

Latscha · Klein · Mutz

Allgemeine Chemie

Chemie-Basiswissen I

10., vollständig überarbeitete Auflage



Springer-Lehrbuch

Für weitere Bände:

<http://www.springer.com/series/1183>

Chemie-Basiswissen

- Kompakt, übersichtlich, lernfreundlich für ein erfolgreiches Studium
- Geeignet für Bachelor- und Masterstudiengänge

Allgemeine Chemie

Chemie-Basiswissen I

Latscha, Hans Peter, Klein, Helmut Alfons, Mutz, Martin

10., vollst. überarb. Aufl., 2011, 306 S., 139 Abb., Geb.

ISBN: 978-3-642-17522-0

Organische Chemie

Chemie-Basiswissen II

Latscha, Hans Peter, Kazmaier, Uli, Klein, Helmut Alfons

6., vollst. überarb. Aufl., 2008, XXVI, 620 S., 91 Abb., Geb.

ISBN: 978-3-540-77106-7

Analytische Chemie

Chemie-Basiswissen III

Latscha, Hans Peter, Linti, Gerald W., Klein, Helmut Alfons

4., vollst. überarb. Aufl., 2004, XV, 513 S., 177 Abb., 100 in Farbe, Geb.

ISBN: 978-3-540-40291-6

Chemie der Elemente

Chemie-Basiswissen IV

Latscha, Hans Peter, Mutz, Martin

1. Aufl., 2011, XIII, 284 S., 83 Abb., Geb.

ISBN: 978-3-642-16914-4

Hans Peter Latscha · Helmut Alfons Klein ·
Martin Mutz

Allgemeine Chemie

Chemie-Basiswissen I

10., vollständig überarbeitete Auflage

 Springer

Prof. Dr. Hans Peter Latscha
Ladenburger Str. 80
69120 Heidelberg
Deutschland

Dr. Martin Mutz
Braustr. 44
68309 Mannheim
Deutschland
Mutz.Martin@t-online.de

Dr. Helmut Alfons Klein
Bundesministerium für
Arbeit und Sozialordnung
U.-Abt. Arbeitsschutz/-medizin
Rochusstr. 1
53123 Bonn
Deutschland
bbjkb@t-online.de

ISSN 0937-7433
ISBN 978-3-642-17522-0 e-ISBN 978-3-642-17523-7
DOI 10.1007/978-3-642-17523-7
Springer Heidelberg Dordrecht London New York

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1978, 1984, 1988, 1990, 1992, 1994, 1996, 2002, 2007, 2011
Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandentwurf: WMXDesign GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Vorwort zur zehnten Auflage

Basiswissen I – Allgemeine Chemie

Aufgrund der Einführung eines einheitlichen europäischen Hochschulwesens bis zum Jahr 2010 („Bologna-Prozess“) kam es zur Umstrukturierung der Lehrpläne weg vom Vordiplom/Diplomstudiengang hin zum Bachelor (B.Sc.)/Masterstudiengang (M.Sc.). Es macht deshalb Sinn, unser erfolgreiches Konzept des Basiswissens zu erweitern und den Stoff neu aufzuteilen. Das bisherige „Basiswissen I – Anorganische Chemie“ wird zum „Basiswissen I – Allgemeine Chemie“ und „Basiswissen IV – Chemie der Elemente“.

Die einzelnen „Basiswissen“-Bände können unabhängig voneinander benutzt werden. Dies gilt auch für die einzelnen Kapitel des vorliegenden Buches.

Dieser Band befasst sich mit den Grundlagen der Chemie: der **Allgemeinen Chemie**. Wir sind davon überzeugt, dass vertiefte Kenntnisse in der Allgemeinen Chemie eine gute Grundlage für das Verständnis der Chemie insgesamt bilden.

Wesentliche Sätze und Definitionen sowie wichtige Formeln wurden durch Verwendung einer **Akzentfarbe** hervorgerufen. Der Text wurde dadurch didaktisch verbessert.

„Basiswissen I – Allgemeine Chemie“ soll vor allem eine Hilfe bei der Erarbeitung chemischer Grundkenntnisse sein für:

Chemiestudenten im Bachelorstudiengang zur Erarbeitung der Grundlagen,
Chemiestudenten im Masterstudiengang zur Auffrischung der Grundkenntnisse,
Studenten der Ingenieurwissenschaften,
Lehramtskandidaten,
Geowissenschaftler und
Physiker mit Zusatzqualifikation Chemie.

Der Inhalt wurde gegenüber „Basiswissen I – Anorganische Chemie“ überarbeitet und korrigiert. Es wurden Ergänzungen und Verbesserungen im Detail vorgenommen.

Heidelberg, im Januar 2011

H. P. LATSCHA
H. A. KLEIN
M. MUTZ

Inhaltsverzeichnis

1 Chemische Elemente und chemische Grundgesetze	1
1.1 Verbreitung der Elemente	2
1.2 Chemische Grundgesetze	2
2 Aufbau der Atome	7
2.1 Atomkern	7
2.1.1 Kernregeln	9
2.1.2 Atommasse	9
2.1.3 Massendefekt	10
2.1.4 Isotopieeffekte	11
2.1.5 Trennung von Isotopen	12
2.1.6 Radioaktive Strahlung (Zerfall instabiler Isotope)	12
2.1.7 Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit	12
2.1.8 Beispiele für natürliche und künstliche Isotope	13
2.1.9 Radioaktive Aktivität	14
2.1.10 Radioaktive Zerfallsreihen	18
2.1.11 Radioaktives Gleichgewicht	18
2.1.12 Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen	18
2.1.13 Aktivierungsanalyse	19
2.2 Elektronenhülle	19
2.3 Atommodell von <i>Niels Bohr</i> (1913)	21
2.3.1 <i>Bohrsches</i> Modell vom Wasserstoffatom	21
2.3.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)	22
2.3.3 Verbesserungen des <i>Bohrschen</i> Modells	24
2.4 Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms	24
2.4.1 Elektronenspin	27
2.4.2 Graphische Darstellung der Atomorbitale	27
2.4.3 Mehrelektronenatome	33
2.5 <i>Pauli</i> -Prinzip, <i>Pauli</i> -Verbot	33
2.6 <i>Hundsche</i> Regel	34

3 Periodensystem der Elemente	37
3.1 Einteilung der Elemente auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration	44
3.1.1 Edelgase	44
3.1.2 Hauptgruppenelemente („repräsentative“ Elemente, s- und p-Block-Elemente)	44
3.1.3 Übergangselemente bzw. Nebengruppenelemente	44
3.2 Valenzelektronenzahl und Oxidationsstufen	45
3.3 Periodizität einiger Eigenschaften	46
3.3.1 Atom- und Ionenradien	46
3.3.2 Elektronenaffinität (EA)	47
3.3.3 Ionisierungspotenzial / Ionisierungsenergie	47
3.3.4 Elektronegativität	49
3.3.5 Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente	50
4 Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie	53
4.1 Reaktionsgleichungen	54
4.2 Konzentrationsmaße	56
4.3 Stöchiometrische Rechnungen	65
4.3.1 Beispiel einer Ausbeuteberechnung	66
4.3.2 Berechnung von empirischen Formeln	66
5 Chemische Bindung, Bindungsarten	69
5.1 Ionische (polare, heteropolare) Bindungen, Ionenbeziehung	69
5.1.2 Gitterenergie	72
5.1.3 Spinell-Struktur	75
5.1.4 Perowskit-Struktur	75
5.1.5 Calcit-Struktur	75
5.1.6 Übergang von der ionischen zur kovalenten Bindung	76
5.1.7 Übergang von der ionischen zur metallischen Bindung	77
5.2 Atombindung (kovalente, homöopolare Bindung, Elektronenpaarbindung)	78
5.2.1 MO-Theorie der kovalenten Bindung	79
5.2.2 VB-Theorie der kovalenten Bindung	83
5.2.3 Mehrfachbindungen, ungesättigte Verbindungen	88
5.2.4 Energie von Hybridorbitalen	91
5.2.5 Bindigkeit	91
5.2.6 Bindungsordnung, Bindungsgrad	92
5.2.7 Oktettregel	92
5.2.8 Doppelbindungsregel	93
5.2.9 Radikale	93
5.2.10 Bindungsenergie und Bindungslänge	94

5.2.11 Mesomerie oder Resonanz	94
5.2.12 Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell.....	95
5.2.13 Geometrie von Polyedern mit sieben bis zwölf Elektronenpaaren.	97
5.3 Metallische Bindung.....	99
5.3.1 Metallgitter	102
5.3.2 Mechanische Eigenschaften der Metalle, Einlagerungsstrukturen.	104
5.3.3 Legierungen.....	105
5.3.4 Unbegrenzte Mischbarkeit.....	105
5.3.5 Überstrukturphasen	107
5.3.6 Eutektische Legierungen	107
5.3.7 Mischungslücke.....	109
5.3.8 Intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen	109
5.3.9 Beispiele für intermetallische Phasen.....	110
5.3.9.1 Metallische Phasen	110
5.3.9.2 Halbmetallische Phasen.....	112
5.3.10 Fe–C-System	112
5.4 Zwischenmolekulare Bindungskräfte, schwache Bindungen	114
5.4.1 Wasserstoffbrückenbindungen	114
5.4.2 <i>Van der Waals</i> sche Bindung (<i>van der Waals</i> -Kräfte, Dispersionskräfte)	116
6 Komplexverbindungen, Bindungen in Komplexen	119
6.1 Chelateffekt	122
6.1.1 Beispiele für Komplexe.....	122
6.2 π -Komplexe.....	124
6.3 Chargetransfer-Komplexe	125
6.4 Carbonyle	125
6.4.1 Herstellung	125
6.4.2 Eigenschaften	125
6.4.3 Reaktionen von Carbonylen	126
6.4.4 Molekülstruktur mehrkerniger Carbonyle	128
6.4.5 Koordinationszahl und räumlicher Bau von Komplexen	129
6.4.6 Isomerieerscheinungen bei Komplexverbindungen	131
6.5 Stereoisomerie	131
6.5.1 cis-trans-Isomerie (geometrische Isomerie)	131
6.5.1.1 Komplexe mit KZ 4.....	131
6.5.1.2 Komplexe mit KZ 6.....	132
6.5.1.3 trans-Effekt.....	132
6.5.2 Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)	133
6.5.2.1 Komplexe mit KZ 4.....	134
6.5.2.2 Komplexe mit KZ 6.....	134
6.6 Strukturisomerie	134

6.6.1 Hydratisomerie	135
6.6.2 Bindungsisomerie, Salzisomerie	135
6.7 Bindung in Komplexen, Koordinative Bindung	136
6.7.1 Edelgas-Regel	136
6.8 VB-Theorie der Komplexbindung	136
6.8.1 Vorzüge und Nachteile der VB-Theorie	138
6.9 Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie	139
6.9.1 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im oktaedrischen Feld	141
6.9.2 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im tetraedrischen Feld	143
6.9.3 Absorptionsspektren	143
6.9.4 <i>Jahn-Teller</i> -Effekt	144
6.9.5 Vorzüge und Nachteile der Kristallfeld-Theorie	144
6.10 MO-Theorie der Bindung in Komplexen	145
6.10.1 Bildung der Molekülorbitale	146
6.10.2 Verteilung der Elektronen des Zentralteilchens	146
6.11 HSAB-Konzept bei Komplexen	146
6.12 σ - und π -Bindung in Komplexen	146
6.13 Komplexbildungsreaktionen	148
6.14 Formelschreibweise von Komplexen	150
6.15 Nomenklatur von Komplexen	150
6.15.1 Beispiele zur Nomenklatur	152
7 Zustandsformen der Materie (Aggregatzustände)	153
7.1 Fester Zustand	153
7.1.1 Kristalline Stoffe	154
7.1.2 Kristallsysteme	154
7.1.3 Raumgruppen; <i>Bravais</i> -Gitter	155
7.1.4 Kristallklassen	156
7.1.5 Eigenschaften von kristallinen Stoffen	156
7.1.6 Schmelz- und Erstarrungspunkt; Schmelzenthalpie	157
7.1.7 Gittertypen	158
7.2 Gasförmiger Zustand	158
7.2.1 Gasgesetze — für „ideale Gase“	159
7.2.1.1 Gesetz von <i>Boyle</i> und <i>Mariotte</i>	159
7.2.1.2 Gesetz von <i>Gay-Lussac</i>	160
7.2.1.3 Allgemeine Gasgleichung	161
7.2.2 Das Verhalten realer Gase	163
7.2.3 Zustandsgleichung realer Gase	164
7.2.4 Kritische Daten eines Gases	165
7.2.5 Diffusion von Gasen	166
7.3 Flüssiger Zustand	167

7.3.1 Dampfdruck einer Flüssigkeit	168
7.3.2 Siedepunkt	169
7.3.3 Gefrierpunkt	169
7.3.4 Durchschnittsgeschwindigkeit von Atomen und Molekülen	169
7.4 Nicht klassische Aggregatzustände	170
7.4.1 Plasma	171

