 -Struktur; all diese Verbindungen sind hochschmelzend, hitzeresistent und chemisch extrem inert, und haben einen metallischen Glanz). Das ist für "frühe" Übergangsmetalle wie die Gruppe 4 nicht ungewöhnlich.

²³⁵ Mit dem anderen Erz Ilmenit FeTiO_3 wird das gleiche Verfahren verwendet; die Metallchloride werden durch Destillation getrennt.

Natriumchromat Na_2CrO_4 oxidiert; Eisenverbindungen sind unlöslich und können abgetrennt werden.²³⁶ Dieses wird mit Kohle zum Oxid Cr_2O_3 reduziert, was schließlich mit Aluminium zu elementarem Chrom reduziert wird (vgl. Thermit-Verfahren, Abschn. 16.3).

23.8.3 Eisen

Eisen ist das wirtschaftlich wichtigste Metall; die Roheisenproduktion (jährlich 800 Mio t) ist 10mal so groß wie die von allen anderen Metallen zusammen. Die Haupterze sind Roteisenstein Fe_2O_3 , Brauneisenstein $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und das mischvalente Oxid Magnetit Fe_3O_4 . Das Prinzip ist die kontinuierliche Reduktion der Oxide mit Koks im *Hochofen* (Abb. 23.18).

Die Beschickung erfolgt von oben in Form von alternierenden Schichten aus Eisenerz, Kalkstein und Koks. Von unten wird bei 1000 °C der "Wind" eingeblasen, mit Sauerstoff angereicherte Luft. Die Reaktionsfolge von unten nach oben:

(i) Ganz unten erfolgt die Verbrennung des Kokes; es wird eine Temperatur von 2300 °C erreicht:

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \quad \Delta H -394 \text{ kJ}$$

Anschließend stellt sich das *Boudouard*-Gleichgewicht ein, und das CO gelangt nach oben:

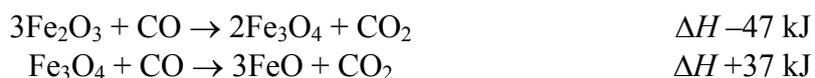


(ii) In der Reduktionszone erfolgt zunächst die direkte Reduktion:



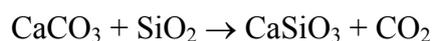
neben dem Boudouard-Gleichgewicht.

(iii) Noch weiter nach oben wird es für diese Reaktionen zu kühl, es erfolgt die indirekte Reduktion der Eisenerze zu FeO:



(iv) Oben entweicht das Gichtgas (55% N_2 , 30% CO, 15% CO_2) und wird zum Heizen benutzt.

(v) Die Hauptverunreinigung ist normalerweise SiO_2 ; dieses reagiert mit dem Kalk zum Calciumsilicat (Schlacke):



Unten werden flüssiges Eisen sowie flüssige Schlacke (die darauf schwimmt) abgelassen. Die Hauptverunreinigungen sind 4% C (der das Eisen spröde macht), 2% P (aus Phosphat), etwas Si und Mn. Diese senken den Schmp. von 1539 auf 1150 °C erheblich ab.

²³⁶ vgl. "alkalischer Sturz", die Eisen/Chrom-Trennung mit alkalischer H_2O_2 -Lösung bei der qualitativen Analyse.

Stahl ist kohlenstoffarmes Eisen, hergestellt z. B. durch das Windfrischverfahren im Konverter (Abb. 23.19). Dieser wird mit 400 t Roheisen bei 1300 °C beschickt. Durch die Lanze wird Sauerstoff durch die Schmelze geblasen, wobei der Kohlenstoff weitgehend wegoxidiert wird. Eine Schlacke aus SiO_2 , MnO , etwas Eisen und Calciumphosphat (aus Kalkzusatz, falls das Eisen viel Phosphor enthält) bildet sich. Nach etwas Abkühlung wird der Stahl herausgekippt. Er enthält noch ca. 0.1–2% Kohlenstoff als Zementit Fe_3C . (Nach DIN darf Stahl nicht mehr als 2.06% Kohlenstoff enthalten).