8 Mehrstoffsysteme, Lösungen..... 173

8.1 Definition des Begriffs Phase	173
8.1.1 Zustandsdiagramme	173
8.1.2 <i>Gibbssche</i> Phasenregel	174
8.1.2.1 Beispiele für das <i>Gibbssche</i> Phasengesetz	174
8.2 Mehrstoffsysteme	175
8.3 Lösungen	176
8.3.1 Eigenschaften von Lösemitteln (Lösungsmitteln)	176
8.4 Echte Lösungen	178
8.4.1 Lösungsvorgänge	178
8.4.2 Löslichkeit	180
8.4.3 Chemische Reaktionen bei Lösungsvorgängen	181
8.5 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen nichtflüchtiger Substanzen	181
8.5.1 Dampfdruckerniedrigung über einer Lösung	181
8.5.2 Siedepunktserhöhung	182
8.5.3 Gefrierpunktserniedrigung	182
8.5.4 Diffusion in Lösung	183
8.5.5 Osmose	183
8.5.6 Dialyse	185
8.5.7 Lösungsgleichgewichte	186
8.5.7.1 Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen	186
8.5.7.2 Verteilung zwischen einer Gasphase und der Lösung	186
8.5.7.3 Verteilung zwischen einer festen Phase und der Lösung	187
8.5.8 Elektrolytlösungen	187
8.5.8.1 Elektrolytische Dissoziation	187
8.5.9 <i>Ostwaldsches</i> Verdünnungsgesetz	188
8.5.10 Elektrodenprozesse	189
8.5.11 Beispiele für Elektrolysen	189
8.5.11.1 Elektrolyse einer <i>wässrigen</i> Natriumchlorid-Lösung (Chloralkalielektrolyse)	189
a) „Diaphragma-Verfahren“	190
b) „Amalgam-Verfahren“	190
8.5.11.2 Elektrolyse einer Natriumchlorid-Schmelze (Schmelzelektrolyse)	191
8.6 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen flüchtiger Substanzen	192

8.6.1 Ideale Lösungen	192
8.6.2 Nichtideale Lösungen	194
8.6.3 Mischungslücke	195
8.7 Kolloide Lösungen, kolloiddisperse Systeme	196
8.7.1 Einteilung der Kolloide	197
8.7.2 Isoelektrischer Punkt (I. P.)	198
9 Redoxsysteme	199
9.1 Oxidationszahl	199
9.1.1 Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahl	199
9.2 Reduktion und Oxidation	201
9.3 Normalpotenziale von Redoxpaaren	203
9.3.1 Normalpotenzial und Reaktionsrichtung	208
9.4 Nernstsche Gleichung	209
9.5 Konzentrationskette	213
9.6 Praktische Anwendung von galvanischen Elementen	213
9.6.1 Trockenbatterie (<i>Leclanché</i> -Element, Taschenlampenbatterie)	213
9.6.2 Alkali-Mangan-Zelle	214
9.6.3 Nickel-Cadmium-Batterie	214
9.6.4 Quecksilber-Batterie	214
9.6.5 Brennstoffzellen	214
9.6.5.1 Alkalische Zelle	215
9.6.6 Akkumulatoren	215
9.6.6.1 Bleiakku	215
9.6.6.2 Lithium-Ionenakku	215
9.7 Elektrochemische Korrosion, Lokalelement	216
9.8 Elektrochemische Bestimmung von pH-Werten	217
9.8.1 Glaselektrode	217
9.8.2 Elektroden 2. Art	218
9.9 Spezielle Redoxreaktionen	219
10 Säure-Base-Systeme	221
10.1 <i>Brønsted</i> säuren und -basen; pH-Wert	221
10.2 Säure- und Basestärke	225
10.2.1 Starke Säuren und starke Basen	226
10.2.2 Schwache Säuren und schwache Basen	226
10.3 Mehrwertige Säuren	229
10.3.1 Mehrwertige Basen	231
10.3.2 Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen in Wasser	231
10.4 Neutralisationsreaktionen	232
10.5 Protolysegrad	233

10.6 Titrationskurven	234
10.7 pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen.....	236
10.7.1 Bedeutung der <i>Henderson-Hasselbalch</i> -Gleichung	237
10.7.2 Wichtige Puffersysteme des Blutes	238
10.7.2.1 Bicarbonatpuffer.....	238
10.7.2.2 Phosphatpuffer.....	238
10.7.3 Acetatpuffer.....	239
10.7.4 Messung von pH-Werten.....	240
10.8 Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen	241
10.8.1 Reaktionen in flüssigen Säuren	241
10.8.2 Reaktionen in flüssigem Ammoniak	242
10.9 Elektronentheorie der Säuren und Basen nach <i>Lewis</i>	242
10.10 Supersäuren	243
10.11 Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen	244
11 Energetik chemischer Reaktionen (Grundlagen der Thermodynamik)	247
11.1. I. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)	247
11.1.1 Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$	248
11.1.2 Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen.....	250
11.1.3 <i>Hess</i> 'scher Satz der konstanten Wärmesummen	252
11.2 II. Hauptsatz der Thermodynamik — Triebkraft chemischer Reaktionen.....	252
11.2.1 Statistische Deutung der Entropie	255
11.3 III. Hauptsatz der Thermodynamik	255
11.4 <i>Gibbs-Helmholtz</i> sche Gleichung.....	256
11.5 Zusammenhang zwischen ΔG und EMK	259
12 Kinetik chemischer Reaktionen	261
12.1 Reaktionsordnung.....	262
12.1.1 Reaktion nullter Ordnung.....	263
12.1.2 Reaktion erster Ordnung	263
12.1.3 Reaktion zweiter Ordnung.....	264
12.2 Halbwertszeit.....	264
12.2.1 Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion <i>erster</i> Ordnung	265
12.3 Molekularität einer Reaktion.....	266
12.4 Pseudo-Ordnung und Pseudo-Molekularität	268
12.5 <i>Arrhenius</i> -Gleichung.....	268
12.6 Katalyse	269
12.7 Darstellung von Reaktionsabläufen durch Energieprofile	270

12.8 Parallelreaktionen	
kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle	272
12.9 Metastabile Systeme	273
12.10 Kettenreaktionen	274
12.10.1 Einleitung von Kettenreaktionen	274
12.10.2 Abbruch von Kettenreaktionen	274
13 Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)	277
13.1 Massenwirkungsgesetz (MWG)	277
13.1.1 Formulierung des MWG für einfache Reaktionen	279
13.2 Gekoppelte Reaktionen	280
13.3 Aktivitäten	280
13.4 Beeinflussung von Gleichgewichtslagen	281
13.4.1 Änderung der Temperatur	281
13.4.1.1 Prinzip von <i>Braun</i> und <i>le Chatelier</i>	282
13.4.2 Änderung von Konzentration bzw. Partialdruck bei konstanter Temperatur	283
13.5 Das Löslichkeitsprodukt	283
13.5.1 Allgemeine Formulierung	284
13.6 Fließgleichgewicht	285
14 Literaturauswahl und Quellennachweis	287
14.1 Große Lehrbücher	287
14.2 Kleine Lehrbücher	287
14.3 Darstellungen der allgemeinen Chemie	288
14.4 Physikalische Chemie	288
14.5 Monographien über Teilgebiete	288
14.6 Stöchiometrie	290
14.7 Nachschlagewerke und Übersichtsartikel	290
15 Abbildungsnachweis	291
16 Sachverzeichnis	293

1 Chemische Elemente und chemische Grundgesetze

Die Chemie ist eine naturwissenschaftliche Disziplin. Sie befasst sich mit der Zusammensetzung, Charakterisierung und Umwandlung von Materie. Unter Materie wollen wir dabei alles verstehen, was Raum einnimmt und Masse besitzt.

Die übliche Einteilung der Materie zeigt Abb. 1.

Die chemischen Elemente (Abb. 1) sind Grundstoffe, die mit chemischen Methoden nicht weiter zerlegt werden können.

Die **Elemente** lassen sich unterteilen in **Metalle** (z.B. Eisen, Aluminium), **Nichtmetalle** (z.B. Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel) und sog. **Halbmetalle** (z.B. Arsen, Antimon), die weder ausgeprägte Metalle noch Nichtmetalle sind.

Zurzeit kennt man etwa 117 chemische Elemente. Davon zählen 20 zu den Nichtmetallen und 7 zu den Halbmetallen, die restlichen sind Metalle (s. Abb. 23, S. 53). Bei 20 °C sind von 92 natürlich vorkommenden Elementen **11 gasförmig** (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Fluor und die 6 Edelgase), **2 flüssig** (Quecksilber und Brom) und **79 fest**. Die Elemente werden durch die Anfangsbuchstaben ihrer latinisierten Namen gekennzeichnet. *Beispiele:* Wasserstoff H (Hydrogenium), Sauerstoff (Oxygenium), Gold Au (Aurum). Dieses Buch beschäftigt sich mit den Elementen und seinen Verbindungen.

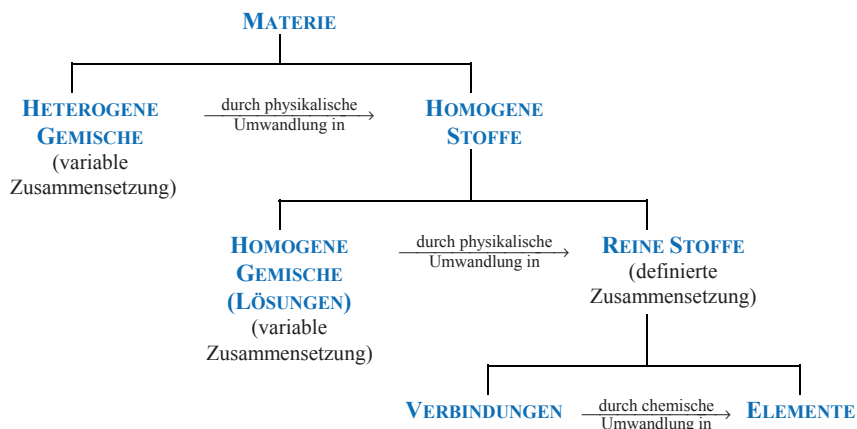


Abb. 1. Einteilung der Materie

Tabelle 1. Verbreitung der Elemente auf der Erde

Elemente	in Luft, Meeren und zugänglichen Teilen der festen Erdrinde	im menschlichen Körper
	Massenanteil in %	Massenanteil in %
Sauerstoff	49,4	65,0
Silicium	25,8	0,002
Summe:	75,2	
Aluminium	7,5	0,001
Eisen	4,7	0,01
Calcium	3,4	2,01
Natrium	2,6	0,109
Kalium	2,4	0,265
Magnesium	1,9	0,036
Summe:	97,7	
Wasserstoff	0,9	10,0
Titan	0,58	–
Chlor	0,19	0,16
Phosphor	0,12	1,16
Kohlenstoff	0,08	18,0
Stickstoff	0,03	3,0
Summe:	99,6	99,753
alle übrigen Elemente	0,4	0,24
Summe:	100	100

1.1 Verbreitung der Elemente

Die Elemente sind auf der Erde sehr unterschiedlich verbreitet. Einige findet man häufig, oft jedoch nur in geringer Konzentration. Andere Elemente sind weniger häufig, treten aber in höherer Konzentration auf (Anreicherung in Lagerstätten).

Eine Übersicht über die Häufigkeit der Elemente auf der Erde und im menschlichen Körper zeigt Tabelle 1.

1.2 Chemische Grundgesetze

Schon recht früh versuchte man eine Antwort auf die Frage zu finden, in welchen Volumen- oder Massenverhältnissen sich Elemente bei einer chemischen Umsetzung (Reaktion) vereinigen.

Die quantitative Auswertung von Gasreaktionen und Reaktionen von Metallen mit Sauerstoff ergab, dass bei chemischen Umsetzungen die Masse der Ausgangs-

stoffe (Edukte) gleich der Masse der Produkte ist, dass also die Gesamtmasse der Reaktionspartner im Rahmen der Messgenauigkeit erhalten bleibt.

- Das **Gesetz von der Erhaltung der Masse** wurde 1785 von *Antoine de Lavoisier* ausgesprochen. Die *Einsteinsche* Beziehung $E = m \cdot c^2$ (1905) zeigt, dass das Gesetz ein Grenzfall des Prinzips von der Erhaltung der Energie ist.

Bei einer chemischen Reaktion ist die Masse der Produkte gleich der Masse der Ausgangsstoffe (Edukte).

Weitere Versuchsergebnisse sind das Gesetz der konstanten Proportionen (*Joseph-Louis Proust*, 1799) und das Gesetz der multiplen Proportionen (*John Dalton*, 1808).

- **Gesetz der konstanten Proportionen:** Chemische Elemente vereinigen sich in einem konstanten Massenverhältnis.

Wasserstoffgas und Sauerstoffgas vereinigen sich bei Zündung stets in einem Massenverhältnis von 1:7,936, unabhängig von der Menge der beiden Gase.

- **Gesetz der multiplen Proportionen:** Die Massenverhältnisse von zwei Elementen, die sich zu verschiedenen chemischen Substanzen vereinigen, stehen zueinander im Verhältnis *einfacher ganzer Zahlen*.

Beispiel: Die Elemente Stickstoff und Sauerstoff bilden miteinander verschiedene Produkte (NO , NO_2 ; N_2O , N_2O_3 ; N_2O_5). Die Massenverhältnisse von Stickstoff und Sauerstoff verhalten sich in diesen Substanzen wie 1:1; 1:2; 2:1; 2:3; 2:5.