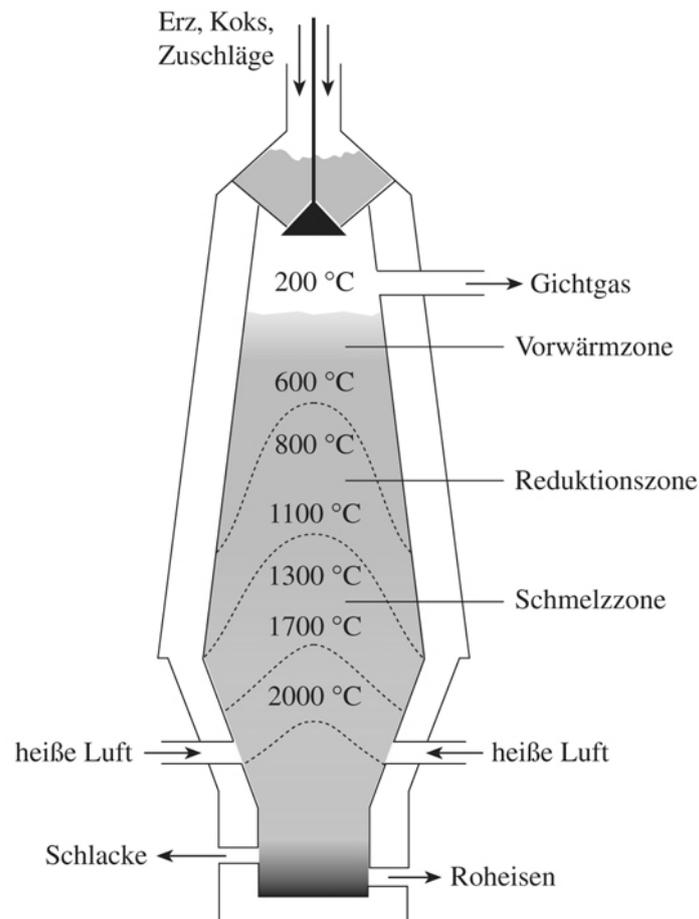


Abb. 23.18. Hochofen zur Eisenproduktion.

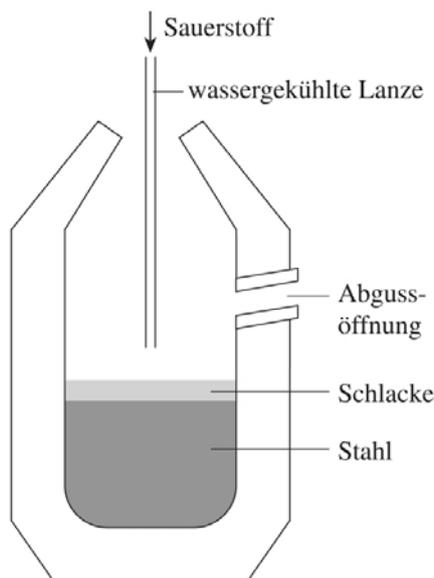


Abb. 23.19. Konverter zur Stahlgewinnung.

23.8.4 Kupfer²³⁷

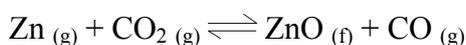
Kupfer ist wegen seiner Anwendung als Stromkabel wichtig. Es kommt (Häufigkeit 68 ppm) als Kupferkies CuFeS_2 , Kupferglanz Cu_2S , Kuprit Cu_2O und Malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ vor. Die meisten Erze haben aber einen niedrigen Cu-Gehalt neben viel taubem Stein. Vom Kupferkies ausgehend wird das Erz durch Flotation (Benetzung der Erzpartikel durch Schaum) angereichert und anschließend mit SiO_2 bei 1400 °C verschlackt. Das Kupfer liegt dann als Cu_2S sowie Cu_2O vor. Diese reagieren miteinander (exakte Kontrolle der Bedingungen ist wichtig, bei zu viel Sulfid wird mit O_2 nachgeholfen) zu Rohkupfer (95%):



Das Rohkupfer wird elektrolytisch gereinigt. Die Anode ist das Rohkupfer, die Kathode ist reines Kupfer, die Elektrolytlösung ist Kupfersulfat/Schwefelsäure. Aus dem unlöslichen *Anodenschlamm* können viele teure Elemente gewonnen werden: Ag, Au, Se, Te, Pt ...

23.8.5 Zink

Zink wird für Korrosionsschutz an Eisen/Stahl und als Legierungsbildner (Messing) verwendet. Die jährliche Weltproduktion beträgt ca. 7 Mio t. Das häufigste Zinkerz ist Zinkblende (ZnS). Dieses wird zum Oxid geröstet. Bei der anschließenden Reduktion mit Kohlenstoff (1200 °C) wird gasförmiges Zink (Sdp. 907 °C) gebildet, was zu Zinkstaub kondensiert werden muss. Die erneute Bildung des Zinkoxids ist dabei ein Problem:



²³⁷ Für eine genauere Beschreibung s. *Nachr. Chem.* **61**, 1212 (2013).

Um das Zink möglichst schnell zu entfernen, werden die Dämpfe mit flüssigem Blei berieselt; das Zink löst sich im Blei, ist aber bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr löslich, so dass sich die flüssigen Metalle getrennt abscheiden. Erneute Destillation (Luftausschluss!) ergibt das Feinzink.

Als Alternativmethode, um das Rösten des Sulfids zu vermeiden, wird Zinksulfid mit Schwefelsäure unter Druckluft umgesetzt, wobei sich Schwefel (statt SO_2) und Zinksulfat bilden; anschließend wird das Zink elektrolytisch gewonnen. Wegen einer Überspannung an Zinkoberflächen wird Zink (von hoher Reinheit) statt Wasserstoff abgeschieden.

24. Organisatorisches

24.1 Wie studiert man effektiv?

Trotz des ausführlichen Skripts ist es sehr ratsam, die Vorlesung zu besuchen. Die Anwesenheit alleine sorgt aber nicht dafür, dass man etwas vom Thema mitbekommt; man sollte eigene Notizen machen. Das verhindert auch, dass nach etwa 30 Minuten die Augen zufallen. Lassen Sie sich nicht durch den Gebrauch von Handys und verwandten elektronischen Geräten ablenken! Mindestens ein Mal die Woche sollten dann Notizen und Skript miteinander verglichen werden. Gibt es große Verständnislücken und/oder Inkonsistenzen? Falls ja, bitte in den empfohlenen Büchern das entsprechende Material lesen. Wenn der Stoff immer noch nicht zu verstehen ist, bei den Seminaren/Tutorien oder direkt beim Hochschullehrer fragen. "Wer nicht fragt, bleibt dumm".

24.2 Die Klausur ²³⁸ (alle Angaben ohne Gewähr!)

Fast alle Klausuren der letzten Jahre *einschließlich vieler Musterlösungen* (ohne Gewähr!) sind im Internet zu finden (<http://www.tu-braunschweig.de/iaac/akjones/uebungen>). Die Tutoren haben eine weitere Auswahl an älteren Klausurfragen. Es lohnt sich, möglichst viele Klausuraufgaben im Laufe des Semesters (und nicht nur am Tag vor der Klausur) zu üben.

Zu den Klausuren gehören gewisse Vorschriften. Wenn diese nicht eingehalten werden, so droht Punkteverlust oder gar Ausschluss von der Klausur. Hier einige der wichtigsten Modalitäten/Regeln: Die Erstklausur findet etwa zwei Wochen nach Semesterende statt. Der Termin wird etwa Anfang Januar in der Vorlesung und im Internet (<http://www.tu-braunschweig.de/iaac/lehre/klausuren>) bekanntgegeben. Die Anmeldung erfolgt elektronisch.²³⁹ *Es ist ratsam und gehört zu einem effektiven Studium, gleich an dieser Erstklausur teilzunehmen* (Ausnahmen: bestimmte Nebenfächer mit kollidierenden Terminen). Sollten Sie durchfallen, so gibt es einen weiteren Termin etwa einen Monat nach der ersten Klausur.

²³⁸ **Alle Angaben ohne Gewähr!** Das Klausursystem befindet sich immer wieder im Umbruch, z. B. wegen elektronischer Anmeldung. Sie werden über etwaige Änderungen rechtzeitig informiert.