Auskunft über Volumenänderungen gasförmiger Reaktionspartner bei chemischen Reaktionen gibt das von *Joseph Louis Gay-Lussac* (1808) formulierte:

- **Chemische Volumengesetz:** Das Volumenverhältnis gasförmiger, an einer chemischen Umsetzung beteiligter Stoffe lässt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch *einfache ganze Zahlen* wiedergeben.

Ein einfaches *Beispiel* liefert hierfür die Elektrolyse von Wasser (Wasserzersetzung). Es entstehen **zwei** Volumenteile Wasserstoff auf **ein** Volumenteil Sauerstoff. Entsprechend bildet sich aus zwei Volumenteilen Wasserstoff und einem Volumenteil Sauerstoff Wasser (Knallgasreaktion).

- Ein weiteres aus Experimenten abgeleitetes **Gesetz** wurde von *Amedeo Avogadro* (1811) aufgestellt:

Gleiche Volumina „idealer“ Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen.

(Zur Definition eines idealen Gases s. S. 161.)

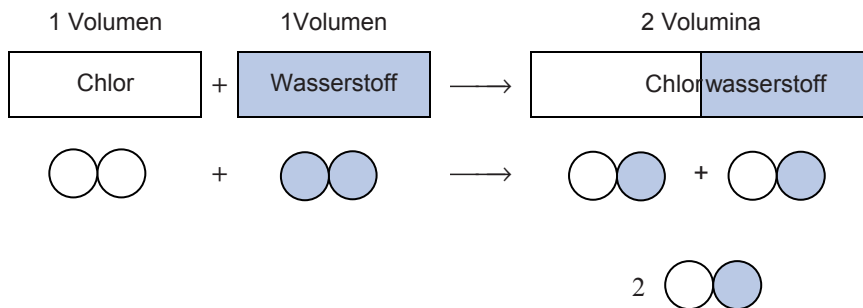


Abb. 2

Wenden wir dieses Gesetz auf die Umsetzung von Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff an, so folgt daraus, dass die Elemente Wasserstoff und Chlor aus zwei Teilchen bestehen müssen, denn aus je einem Volumenteil Wasserstoff (11,2 L) und Chlor (11,2 L) bilden sich zwei Volumenteile Chlorwasserstoff (22,4 L) (Abb. 2). (Die Literaturangaben beziehen sich auf 0 °C und 1,013 bar.)

Auch Elemente wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder z.B. Schwefel bestehen aus mehr als einem Teilchen.

Eine einfache und plausible Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten war mit der 1808 von *J. Dalton* veröffentlichten Atomhypothese möglich. Danach sind die chemischen Elemente aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Bausteinen, den sog. **Atomen**, aufgebaut.

Ein Atom ist die kleinste Masseneinheit die noch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des betreffenden Elements aufweist.

Die Symbole z.B. H, Cl, C, O kennzeichnen sowohl das entsprechende Element als auch ein Atom dieses Elements.

Geschichtliches

1661	Gesetz der Erhaltung der Elemente <i>Robert Boyle</i> (1627 – 1691)
1785	<i>Antoine Laurent Lavoisier</i> (1743 – 1794)
1799	Gesetz der konstanten Proportionen <i>Joseph Louis Proust</i> (1754 – 1826)

1803	Regel der mehrfachen Massenverhältnisse und
1808	Atomhypothese <i>John Dalton</i> (1766 – 1844)
1808	<i>Joseph Louis Gay-Lussac</i> (1778 – 1850)
1811	<i>Amadeo Avogadro</i> (1776 – 1856)

2 Aufbau der Atome

Zu Beginn des 20. Jd.s war aus Experimenten bekannt, dass **Atome** aus mindestens zwei Arten von Teilchen bestehen, aus negativ geladenen **Elektronen** und positiv geladenen **Protonen**. Über ihre Anordnung im Atom informierten Versuche von *Philipp Eduard Anton Lenard* (1903), *Ernest Rutherford* (1911) u.a. Danach befindet sich im Zentrum eines Atoms der **Atomkern**. Er enthält den größten Teil der Masse (99,95–99,98 %) und die gesamte positive Ladung des Atoms. Den Kern umgibt die **Atomhülle**. Sie besteht aus Elektronen = **Elektronenhülle** und macht das Gesamtvolumen des Atoms aus.

Der **Durchmesser** des Wasserstoffatoms beträgt ungefähr 10^{-10} m (= 10^{-8} cm = 0,1 nm = 100 pm = 1 Å, nach dem Physiker *Anders J. Ångström* benannte). Der Durchmesser eines Atomkerns liegt bei 10^{-12} cm, d.h. er ist um ein Zehntausendstel kleiner. Die Dichte des Atomkerns hat etwa den Wert 10^{14} g/cm³.

2.1 Atomkern

Nach der Entdeckung der Radioaktivität durch *Antoine Henri Becquerel* 1896 fand man, dass aus den Atomen eines Elements (z.B. Radium) Atome anderer Elemente (z.B. Blei und Helium) entstehen können. Aus vielen Beobachtungen bzw. Experimenten erkannte man, dass die Kerne aus *subatomaren* Teilchen aufgebaut sind. Die Physik kennt heute mehr als 100 davon. Tatsächlich bestehen die Kerne aller Atome aus den gleichen für die Chemie wichtigen Kernbausteinen = **Nucleonen**, den **Protonen** und den **Neutronen** (Tabelle 2). (Diese vereinfachte Darstellung genügt für unsere Zwecke.) Beim kompletten Atom kommen noch die Elektronen, s. Elektronenhülle, hinzu.

Tabelle 2. Wichtige Elementarteilchen (subatomare Teilchen)

	Symbol	Ladung	Relative Masse	Ruhemasse
Elektron	e	−1 (−e)	10^{-4}	0,0005 u; $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ kg
Proton	p	+1 (+e)	1	1,0072 u; $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
Neutron	n	0 (elektrisch neutral)	1	1,0086 u; $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg (Die Massen sind in der 3. Stelle nach dem Komma aufgerundet)

Aus den Massen von Elektron und Proton sieht man, dass das Elektron nur den $1/1837$ Teil der Masse des Protons besitzt. (Über die Bedeutung von u s. S. 9 und S. 57.)

Die Ladung eines Elektrons wird auch „elektrische Elementarladung“ (e_0) genannt. Sie beträgt: $e_0 = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ C}$). Alle elektrischen Ladungsmengen sind ein ganzzahliges Vielfaches von e_0 .

Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch die Anzahl der subatomaren Teilchen.

Jedes chemische Element ist durch die Anzahl der Protonen im Kern seiner Atome charakterisiert.

Die Protonenzahl heißt auch **Kernladungszahl**. Diese Zahl ist gleich der **Ordnungszahl**, nach der die Elemente im Periodensystem (s. S. 45) angeordnet sind. Die Anzahl der Protonen nimmt von Element zu Element jeweils um 1 zu. Ein chemisches Element besteht also aus Atomen gleicher Kernladung.

Da ein Atom elektrisch neutral ist, ist die Anzahl seiner Protonen gleich der Anzahl seiner Elektronen.

Es wurde bereits erwähnt, dass der Atomkern praktisch die gesamte Atommasse in sich vereinigt und nur aus Protonen und Neutronen besteht. **Die Summe aus der Zahl der Protonen und Neutronen wird Nucleonenzahl oder Massenzahl genannt.** Sie ist stets ganzzahlig und bezieht sich auf ein bestimmtes Nuclid (Atomart).

$$\text{Nucleonenzahl} = \text{Protonenzahl} + \text{Neutronenzahl}$$

Mit wachsender Kernladungszahl nimmt die Neutronenzahl überproportional zu. Der Neutronenüberschuss ist für die Stabilität der Kerne notwendig.

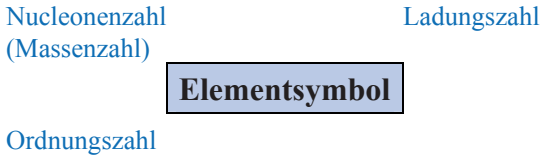
Die Massenzahl entspricht in den meisten Fällen nur ungefähr der Atommasse eines Elements. Chlor z.B. hat die Atommasse 35,45. Genauere Untersuchungen ergaben, dass Chlor in der Natur mit zwei **Atomarten (Nucliden)** vorkommt, die 18 bzw. 20 Neutronen neben jeweils 17 Protonen im Kern enthalten. Derartige Atome mit unterschiedlicher Massenzahl, aber gleicher Protonenzahl, heißen **Isotope** des betreffenden Elements. Nur 22 der Elemente sind sog. **Reinelemente** (anisotope Elemente) von denen in der Natur nur **ein einziges Isotop** existiert:

${}^9_4\text{Be}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$, ${}^{27}_{13}\text{Al}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$, ${}^{45}_{21}\text{Sc}$, ${}^{55}_{25}\text{Mn}$, ${}^{59}_{27}\text{Co}$, ${}^{75}_{33}\text{As}$, ${}^{89}_{39}\text{Y}$, ${}^{91}_{43}\text{Nb}$,
 ${}^{103}_{45}\text{Rh}$, ${}^{127}_{53}\text{I}$, ${}^{133}_{55}\text{Cs}$, ${}^{141}_{59}\text{Pr}$, ${}^{159}_{65}\text{Tb}$, ${}^{165}_{67}\text{Ho}$, ${}^{169}_{69}\text{Tm}$, ${}^{197}_{79}\text{Au}$, ${}^{209}_{83}\text{Bi}$, ${}^{232}_{90}\text{Th}$
 und ${}^{244}_{94}\text{Pu}$. Die beiden letzten sind nicht stabil (radioaktiv).

Die übrigen Elemente sind Isotopengemische, sog. **Mischelemente**.

Die Isotope eines Elements haben chemisch die gleichen Eigenschaften. Wir erkennen daraus, dass ein Element nicht durch seine Massenzahl, sondern durch

seine Kernladungszahl charakterisiert werden muss. Sie ist bei allen Atomen eines Elements gleich, während die Anzahl der Neutronen variieren kann. Es ist daher notwendig, zur Kennzeichnung der Nuclide und speziell der Isotope eine besondere Schreibweise zu verwenden. Die vollständige Kennzeichnung eines Nuclids von einem Element ist auf folgende Weise möglich:



Beispiel: $^{16}_8\text{O}^{2-}$ besagt: doppelt negativ geladenes, aus Sauerstoff der Kernladungszahl 8 und der Masse 16 aufgebautes Ion.

Anmerkung: Im PSE S. 45 ist bei den Elementsymbolen die Atommasse angegeben. Sie bezieht sich dort auf das jeweilige **Nuclidgemisch** des entsprechenden Elements.

2.1.1 Kernregeln

Die Aston-Regel lautet: Elemente mit ungerader Kernladungszahl haben höchstens zwei Isotope. *Francis William Aston* erhielt 1922 den Chemie Nobelpreis.

Die Mattauch-Regel sagt aus: Es gibt keine stabilen Isobare (vgl. unten) von Elementen mit unmittelbar benachbarter Kernladungszahl. Z.B. ist $^{87}_{38}\text{Sr}$ stabil, aber $^{87}_{37}\text{Rb}$ ein β -Strahler. Postuliert vom deutschen Physiker *Joseph Mattauch* 1934.

Einige Begriffe aus der Atomphysik

Nuclid: Atomart, definiert durch Kernladungszahl und Massenzahl. *Beispiel:* ^1_1H

Isotope: Nuclide gleicher Kernladungszahl und verschiedener Massenzahl.

Beispiel: ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H

Isobare: Nuclide gleicher Massenzahl und verschiedener Kernladungszahl.

Beispiel: $^{97}_{40}\text{Sr}$, $^{97}_{42}\text{Mo}$

Reinelement besteht aus einer einzigen Nuclidgattung.

Mischelement besteht aus verschiedenen Nucliden gleicher Kernladungszahl.

2.1.2 Atommasse

Die Atommasse ist die Masse eines Atoms und wird in der gesetzlichen atomphysikalischen Masseneinheit u angegeben. Kurzzeichen: u (unified atomic mass unit), amu (veraltet, von atomic mass unit) oder Dalton (Da).

Eine atomare Masseneinheit u ist $1/12$ der Masse des Kohlenstoffisotops der Masse 12 ($^{12}_6\text{C}$). In Gramm ausgedrückt ist

$$u = 1,660538782 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Mit Bezug auf die Masse des $^{12}_6\text{C}$ -Isotops ist die Masse eines Protons und eines Neutrons etwa 1 u oder 1 amu oder 1 Dalton.

Die **Atommasse eines Elements** errechnet sich aus den Atommassen der Isotope unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenhäufigkeit.

Beispiele:

Die Atommasse von Wasserstoff ist:

$$A_{\text{H}} = 1,0079 \text{ u} \quad \text{bzw.} \quad 1,0079 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Die Atommasse von Chlor ist:

$$A_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ u} \quad \text{bzw.} \quad 35,453 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 58,870 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Die Zahlenwerte **vor** dem u sind die **relativen** (dimensionslosen) **Atommassen**. (relativ = bezogen auf die Masse des Nuclids $^{12}_6\text{C}$ als Standardmasse.) Die in Gramm angegebenen Massen sind die **absoluten** (wirklichen) **Atommassen**.

2.1.3 Massendefekt

In einem Atomkern werden die Nucleonen durch sog. **Kernkräfte** zusammengehalten. Starken Kernkräften entsprechen hohe nucleare Bindungsenergien zwischen Protonen und Neutronen. Ermitteln lässt sich die Bindungsenergie aus dem sog. Massendefekt.

Massendefekt heißt die Differenz zwischen der tatsächlichen Masse eines Atomkerns und der Summe der Massen seiner Bausteine.

Bei der Kombination von Nucleonen zu einem (stabilen) Kern wird Energie frei (exothermer Vorgang). Dieser nuclearen Bindungsenergie entspricht nach dem Äquivalenzprinzip von *Albert Einstein* ($E = m \cdot c^2$) ein entsprechender Massenverlust, der Massendefekt.

Beispiel: Der Heliumkern besteht aus 2 Protonen und 2 Neutronen. Addiert man die Massen der Nucleonen, erhält man für die berechnete Kernmasse 4,0338 u . Der Wert für die experimentell gefundene Kernmasse ist 4,0030 u . Die Differenz — der Massendefekt — ist 0,0308 u . Dies entspricht einer nuclearen Bindungsenergie von $E = m \cdot c^2 = 0,0308 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3^2 \cdot 10^{16} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,5 \text{ MeV}$. (1 MeV = 10^6 eV ; 1 $u = 931 \text{ MeV}$, $c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Beachte: Im Vergleich hierzu beträgt der Energieumsatz bei **chemischen Reaktionen** nur einige eV.

2.1.4 Isotopieeffekte

Untersucht man das physikalische Verhalten isotoper Nuclide, findet man gewisse Unterschiede. Diese sind im Allgemeinen recht klein, können jedoch zur Isotopentrennung genutzt werden.

Unterschiede zwischen isotopen Nucliden auf Grund verschiedener Masse nennt man **Isotopieeffekte**.

Kinetischer Isotopieeffekt heißt die Erscheinung, dass die *Reaktionsgeschwindigkeit* z.B. von Deuterium mit anderen Elementen oder Verbindungen meist **geringer** ist als die von Wasserstoff.

Die Isotopieeffekte sind bei den Wasserstoff-Isotopen H, D (Deuterium) und T (Tritium) größer als bei den Isotopen anderer Elemente, weil das Verhältnis der Atommassen 1:2:3 ist.

Die Bindungsenergien von Deuterium mit anderen Elementen sind meist größer als diejenigen von Wasserstoff.

Die Tabellen 3 und 4 zeigen einige Beispiele für Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von H_2 , HD, D_2 und T_2 sowie von H_2O (Wasser) und D_2O (schweres Wasser).

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

Eigenschaften	H_2	HD	D_2	T_2
Siedepunkt in K	20,39	22,13	23,67	25,04
Gefrierpunkt in K	13,95	16,60	18,65	–
Verdampfungswärme beim Siedepunkt in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	904,39	–	1226,79	1394,27

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften von H_2O und D_2O

Eigenschaften	H_2O	D_2O
Siedepunkt in $^{\circ}\text{C}$	100	101,42
Gefrierpunkt in $^{\circ}\text{C}$	0	3,8
Temperatur des Dichtemaximums in $^{\circ}\text{C}$	3,96	11,6
Verdampfungswärme bei 25°C in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	44,02	45,40
Schmelzwärme in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	6,01	6,34
Dichte bei 20°C in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,99823	1,10530
Kryoskopische Konstante in $\text{grad} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,859	2,050
Ionenprodukt bei 25°C in $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$	$0,195 \cdot 10^{-14}$

2.1.5 Trennung von Isotopen

Die Trennung bzw. Anreicherung von Isotopen erfolgt umso leichter, je größer die relativen Unterschiede der Massenzahlen der Isotope sind, am leichtesten also beim Wasserstoff.

Eine exakte Trennung erfolgt im **Massenspektrometer**. *Francis W. Aston*, baute 1919 das erste funktionierende Massenspektrometer. Mit dieser neuen Technik konnte er die Isotope von Chlor (^{35}Cl und ^{37}Cl), vom Brom (^{79}Br und ^{81}Br) und von Krypton beobachten. In diesem Gerät wird ein ionisierter Gasstrom dem Einfluss eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ausgesetzt (s. Bd. III). Die Ionen mit verschiedener Masse werden unterschiedlich stark abgelenkt und treffen an verschiedenen Stellen eines Detektors (z.B. Photoplatte) auf.

Quantitative Methoden zur Trennung eines Isotopengemisches sind Anreicherungsverfahren wie z.B. die fraktionierte Diffusion, Destillation oder Fällung, die Thermodiffusion im Trennrohr oder die Zentrifugation.

2.1.6 Radioaktive Strahlung (Zerfall instabiler Isotope)

Isotope werden auf Grund ihrer Eigenschaften in **stabile** und **instabile** Isotope eingeteilt. Stabile Isotope zerfallen nicht. Instabile Isotope gibt es von leichten und schweren Elementen. Der größte stabile Kern ist $^{209}_{83}\text{Bi}$.

Instabile Isotope (Radionuclide) sind **radioaktiv**, d.h. sie zerfallen in andere Nucleide und geben beim Zerfall Heliumkerne, Elektronen, Photonen usw. ab. Man nennt die Erscheinung **radioaktive Strahlung** oder **Radioaktivität**.

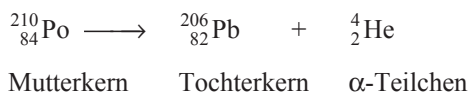
2.1.7 Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Die *Zerfallsgeschwindigkeiten* aller radioaktiven Substanzen folgen einem **Gesetz erster Ordnung**: Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt von der Menge des radioaktiven Materials ab. Sie ist für ein radioaktives Nuclid eine charakteristische Größe. Zum Begriff der Halbwertszeit s. S. 266.

Für uns wichtig sind folgende **Strahlungsarten**:

α -Strahlung: Es handelt sich um Teilchen, die aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut sind. Es sind Kerne von Heliumatomen: $^4_2\text{He}^{2+}$ (Ladung $+2$, Masse $4u$). Die kinetische Energie von α -Teilchen liegt, je nach Herkunft, zwischen 5 und 11 MeV. Unmittelbar nach seiner Emittierung nimmt der $^4_2\text{He}^{2+}$ -Kern Elektronen auf und kann als neutrales Heliumatom (Heliumgas) nachgewiesen werden.

Beispiel für eine Kernreaktion mit Emission von α -Teilchen:



Für solche Reaktionen gilt der **1. radioaktive Verschiebungssatz**:

Werden bei einer Kernreaktion α -Teilchen emittiert, wird die Massenzahl um *vier* und die Kernladungszahl um *zwei* Einheiten verringert.

β -Strahlung: β -Strahlen bestehen aus Elektronen (Ladung -1 , Masse $0,0005$ u). Energie: $0,02\text{--}4$ MeV. Reichweite ca. $1,5\text{--}8,5$ m in Luft, je nach Quelle.

Beispiel für eine Kernreaktion mit β -Emission ($\bar{\nu}_e$ symbolisiert das beim β -Zerfall emittierte Antineutrino):



Für Reaktionen, bei denen β -Strahlen aus dem Kern emittiert werden, gilt der **2. Verschiebungssatz**:

Durch Emission eines Elektrons aus dem Atomkern bleibt die Masse des Kerns *unverändert* und die Kernladungszahl wird um *eine* Einheit erhöht. (Zur Erklärung nimmt man die Umwandlung von einem Neutron in ein Proton an.)

Beachte: Bei Kernreaktionen bleibt gewöhnlich die Elektronenhülle unberücksichtigt. Die Reaktionsgleichungen (Kernreaktionsgleichungen) können wie üblich überprüft werden, denn die Summe der Indexpzahlen muss auf beiden Seiten gleich sein.

γ -Strahlung: Elektromagnetische Strahlung sehr kleiner Wellenlänge (ca. 10^{-10} cm, sehr harte Röntgenstrahlung). Sie ist nicht geladen und hat eine verschwindend kleine Masse (Photonenmasse), Kinetische Energie: $0,1\text{--}2$ MeV.

γ -Strahlung begleitet häufig die anderen Arten radioaktiver Strahlung.

Neutronenstrahlen (n-Strahlen): Beschießt man Atomkerne mit α -Teilchen, können Neutronen aus dem Atomkern herausgeschossen werden. Eine einfache, vielbenutzte **Neutronenquelle** ist die Kernreaktion:



Diese führte zur Entdeckung des Neutrons durch *James Chadwick* 1932. Die Heliumkerne stammen bei diesem Versuch aus α -strahlendem Radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Die gebildeten Neutronen haben eine maximale kinetische Energie von $7,8$ eV.

Neutronen sind wichtige Reaktionspartner für viele Kernreaktionen, da sie als ungeladene Teilchen nicht von den Protonen der Kerne abgestoßen werden.

2.1.8 Beispiele für natürliche und künstliche Isotope

Erläuterungen: Die Prozentzahlen geben die natürliche Häufigkeit an. In der Klammer hinter der Strahlenart ist die Energie der Strahlung angegeben. $t_{1/2}$ ist die Halbwertszeit. a = Jahre, d = Tage.

Wasserstoff-Isotope: ${}^1_1\text{H}$ oder H (leichter Wasserstoff, Protium), 99,9855 %. ${}^2_1\text{H}$ oder D (Deuterium, schwerer Wasserstoff), 0,0148 %. ${}^3_1\text{H}$ oder T (Tritium), β (0,0186 MeV), $t_{1/2} = 12,3$ a. Mengenverhältnis: $1 : 1,1 \cdot 10^{-14} : 10^{-18}$.

Kohlenstoff-Isotope: ${}^{12}_6\text{C}$, 98,892 %; ${}^{13}_6\text{C}$, 1,108 %; ${}^{14}_6\text{C}$, β (0,156 MeV), $t_{1/2} = 5730$ a.

Phosphor-Isotope: ${}^{31}_{15}\text{P}$, 100 %; ${}^{32}_{15}\text{P}$, β (1,71 MeV), $t_{1/2} = 14,3$ d.

Cobalt-Isotope: ${}^{59}_{27}\text{Co}$, 100 %; ${}^{60}_{27}\text{Co}$, β (0,314 MeV), γ (1,173 MeV, 1,332 MeV), $t_{1/2} = 5,26$ a.

Iod-Isotope: ${}^{125}_{53}\text{I}$, u.a. γ (0,035 MeV), $t_{1/2} = 60$ d. ${}^{127}_{53}\text{I}$, 100 %. ${}^{129}_{53}\text{I}$ β (0,150 MeV), γ (0,040 MeV), $t_{1/2} = 1,7 \cdot 10^7$ a. ${}^{131}_{53}\text{I}$, β (0,606 MeV, 0,33 MeV, 0,25 MeV ...), γ (0,364 MeV, 0,637 MeV, 0,284 MeV ...), $t_{1/2} = 8,05$ d.

Uran-Isotope: ${}^{238}_{92}\text{U}$, 99,276 %, α , β , γ , $t_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ a.
 ${}^{235}_{92}\text{U}$, 0,7196 %, α , γ , $t_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$ a.

Messung radioaktiver Strahlung: Die meisten Messverfahren nutzen die ionisierende Wirkung der radioaktiven Strahlung aus. **Photographische Techniken** (Schwärzung eines Films) sind nicht sehr genau, lassen sich aber gut zu Dokumentationszwecken verwenden. **Szintillationszähler** enthalten Stoffe (z.B. Zinksulfid, ZnS), welche die Energie der radioaktiven Strahlung absorbieren und in sichtbare Strahlung (Lichtblitze) umwandeln, die photoelektrisch registriert wird. Weitere Messgeräte sind die **Wilsonsche Nebelkammer** (benannt nach ihrem Erfinder *Charles T. R. Wilson*, 1869–1959) und das **Geiger-Müller-Zählrohr**, das 1928 von *Hans Geiger* zusammen mit seinem Doktoranden *Walther Müller* entwickelt wurde.

2.1.9 Radioaktive Aktivität

Der radioaktive Zerfall eines Nuclids bedingt seine radioaktive *Aktivität* A . Sie ist unabhängig von der Art des Zerfalls. A ist identisch mit der Zerfallsrate, d.i. die Häufigkeit dN/dt , mit der N Atome zerfallen: $A = -dN/dt = \lambda \cdot N$, mit λ = Zerfallskonstante.

Die Zerfallsrate wird als Zahl der Kernumwandlungen pro Sekunde angegeben. SI-Einheit: s^{-1} oder **Becquerel (Bq)**. Veraltet: 1 Ci (*Curie*) = $3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 3,7 \text{ GBq}$. *Beispiel:* Die EU-Einfuhr-Grenzwerte für die meisten Nahrungsmittel betragen bis zum 31. März 2010 jetzt 600 Bq pro kg.

Da die Aktivität nur die Zahl der Zerfallsprozesse pro Sekunde angibt, sagt sie nur wenig aus über die biologische Wirksamkeit einer radioaktiven Substanz. Letztere

muss daher auf andere Weise gemessen werden. Biologisch wirksam ist ein Radionuclid dadurch, dass die von ihm ausgehende Strahlung ionisierend wirkt.

Dies hängt von der Art der Strahlung und ihrer Energie ab. Die sog. *Dosimetrie* basiert dabei auf der Ionisation der Luft in sog. Ionisationskammern. Diese dienen auch zur Eichung anderer Dosisinstrumente wie z.B. Filmstreifen. Hierbei sind folgende Angaben zu unterscheiden.