²³⁹ Es gilt im Allgemeinen: *wer sich nicht rechtzeitig anmeldet, darf mitschreiben, muss aber einen Nachmeldebogen ausfüllen und dabei die Gründe für die fehlende Anmeldung nennen.* Bei Nichterscheinen ohne gute Gründe (z. B. Krankheit) kann die Klausur als "nicht bestanden" betrachtet werden. Im Krankheitsfall ist ein Attest vorzulegen.

Wahl der Aufgaben: Die Klausur besteht aus 18 Aufgaben, von denen maximal 10 auszuwählen sind. Für jede Frage gibt es maximal 10 Punkte; die Klausur gilt als bestanden, wenn 50 Punkte erreicht sind. Nach der zehnten Antwort wird nichts mehr berücksichtigt (es werden dann die letzten Antworten gestrichen, die Sie geschrieben haben; sollte die Reihenfolge nicht deutlich sein, so werden die am höchsten nummerierten Aufgaben gestrichen). Aufgaben 15-18 basieren auf dem fortgeschrittenen Stoff der VL und werden somit für Nebenfächler nicht empfohlen, aber auch nicht verboten; Hauptfachchemiker (einschl. Lemis) müssen mindestens 2 Fragen aus diesem Block beantworten.²⁴⁰

Form der Antworten: Wo immer möglich müssen ausgeglichene Reaktionsgleichungen sowie Beispiele angegeben werden. Zur Beschreibung z. B. einer Nachweisreaktion gehören Reaktionsbedingungen, Beobachtungen, Reaktionsgleichung, Namen der Produkte. Für irrelevantes Material gibt es keine Punkte. Bei numerischen Aufgaben gilt: (i) Die numerische Antwort ist wichtig und sollte bei einer exakten Wissenschaft richtig sein. Punktverluste bei numerisch falschen Antworten können auch bei korrekter Methode signifikant sein. (ii) Es muss neben den Zahlen/Gleichungen *eine Erklärung in Worten* angegeben werden, damit der Rechenweg nachvollziehbar wird; ansonsten können wichtige Teilpunkte verlorengehen.

Strategie: Zunächst die ganze Klausur durchlesen. Da die Reihenfolge der Antworten nicht vorgegeben ist, sollten Sie mit den für Sie einfacheren Aufgaben anfangen; das vermittelt Ruhe und Zuversicht! Sie haben für jede Aufgabe durchschnittlich 18 Minuten; wesentlich längere Zeit sollten Sie bei keiner Antwort investieren.

Hilfsmittel: In der Regel wird eine *Periodentabelle* (einschließlich Atommassen) ausgehändigt. *Taschenrechner* in Normalgröße sind erlaubt, sollten aber prinzipiell nicht-programmierbar sein. Da die meisten Taschenrechner doch programmierbar sind, sollten alle Programmier- bzw. Grafikfunktionen ausgeschaltet bleiben. Bei vergessenen bzw. nicht-funktionierenden Taschenrechnern kann das Aufsichtspersonal nicht helfen. Ausländische Studenten dürfen ein (nicht-technisches!) *Wörterbuch* verwenden.

Klausurergebnisse (Matrikelnummer, Punktzahl, Note) werden in der Regel innerhalb 2 Arbeitstage per Aushang veröffentlicht; wer damit nicht einverstanden ist, erfährt sein Ergebnis bei der Klausurdiskussion.

²⁴⁰ Bei Fachwechsel gilt das Fach zur Zeit des Klausurtermins.

Die *Klausurdiskussion* einschl. Klausureinsicht findet wenige Tage nach der Klausur statt. Der Termin wird zusammen mit den Ergebnissen mitgeteilt. Wer diesen Termin verpasst, hat (außer im Krankheitsfall) kein weiteres Recht auf Klausureinsicht. Soll ein Kommilitone die Klausur kontrollieren, so muss er eine schriftliche Vollmacht vorlegen. Bei der Klausurdiskussion ist das Abfotografieren von Klausuren verboten; man darf aber schriftliche Notizen machen.