- **Ionendosis I**: Quotient aus erzeugter Ionenladung Q und Masse m der Luft in einem Messvolumen: $I = Q/m$; SI-Einheit: $C \cdot kg^{-1}$ (*Coulomb* pro kg). Veraltet *Röntgen* (R); $1 R = 258 \cdot 10^{-6} C \cdot kg^{-1}$.
- **Ionendosisrate („Ionendosisleistung“)**: dI/dt ; SI-Einheit: $A \cdot kg^{-1}$.
- **Energiedosis D**: Quotient aus Energie W und Masse m von ionisierender Strahlung räumlich konstanter Energieflussdichte: $D = W/m$; SI-Einheit: $J \cdot kg^{-1}$ oder **Gray (Gy)**. Veraltet: Rad (*radiation absorbed dose*, rd) mit $1 rd = 10^{-2} J \cdot kg^{-1} = 10^{-2} Gy$.
- **Energiedosisrate („Energiedosisleistung“)**: dD/dt ; SI-Einheit: $Gy \cdot s^{-1}$ ($= W \cdot kg^{-1}$).

Für die biologische Wirkung von besonderer Bedeutung ist die im Strahlenschutz verwendete

- **Äquivalentdosis $D \cdot q$** : Produkt aus der Energiedosis und (dimensionslosen) Bewertungsfaktoren. $D \cdot q = D \cdot \text{Qualitätsfaktor} \cdot \text{Wichtungsfaktor}$; SI-Einheit: $J \cdot kg^{-1}$ oder **Sievert (Sv)**. Veraltet: rem (*roentgen equivalent in man*); $1 rem = 10^{-2} J \cdot kg^{-1}$.

Beispiele für Qualitätsfaktoren der Strahlung: $\alpha = 20$, $\beta = 1$, $\gamma = 1$, Protonen = 10, schnelle Neutronen = 10. Beispiele für Wichtungsfaktoren: Ganzkörper = 1, Lunge = 0,12, Schilddrüse = 0,03, Keimdrüse = 0,25, Brustdrüse = 0,15.

- **effektive Halbwertszeit $t_{1/2\text{eff}}$** : die Zeit ,nach der die Gefährdung des Organismus auf die Hälfte gesunken ist. Sie wird berechnet aus der physikalischen Halbwertszeit $t_{1/2P}$, in der die Hälfte des radioaktiven Materials zerfallen ist und der biologischen Halbwertszeit $t_{1/2B}$, in der die Hälfte einer chemischen Substanz aus dem Körper ausgeschieden wird, nach:

$$t_{1/2\text{eff}} = (t_{1/2P} \cdot t_{1/2B}) : (t_{1/2P} + t_{1/2B}).$$

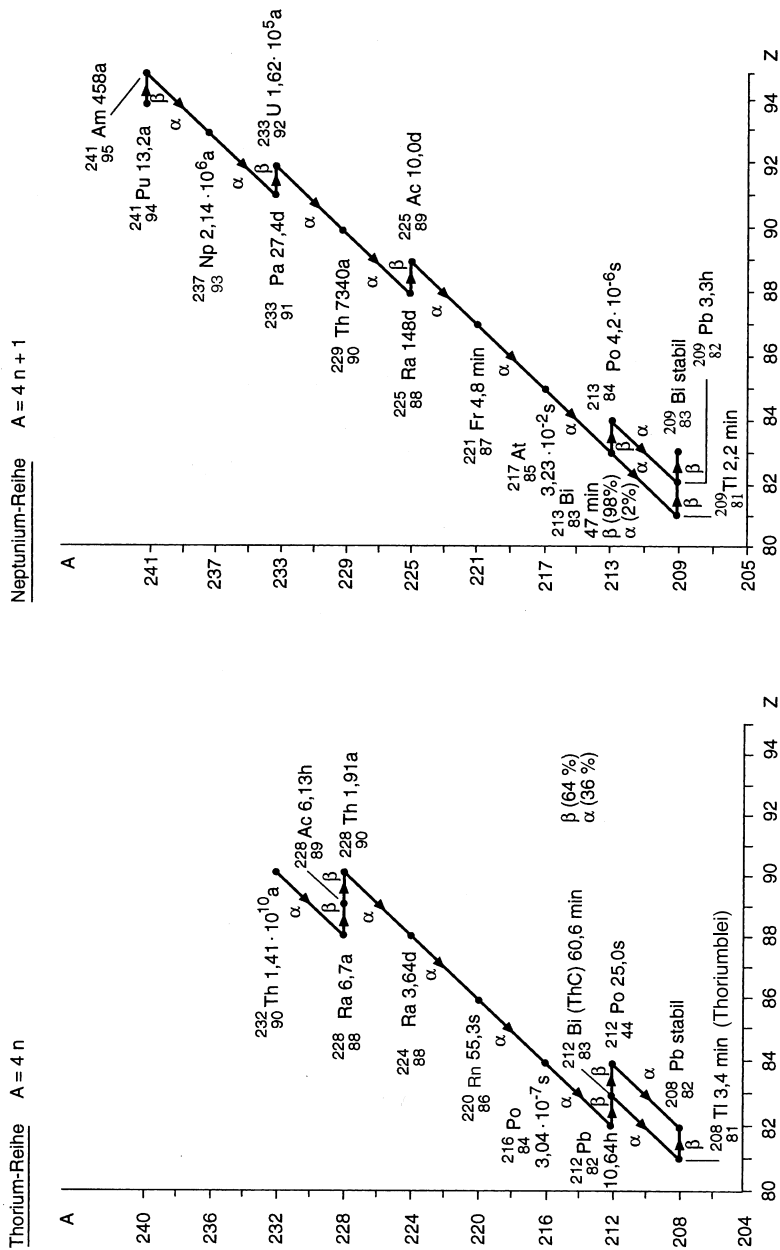
$$^{131}_{53}\text{I} : \quad t_{1/2P} = 8 \text{ d}; \quad t_{1/2B} = 138 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,6 \text{ d}$$

$$^{90}_{38}\text{Sr} : \quad t_{1/2P} = 28,5 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 11 \text{ a}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,9 \text{ a}$$

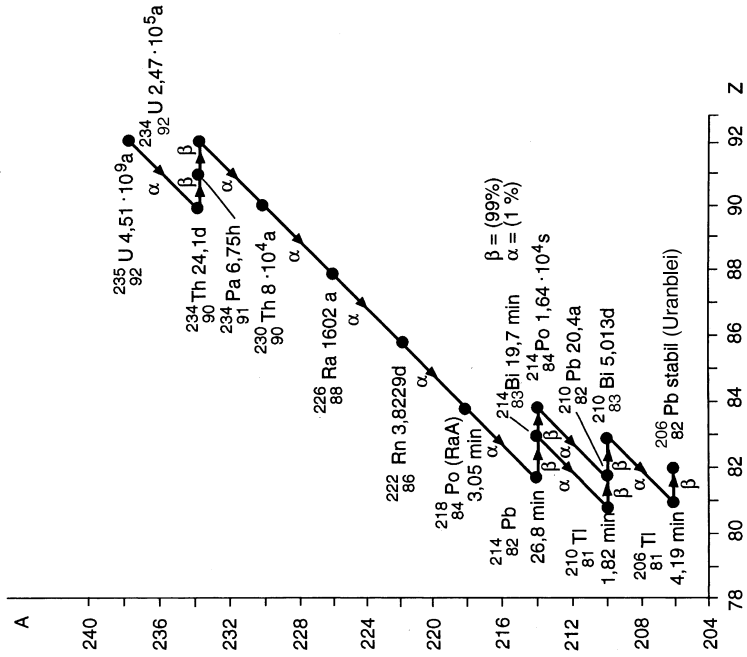
$$^{137}_{55}\text{Cs} : \quad t_{1/2P} = 30,2 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 70 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 69,5 \text{ d}$$

$$^{226}_{88}\text{Ra} : \quad t_{1/2P} = 1600 \text{ a}; \quad t_{1/2B} = 55 \text{ a}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 53 \text{ a}$$

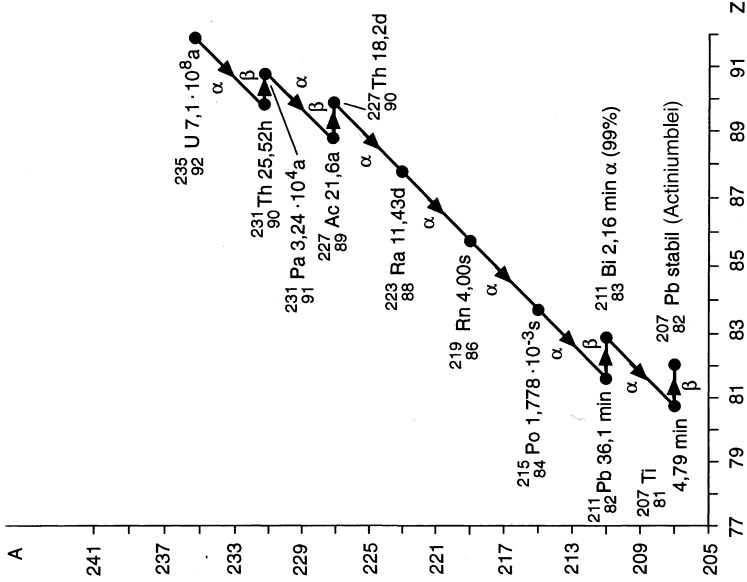
Tabelle 5. Radioaktive Zerfallsreihen. Zweige, die weniger als 1% Atome betreffen, wurden weggelassen. Bei der Mehrheit der Zerfallsprozesse wird Gammastrahlung emittiert



Uran-Reihe $A = 4n + 2$



Aktinium-Reihe $A = 4n + 3$



2.1.10 Radioaktive Zerfallsreihen

Bei Kernreaktionen können auch Nuclide entstehen, die selbst radioaktiv sind. Mit Hilfe der radioaktiven Verschiebungssätze lässt sich ermitteln, dass **vier** verschiedene *radioaktive Zerfallsreihen* (Tabelle 5) möglich sind. Endprodukt der Zerfallsreihen ist entweder ein *Blei-* oder *Bismut-Isotop*. Drei Zerfallsreihen kommen in der Natur vor: *Thorium-Reihe* ($4n + 0$), *Uran-Reihe* ($4n + 2$), *Actinium-Reihe* ($4n + 3$). Die vierte Zerfallsreihe wurde künstlich hergestellt: *Neptunium-Reihe* ($4n + 1$).

Beachte: In den Klammern sind die Reihen angegeben, mit denen sich die Massenzahlen der Glieder der Reihe errechnen lassen; n ist dabei eine ganze Zahl.

2.1.11 Radioaktives Gleichgewicht

Stehen mehrere Radionuclide in einer genetischen Beziehung: Nuclid 1 $\rightarrow$ Nuclid 2 $\rightarrow$ Nuclid 3 usw., so stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht ein. Hierbei werden in der Zeiteinheit ebenso viele Atome gebildet, wie weiterzerfallen. Die im *radioaktiven Gleichgewicht* vorhandenen Mengen radioaktiver Elemente verhalten sich wie die Halbwertszeiten bzw. umgekehrt wie die Zerfallskonstanten.

Beachte: Das radioaktive Gleichgewicht ist — im Gegensatz zum chemischen Gleichgewicht — nicht reversibel, d.h. es kann nicht von beiden Seiten erreicht werden. Es handelt sich auch im allgemeinen nicht um einen stationären Zustand.

2.1.12 Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen

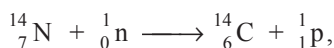
Altersbestimmung von uranhaltigen Mineralien: Uran geht durch radioaktiven Zerfall in Blei über. Ermittelt man in uranhaltigen Mineralien den Gehalt an Uran-Blei $^{206}_{82}\text{Pb}$, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\ln c(A)_0/c(A) = k \cdot t \quad (\text{s. S. 265})$$

die Zeit t berechnen, die verging, bis die Menge Uran zerfallen war, welche der gefundenen Menge Blei entspricht. Das Alter bezieht sich dabei auf die Zeit nach der letzten Erstarrung des Gesteins, aus dem die Mineralien gewonnen wurden.

Andere Methoden benutzen die Nuclidverhältnisse: $^{40}_{18}\text{Ar}/^{40}_{19}\text{K}$ oder $^{87}_{38}\text{Sr}/^{87}_{37}\text{Rb}$ zur Altersbestimmung von Mineralien.

Altersbestimmungen von organischen Substanzen sind mit Hilfe des Kohlenstoffisotops $^{14}_6\text{C}$ (Radiocarbonmethode) möglich. Das Isotop entsteht in der Ionosphäre nach der Gleichung



Kurzform: $^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$

Es ist eine (n,p)-Reaktion. Die Neutronen werden durch die kosmische Strahlung erzeugt. Wegen des Gleichgewichts zwischen gebildetem und zerfallendem ^{14}C ist das Mengenverhältnis zwischen ^{12}C und ^{14}C in der Luft und folglich im lebenden Organismus konstant. Nach dem Tode des Organismus bleibt der ^{12}C -Gehalt konstant, der ^{14}C -Gehalt ändert sich mit der Zeit. Aus dem Verhältnis ^{12}C zu ^{14}C kann man das Alter der toten organischen Substanz ermitteln (Willard F. Libby, 1947).
Beispiel: Grabtuch von Turin, „Ötzi“.

Mit Hilfe radioaktiver Isotope lassen sich chemische Verbindungen *radioaktiv markieren*, wenn man anstelle eines stabilen Isotops ein radioaktives Isotop des gleichen Elements einbaut. Auf Grund der Strahlung des Isotops lässt sich sein Weg bei Synthesen oder Analysen verfolgen. Sind markierte Substanzen in Nahrungsmitteln enthalten, lässt sich ihr Weg im Organismus auffinden. Ein *radioaktiver Indikator* ist z.B. das $^{131}_{53}\text{I}$ -Isotop, das beim sog. Radioiodtest zur Lokalisierung von Geschwülsten in der Schilddrüse benutzt wird.

Radionuclide finden auch als *Strahlungsquellen* vielfache Anwendung. Mit $^{60}_{27}\text{Co}$ werden z.B. Tumore bestrahlt. Durch Bestrahlen werden Lebensmittel sterilisiert oder Gase ionisiert. So werden α - und β -Strahler in den Strahlungsionisationsdetektoren von Gaschromatographen benutzt. Durch radioaktive Strahlen wird aber auch die Erbmasse verändert. Auf diese Weise lassen sich z.B. neue Pflanzenarten züchten.

Breite Anwendung finden Radionuclide ferner bei der Werkstoffprüfung. Aus der Durchlässigkeit der Materialien lassen sich Rückschlüsse auf Wanddicke, Materialfehler usw. ziehen.

2.1.13 Aktivierungsanalyse

Die Aktivierungsanalyse dient der quantitativen Bestimmung eines Elements in einer Probe. Dabei wird die Probe mit geeigneten nuklearen Geschossen „bombardiert“ und die Intensität der radioaktiven Strahlung gemessen, welche durch den Beschuss hervorgerufen wird (Bildung radioaktiver Isotope). Als Geschosse werden meist Neutronen benutzt (Neutronenaktivierung). Für die Analyse genügen wenige mg Substanz. Von der aktivierten Probe wird meist ein Gammapektrum aufgenommen (Messung der Energieverteilung und -intensität der ausgesandten Gammaquanten). Die Auswertung des Spektrums zur Bestimmung von Art und Menge der in der Probe enthaltenen Elemente erfolgt mittels Computer.

Beispiel: Nachweis von Quecksilber in biologischen und organischen Materialien.

2.2 Elektronenhülle

Erhitzt man Gase oder Dämpfe chemischer Substanzen in der Flamme eines Bunsenbrenners oder im elektrischen Lichtbogen, so strahlen sie Licht aus. Wird dieses Licht durch ein Prisma oder Gitter zerlegt, erhält man ein diskontinuierliches Spektrum, d.h. ein **Linienpektrum**.

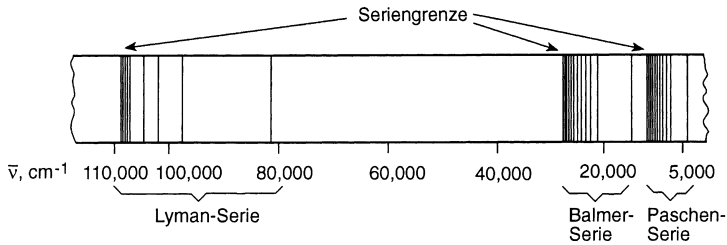


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff

Trotz einiger Ähnlichkeiten hat jedes Element ein charakteristisches Linienspektrum (Robert Bunsen, Gustav Kirchhoff, 1860).

Die Spektrallinien entstehen dadurch, dass die Atome Licht nur in diskreten Quanten (Photonen) ausstrahlen. Dies hat seinen Grund in der Struktur der Elektronenhülle.

Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff.

Das Wasserstoffspektrum besteht aus fünf **Serienspektren**. Jede Serie schließt mit einer *Serien-grenze*. Die Wellenzahlen $\bar{\nu}$ der einzelnen Emissionslinien errechnen sich nach folgender allgemeinen Formel:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$n = (m + 1), (m + 2), (m + 3) \dots$$

$$R_H = 109,678 \text{ cm}^{-1}$$

R_H ist eine empirische Konstante (Rydberg-Konstante für Wasserstoff).

Für die einzelnen Serien ergibt sich damit:

			Spektral- gebiet
Lyman-Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, 5, 6 \dots$	ultraviolett
Balmer-Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, 6 \dots$	sichtbar
Paschen-Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6 \dots$	infrarot (ultrarot)

<i>Brackett</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6 \dots$	infrarot (ultrarot)
<i>Pfund</i> -Serie	$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6 \dots$	infrarot (ultrarot)

(λ ist das Symbol für Wellenlänge)

2.3 Atommodell von Niels Bohr (1913)

Von den klassischen Vorstellungen über den Bau der Atome wollen wir hier nur das *Bohrsche* Atommodell skizzieren.

2.3.1 Bohrsches Modell vom Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Das Elektron (Masse m , Ladung $-e$) bewegt sich auf einer Kreisbahn vom Radius r ohne Energieverlust = **strahlungsfrei** mit der Lineargeschwindigkeit v = ungefähre Lichtgeschwindigkeit um den Kern (Masse m_p , Ladung $+e$).

Die Umlaufbahn ist stabil, weil die Zentrifugalkraft, die auf das Elektron wirkt (mv^2/r), gleich ist der Coulombschen Anziehungskraft zwischen Elektron und Kern ($e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$), d.h. es gilt:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \text{ oder } mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad \epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Energie E des Elektrons auf seiner Umlaufbahn setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie E_{pot} und der kinetischen Energie E_{kin} :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \\ E_{\text{kin}} &= \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}; \quad E_{\text{pot}} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -2 E_{\text{kin}} \\ E &= -2 E_{\text{kin}} + E_{\text{kin}} = -E_{\text{kin}} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \end{aligned}$$

Nach der Energiegleichung sind für das Elektron (in Abhängigkeit vom Radius r) alle Werte erlaubt von 0 (für $r = \infty$) bis ∞ (für $r = 0$). Damit das Modell mit den Atomspektren vereinbar ist, ersann *N. Bohr* eine **Quantisierungsbedingung**. Er verknüpfte den **Bahndrehimpuls (mvr)** des Elektrons mit dem **Planckschen Wirkungsquantum h** (beide haben die Dimension einer Wirkung):

$$mvr = n \cdot h/2\pi; \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Für n (= **Hauptquantenzahl**) dürfen nur ganze Zahlen (1, 2, ... bis ∞) eingesetzt werden. Zu jedem Wert von n gehört eine Umlaufbahn mit einer bestimmten Energie, welche einem „stationären“ **Zustand (diskretes Energieniveau)** des Atoms entspricht. Kombiniert man die Gleichungen für v und E mit der Quantisierungsvorschrift, erhält man für den Bahnradius und die Energie des Elektrons auf einer Umlaufbahn:

$$v = \frac{e^2}{2h \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{1}{n}; \quad r = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2} \cdot n^2 \quad \text{und} \quad E = -\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Für $n = 1$ ist $r_1 = 52,84 \text{ pm}$ und $E_1 = -1313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $n = 2$ ist $r_2 = 212 \text{ pm}$ und $E_2 = -328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Für $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ gilt für die Energiewerte: $E = E_1, \frac{1}{4}E_1, \frac{1}{9}E_1, \frac{1}{16}E_1, \dots$

$r_1 = a_0$ heißt auch **Bohrscher Atomradius** (vom H-Atom).

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

Durch das negative Vorzeichen wird deutlich gemacht, dass der Wert für E_2 weniger negativ ist als derjenige für E_1 . Daraus folgt, dass der Zustand E_1 die niedrigere Energie besitzt.

Der stabilste Zustand eines Atoms (Grundzustand) ist der Zustand niedrigster Energie.

Höhere Zustände (Bahnen) heißen **angeregte Zustände**. Abb. 4 zeigt die Elektronenbahnen und die zugehörigen Energien für das Wasserstoffatom in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n .

Der Energieabstand der *Bohrschen* Kreisbahnen nimmt wegen $1/n^2$ (in der Energieformel) mit zunehmenden n ab.

2.3.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)

Nach *N. Bohr* sind Übergänge zwischen verschiedenen Bahnen bzw. energetischen Zuständen (Energieniveaus) möglich, wenn die Energiemenge, die der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Zuständen entspricht, entweder zugeführt (**absorbiert**) oder in Form von elektromagnetischer Strahlung (Photonen) ausgestrahlt (**emittiert**) wird. Erhöht sich die Energie eines Atoms, und entspricht die Energiezufuhr dem Energieunterschied zwischen zwei Zuständen E_m und E_n , dann wird ein Elektron auf die höhere Bahn mit E_n angehoben. Kehrt es in den günstigeren Zustand E_m zurück, wird die Energiedifferenz $\Delta E = E_n - E_m$ als Licht (Photonen) ausgestrahlt, s. Abb. 4.

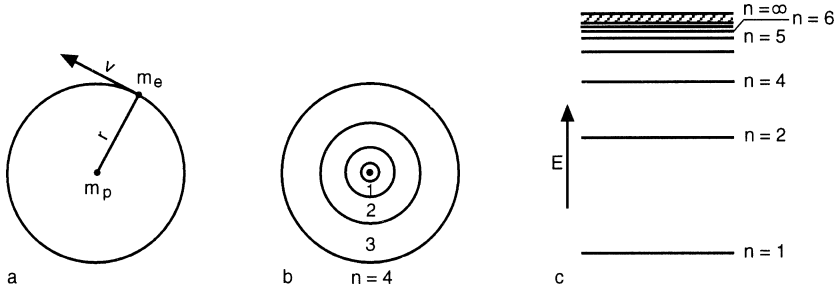


Abb. 4 a-c. Bohrsches Atommodell. **a** Bohrsche Kreisbahn. **b** Bohrsche Kreisbahnen für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3$ und 4 . **c** Energieniveaus für das Wasserstoffatom mit $n = 1, 2, 3, 4 \dots, \infty$

Für den Zusammenhang der Energie eines Photons mit seiner Frequenz ν gilt eine von *Albert Einstein* (1905) angegebene Beziehung:

$$E = h \cdot \nu$$

Die Frequenz einer Spektrallinie in einem Atomspektrum ist demnach gegeben durch $\nu = \Delta E/h$. Die Linien in einem Spektrum entsprechen allen möglichen Elektronenübergängen, vgl. Abb. 5.

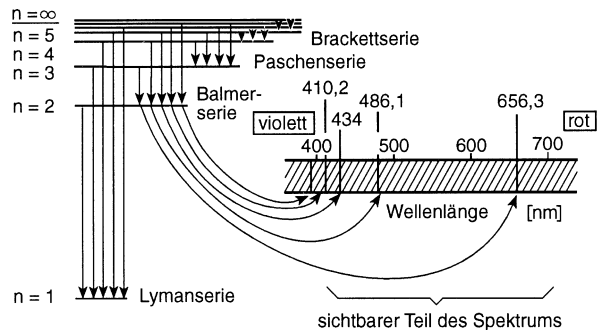


Abb. 5. Elektronenübergänge und Spektrallinien am Beispiel des Wasserstoffspektrums. (Nach *E. Mortimer*)

2.3.3 Verbesserungen des *Bohrschen* Modells

Arnold Sommerfeld und *Kenneth G. Wilson* erweiterten das *Bohrsche* Atommodell, indem sie es auf **Ellipsenbahnen** ausdehnten. Ellipsenbahnen haben im Gegensatz zum Kreis **zwei** Freiheitsgrade, denn sie sind durch die beiden Halbachsen bestimmt. Will man daher die Atomspektren durch Übergänge zwischen Ellipsenbahnen beschreiben, braucht man demzufolge zwei Quantenbedingungen. Man erhält zu der Hauptquantenzahl n die sog. azimutale Quantenzahl k . Um Spektren von Atomen mit mehreren Elektronen erklären zu können, wurde k durch die **Nebenquantenzahl** ℓ ersetzt ($k = \ell - 1$).

Die Nebenquantenzahl ℓ bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons.

$$(\text{Bahndrehimpuls} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad h [\text{Js}] = \text{Wirkung})$$

Als **dritte** Quantenzahl wurde die **magnetische Quantenzahl** m eingeführt.

m bestimmt die Neigung der Ebene einer Ellipsenbahn gegen ein äußeres magnetisches Feld. Der Zahlenwert von m kennzeichnet die räumliche Ausrichtung des Bahndrehimpulses in einer vorgegebenen Richtung.

Trotz dieser und anderer Verbesserungen versagt das *Bohrsche* Modell in mehreren Fällen. Vor allem aber entbehren die stationären Zustände jeder theoretischen Grundlage.

2.4 Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das wellenmechanische Modell berücksichtigt die Beobachtung, dass sich freie Elektronen je nach Versuchsanordnung wie Teilchen mit Masse, Energie und Impuls oder aber wie Wellen (*Louis de Broglie*) verhalten. Ferner beachtet es die **Heisenbergsche Unschärfebeziehung** (von *Werner Heisenberg*, 1927 im Rahmen der Quantenmechanik formuliert), wonach es im atomaren Bereich unmöglich ist, von einem Teilchen gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. D.h. es gibt keine genaue Flugbahn für ein Teilchen.

Das Elektron des Wasserstoffatoms wird als eine kugelförmige, stehende (in sich selbst zurücklaufende) Welle im Raum um den Atomkern aufgefasst. Die maximale Amplitude einer solchen Welle ist eine Funktion der Ortskoordinaten x, y und z : $\psi(x,y,z)$. Das Elektron kann durch eine solche Wellenfunktion beschrieben werden.

ψ selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Nach *Max Born* kann man jedoch das Produkt $|\psi|^2 dx dy dz$ als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, das Elektron in dem Volumenelement $dV = dx dy dz$ anzutreffen (**Aufenthaltswahrscheinlichkeit**).

Nach *Erwin Schrödinger* lässt sich das Elektron auch als Ladungswolke mit der Dichte ψ^2 auffassen (**Elektronendichteverteilung**).

$\underbrace{\psi^2 4\pi r^2 dr}_V =$ Radialverteilungsfunktion = Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer Kugelschale der Dicke dr im Abstand r vom Kern anzutreffen.
(Kugelschale)

1926 verknüpfte *E. Schrödinger* Energie und Welleneigenschaften eines Systems wie des Elektrons im Wasserstoffatom durch eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

oder in Polarkoordinaten (vgl. Abb. 6):

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

oder in stark vereinfachter Form:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi$$

H heißt *Hamilton-Operator* und bedeutet die Anwendung einer Rechenoperation auf ψ . H stellt die allgemeine Form der Gesamtenergie des Systems dar. E ist der Zahlenwert der Energie für ein bestimmtes System.

Wellenfunktionen ψ , die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, heißen Eigenfunktionen. Die Energiewerte E , welche zu diesen Funktionen gehören, nennt man Eigenwerte.

Die möglichen Energiewerte werden durch Randbedingungen festgelegt. Die Eigenfunktionen entsprechen den stationären Zuständen des Atoms im *Bohrschen* Modell.

Ersetzt man die kartesischen Koordinaten durch Polarkoordinaten (Abb. 6), haben die Lösungen der *Schrödinger-Gleichung* die allgemeine Form:

$$\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \equiv \text{Atomorbitale}$$

Diese Eigenfunktionen (Einteilchen-Wellenfunktionen) nennt man **Atomorbitale (AO)** (*Robert S. Mulliken*, 1931).

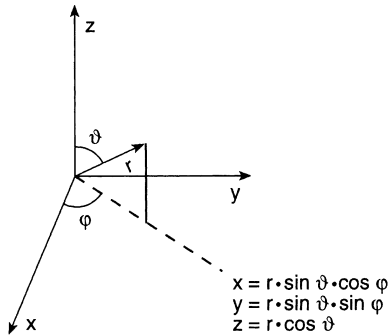


Abb. 6. Polarkoordinaten und ihre Beziehungen zu rechtwinkligen Koordinaten.

$$x = r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi; y = r \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi; z = r \cdot \cos \vartheta$$

Das Wort Orbital ist ein Kunstwort und deutet die Beziehung zum *Bohrschen* Kreis an (englisch: orbit = Planetenbahn, Bereich).

Das Orbital ersetzt die Elektronenbahn (*Bohr*). Als Folge der Unschärfebeziehung kann man nur eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit machen, ein Elektron an diesem oder jenem Punkt im Raum anzutreffen. Es ist jedoch keine Aussage darüber möglich, wie das Elektron von einem zum anderen Punkt gelangt.

Die Indizes n, ℓ, m entsprechen der Hauptquantenzahl n , der Nebenquantenzahl ℓ und der magnetischen Quantenzahl m im verbesserten *Bohrschen* Modell. Die Quantenzahlen ergeben sich in diesem Modell gleichsam von selbst.

Aus mathematischen Gründen gilt:

$\Psi_{n,\ell,m}$ kann nur dann eine Lösung der *Schrödinger*-Gleichung sein, wenn die Quantenzahlen folgende Werte annehmen:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \text{ (ganze Zahlen)}$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \text{ bis } n-1$$

$$m = +\ell, +(\ell-1), \dots, 0, \dots, -(\ell-1), -\ell;$$

m kann maximal $2\ell+1$ Werte annehmen.

Atomorbitale werden durch ihre Nebenquantenzahl ℓ gekennzeichnet, wobei man den Zahlenwerten für ℓ aus historischen Gründen Buchstaben in folgender Weise zuordnet:

$\ell = 0,$	$1,$	$2,$	$3,$	$\dots$
s,	p,	d,	f,	$\dots$

Man sagt, ein Elektron besetzt ein Atomorbital, und meint damit, dass es durch eine Wellenfunktion beschrieben werden kann, die eine Lösung der *Schrödinger-Gleichung* ist. Speziell spricht man von einem s-Orbital bzw. p-Orbital und versteht darunter ein Atomorbital, für das die Nebenquantenzahl ℓ den Wert 0 bzw. 1 hat.

Zustände gleicher Hauptquantenzahl bilden eine sog. *Schale*. Innerhalb einer Schale bilden die Zustände gleicher Nebenquantenzahl ein sog. *Niveau* (Unterschale): z.B. s-Niveau, p-Niveau, d-Niveau, f-Niveau.

Den Schalen mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ werden die Buchstaben **K, L, M** usw. zugeordnet.

Elektronenzustände, welche die gleiche Energie haben, nennt man *entartet*. Im freien Atom bestehen das p-Niveau aus drei, das d-Niveau aus fünf und das f-Niveau aus sieben entarteten AO.

2.4.1 Elektronenspin

Die Quantenzahlen n , ℓ und m genügen nicht zur vollständigen Erklärung der Atomspektren, denn sie beschreiben gerade die Hälfte der erforderlichen Elektronenzustände. Dies veranlasste 1925 *George E. Uhlenbeck* und *Samuel A. Goudsmit* zu der Annahme, dass jedes Elektron neben seinem räumlich gequantelten Bahndrehimpuls einen Eigendrehimpuls hat. Dieser kommt durch eine Drehung des Elektrons um seine eigene Achse zustande und wird **Elektronenspin** genannt. Der Spin ist ebenfalls gequantelt. Je nachdem ob die Spinstellung parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls ist, nimmt die **Spinquantenzahl s** die Werte $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ an. Die Spinrichtung wird durch einen Pfeil angedeutet: $\uparrow$ bzw. $\downarrow$. (Die Werte der Spinquantenzahl wurden spektroskopisch bestätigt.)

Beachte: Mit dem Elektronenspin ist ein magnetisches Moment verbunden

Durch die vier Quantenzahlen n , ℓ , m und s ist der Zustand eines Elektrons im Atom eindeutig charakterisiert.

Jeder Satz aus den vier Quantenzahlen kennzeichnet einen anderen Typ von Elektronenbewegung.

n	gibt die „Schale“ an (K, L, M usw.) und bestimmt die Orbitalgröße.
ℓ	gibt Auskunft über die Form eines Orbitals (s, p, d usw.).
m	gibt Auskunft über die Orientierung eines Orbitals im Raum.
s	gibt Auskunft über die Spinrichtung (Drehsinn) eines Elektrons.

2.4.2 Graphische Darstellung der Atomorbitale

Der Übersichtlichkeit wegen zerlegt man oft die Wellenfunktion $\psi_{n,\ell,m}$ in ihren sog. **Radialteil $R_{n,\ell}(r)$** , der nur eine Funktion vom Radius r ist, und in die sog.

Winkelfunktion $Y_{\ell,m}(\varphi,\vartheta)$. Beide Komponenten von ψ werden meist getrennt betrachtet.

Winkelfunktionen $Y_{\ell,m}(\varphi,\vartheta)$

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= 1/2\sqrt{\pi} && \equiv s - \text{AO} \\
 Y_{1,0} &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \cos \vartheta && \equiv p_z - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \sin \vartheta \cos \varphi && \equiv p_x - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) &= \left(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\right) \sin \vartheta \sin \varphi && \equiv p_y - \text{AO} \\
 Y_{2,0} &= \left(\sqrt{5}/4\sqrt{\pi}\right) (3 \cos^2 \vartheta - 1) && \equiv d_{z^2} - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin^2 \vartheta \cos 2 \varphi && \equiv d_{x^2-y^2} - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin 2 \vartheta \sin \varphi && \equiv d_{yz} - \text{AO} \\
 \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin 2 \vartheta \cos \varphi && \equiv d_{xz} - \text{AO} \\
 -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) &= \left(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi}\right) \sin^2 \vartheta \sin 2 \varphi && \equiv d_{xy} - \text{AO}
 \end{aligned}$$

Beachte: Die Winkelfunktionen $Y_{\ell,m}$ sind von der Hauptquantenzahl n unabhängig. Sie sehen daher für alle Hauptquantenzahlen (und damit für alle Elemente) gleich aus. $Y_{\ell,m}$ bestimmt das räumliche „Aussehen“ der Orbitale.

Zur bildlichen Darstellung der Winkelfunktion benutzt man häufig sog. **Polar-diagramme**. Die Diagramme entstehen, wenn man den Betrag von $Y_{\ell,m}$ für jede Richtung als Vektor vom Koordinatenursprung ausgehend aufträgt. Die Richtung des Vektors ist durch die Winkel φ und ϑ gegeben. Sein Endpunkt bildet einen Punkt auf der Oberfläche der räumlichen Gebilde in Abb. 7–9. **Die Polardiagramme haben für unterschiedliche Kombinationen von ℓ und m verschiedene Formen oder Orientierungen.**

Für **s-Orbitale** ist $\ell = 0$. Daraus folgt: m kann $2 \cdot 0 + 1 = 1$ Wert annehmen, d.h. m kann nur Null sein. Das Polardiagramm für s-Orbitale ist daher **kugelsymmetrisch**.

Für **p-Orbitale** ist $\ell = 1$. m kann demnach die Werte $-1, 0, +1$ annehmen. Diesen Werten entsprechen drei verschiedene Orientierungen der p-Orbitale im Raum. Die Richtungen sind identisch mit den Achsen des kartesischen Koordinatenkreuzes. Deshalb unterscheidet man meist zwischen **p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen**. Die Polardiagramme dieser Orbitale ergeben **hantelförmige Gebilde**. Beide Hälften einer solchen Hantel sind durch eine sog. **Knotenebene** getrennt. In dieser Ebene ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons praktisch Null.

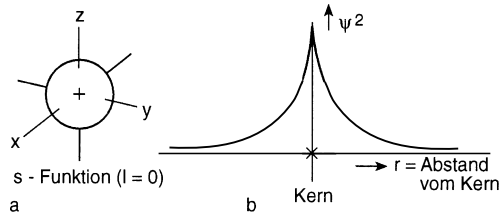


Abb. 7. **a** Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{0,0}$. Es ist nur eine Konturlinie gezeichnet, welche etwa 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons entspricht. **b** Elektronendichteverteilung im 1s-AO

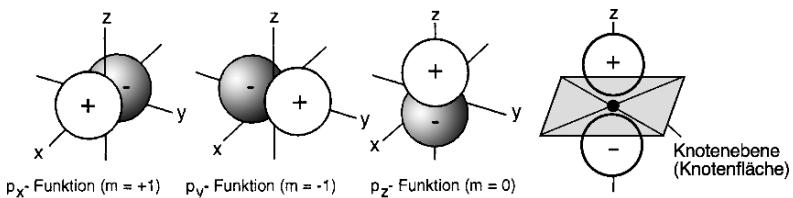


Abb. 8. Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{1,m}$

Beim Durchgang durch die Knotenebene ändert sich das Vorzeichen der Funktion von + nach – bzw. von – nach + (= Phasenwechsel der Funktion). Höhere p-Orbitale (3p, 4p, ...) haben die gleiche äußere Gestalt wie 2p-AO. Sie besitzen jedoch noch innere Knotenflächen in den einzelnen Orbitallappen.

Bei den d-AO sind *zwei* Knotenebenen, bzw. *zwei* kegelförmige Knotenflächen vorhanden. Gegenüberliegende Orbitallappen haben daher gleiches Vorzeichen.

Höhere d-Orbitale (4d, 5d, ...) enthalten auch innere Knotenflächen.

Das d_{z^2} -AO kann man sich zu gleichen Teilen aus $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$ zusammengesetzt denken.

Anmerkung: Die Vorzeichen in den Abb. 7–9 ergeben sich aus der mathematischen Beschreibung der Elektronen durch Wellenfunktionen. Bei der Kombination von Orbitalen bei der Bindungsbildung und der Konstruktion von Hybrid-Orbitalen werden die Vorzeichen berücksichtigt.

Für **d-Orbitale** ist $\ell = 2$. m kann somit die Werte annehmen: $-2, -1, 0, +1, +2$. Abb. 9 zeigt die graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$ dieser fünf d-Orbitale. Vier d-Orbitale sind rosettenförmig. Beachte, dass gegenüberliegende Orbitallappen gleiches Vorzeichen haben, weil an zwei Knotenebenen eine Vorzeichenumkehr stattfindet.

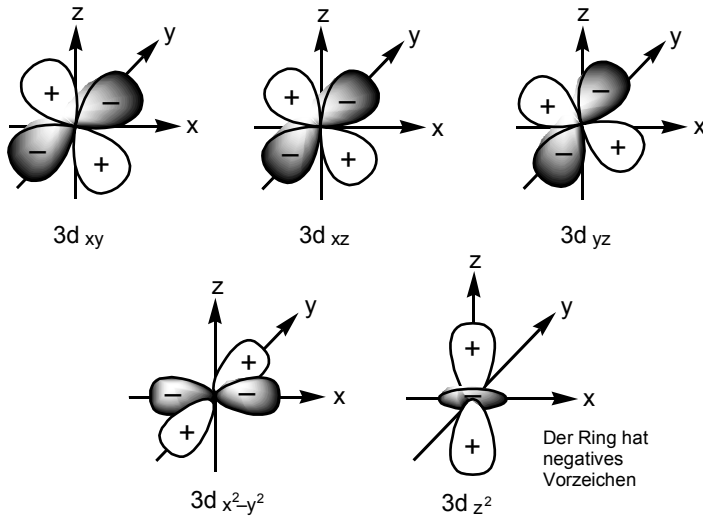


Abb. 9. Graphische Darstellung der Winkelfunktion $Y_{2,m}$

Radialteil $R_{n,\ell}(r)$ für s-, p- und d-Orbitale

$$R_{1,0} \equiv 1s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{2,0} \equiv 2s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[1 - \frac{Zr}{2a_0} \right]$$

$$R_{3,0} \equiv 3s \quad : \quad 2 \cdot \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[1 - 2 \frac{Zr}{3a_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right]$$

$$R_{2,1} \equiv 2p \quad : \quad \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[\frac{Zr}{2a_0} \right]$$

$$R_{3,1} \equiv 3p \quad : \quad \frac{2}{3} \sqrt{2} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\frac{Zr}{3a_0} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \right]$$

$$R_{3,2} \equiv 3d \quad : \quad \frac{4}{3\sqrt{10}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \left[\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]$$

Z ist die Kernladung. Für das Wasserstoffatom ist $Z = 1$.

r = Radius; $a_0 = 52,84 \text{ pm}$ (Bohrscher Atomradius)

Der Radialteil $R_{n,\ell}(r)$ ist außer von der Nebenquantenzahl ℓ auch von der Hauptquantenzahl n abhängig.

Abb. 10 zeigt die Radialfunktionen $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat von $R_{n,\ell}(r)$ multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel vom Radius r um den Atomkern in Abhängigkeit von r (Entfernung vom Kern).

In Abb. 10 sieht man, dass die Radialfunktion für das **2s-Orbital** einmal den Wert 0 annimmt. Das **2s-Orbital** besitzt *eine* kugelförmige *Knotenfläche*. Das **3s-Elektron** besitzt *zwei* *Knotenflächen*. Auch das 3p-AO besitzt eine Knotenfläche; s. hierzu Abb. 11.

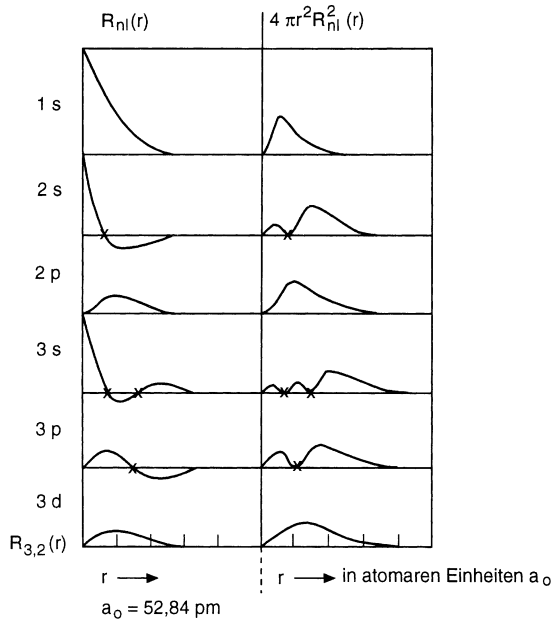
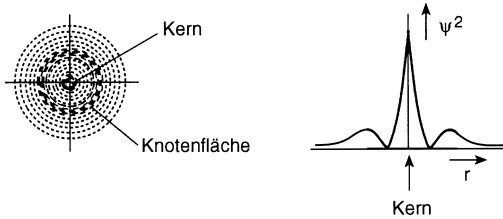


Abb. 10. Radialfunktionen $R_{n,\ell}(r)$ und das Quadrat von $R_{n,\ell}(r)$ multipliziert mit der Oberfläche ($4\pi r^2$) einer Kugel vom Radius r um den Atomkern in Abhängigkeit von r

Abb. 11. ψ^2 von 2s-Elektronen

Atomorbitale sind das **Produkt aus Radialfunktion und Winkelfunktion**.

Atomorbitale: $\psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m}(\varphi, \vartheta)$

Für das **1s-AO** ergibt sich:

$$\psi_{1,0,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

und entsprechend für das **2s-AO**:

$$\psi_{2,0,0} = 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \left[1 - \frac{Zr}{2a_0} \right] \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Abb. 11 veranschaulicht ψ^2 für 2s-Elektronen.

Den Unterschied zwischen der Winkelfunktion und einem kompletten Orbital verdeutlicht Abb. 12 am Beispiel eines 2p-Orbitals.

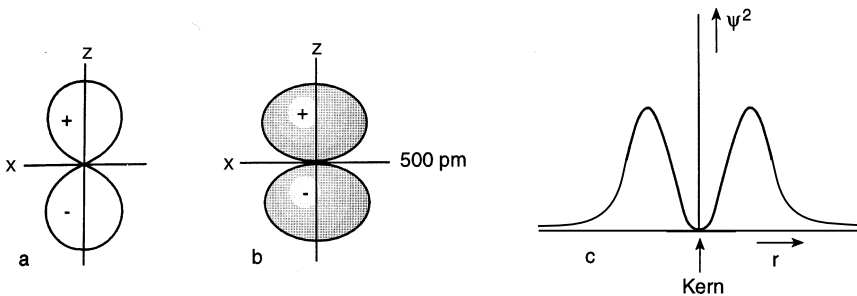


Abb. 12. **a** Darstellung der Winkelfunktion: $Y_{1,m}$. **b** Darstellung eines „kompletten“ 2p-Orbitals des H-Atoms durch Begrenzungsflächen. Durch Rotation um die senkrechte Achse entsteht das dreidimensionale Orbital, wobei ein Elektron in diesem Orbital mit 99 %iger Wahrscheinlichkeit innerhalb des Rotationskörpers anzutreffen ist. **c** Darstellung von ψ^2 von 2p-Elektronen

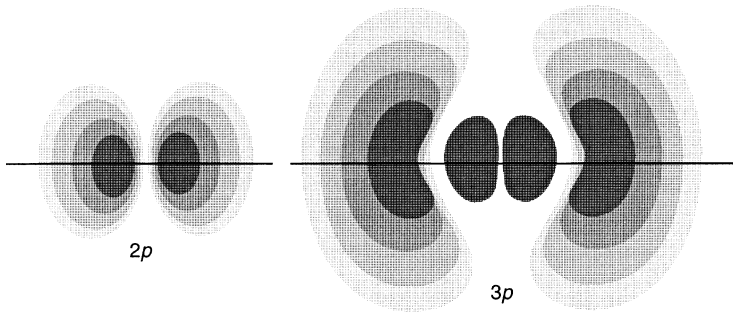


Abb. 13. Konturliniendiagramm für 2p- und 3p-Orbitale. Die verschiedenen schraffierten Zonen entsprechen von innen nach außen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %, 40 %, 60 % und 80x%. (Nach *Becker u. Wentworth*, 1976)

2.4.3 Mehrelektronenatome

Die *Schrödinger*-Gleichung lässt sich für Atome mit mehr als einem Elektron nicht exakt lösen. Das *Coulomb*-Potenzial ist wegen der Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen (Anziehung) und zwischen den Elektronen untereinander (Abstoßung) sehr kompliziert. Man kann aber die Elektronenzustände in einem Mehrelektronenatom näherungsweise durch Wasserstoff-Orbitale wiedergeben, wenn man die Abhängigkeit der Orbitale von der Hauptquantenzahl berücksichtigt. Die Anzahl der Orbitale und ihre Winkelfunktionen sind die gleichen wie im Wasserstoffatom.

Jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms wird wie das Elektron des Wasserstoffatoms durch die vier Quantenzahlen n , ℓ , m und s beschrieben.

2.5 Pauli-Prinzip, Pauli-Verbot

Nach einem von *Wolfgang Pauli* ausgesprochenen Prinzip stimmen keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein. Für die Formulierung des Ausschließungsprinzips erhielt der gebürtige Wiener 1945 den Nobelpreis für Physik

Haben zwei Elektronen z.B. gleiche Quantenzahlen n , ℓ , m , müssen sie sich in der Spinquantenzahl s unterscheiden. Hieraus folgt:

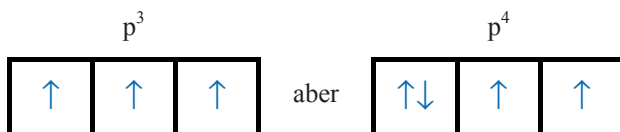
Ein Atomorbital kann höchstens mit zwei Elektronen, und zwar mit antiparallelem Spin besetzt werden.

2.6 Hundsche Regel

Besitzt ein Atom energetisch gleichwertige (entartete) Elektronenzustände, z.B. für $\ell = 1$ drei entartete p-Orbitale, und werden mehrere Elektronen eingebaut, so erfolgt der Einbau derart, dass die Elektronen die Orbitale zuerst mit parallelem Spin besetzen. Anschließend erfolgt paarweise Besetzung mit antiparallelem Spin, falls genügend Elektronen vorhanden sind.

Diese Regel wurde 1927 von *Friedrich Hund* empirisch gefunden. Er starb 1997 in Göttingen in seinem 102. Lebensjahr.

Beispiel: Es sollen drei und vier Elektronen in ein p-Niveau eingebaut werden:



Beachte: Niveaus unterschiedlicher Energie werden in der Reihenfolge zunehmender Energie mit Elektronen besetzt (Abb. 14).

Die Elektronenzahl in einem Niveau wird als Index rechts oben an das Orbital-symbol geschrieben. Die Kennzeichnung der Schale, zu welcher das Niveau gehört, erfolgt so, dass man die zugehörige Hauptquantenzahl vor das Orbital-symbol

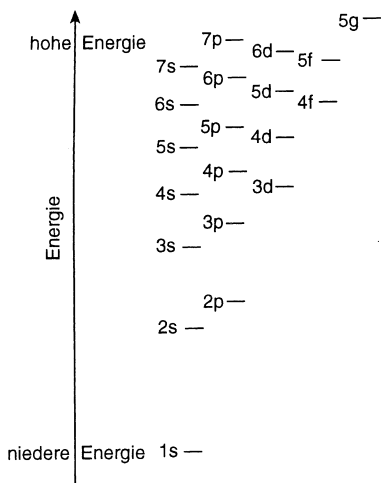


Abb. 14. Energieniveauschema für vielelektronige Atome

schreibt. *Beispiel:* $1s^2$ (sprich: eins s zwei) bedeutet: In der K-Schale ist das s-Niveau mit zwei Elektronen besetzt.

Die Elektronenanordnung in einem Atom nennt man auch seine **Elektronenkonfiguration**. Jedes Element hat seine charakteristische Elektronenkonfiguration, s. S. 41.

Abb. 14 gibt die energetische Reihenfolge der Orbitale in (neutralen) Mehrelektronenatomen an, wie sie experimentell gefunden wird.

Ist die Hauptquantenzahl $n = 1$, so existiert nur das $1s$ -AO.

Besitzt ein Atom ein Elektron und befindet sich dieses im $1s$ -AO, besetzt das Elektron den stabilsten Zustand (Grundzustand).

Abb. 15 zeigt den Zusammenhang zwischen den vier Quantenzahlen und die mögliche Besetzung der einzelnen Schalen und Niveaus mit Elektronen.

Die maximale Elektronenzahl einer Schale ist $2n^2$.

Für die Reihenfolge der Besetzung beachte Abb. 14!

Schale	Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Elektronentypus	Magnetische Quantenzahl m	Spinquantenzahl $s = \pm 1/2$	Elektronen je Teilschale maximal	Maximale Elektronenzahl für die ganze Schale
K	1	0	s	0	$\pm 1/2$	2	2
L	2	0	s	0	$\pm 1/2$	2	8
		1	p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
M	3	0	s	0	$\pm 1/2$	2	18
		1	p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	$5 \times 2 = 10$	
N	4	0	s	0	$\pm 1/2$	2	32
		1	p	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	$3 \times 2 = 6$	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	$5 \times 2 = 10$	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm 1/2$	$7 \times 2 = 14$	

Abb. 15. Zusammenhang zwischen den vier Quantenzahlen und die mögliche Besetzung der einzelnen Schalen und Niveaus mit Elektronen

Beachte: In Abb. 14 sieht man 1. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus werden mit höherer Hauptquantenzahl n kleiner. 2. Bei gleichem Wert für n ergeben sich wegen verschiedener Werte für ℓ und m unterschiedliche Energiewerte; so ist das 4s-Niveau energetisch günstiger (tieferer Energiewert) als das 3d-Niveau. Siehe auch S. 40 und 41.

Geschichtliches:

Elektron: Experimenteller Nachweis sowie Beschreibung seiner Eigenschaften
Joseph John Thomson 1897 („Kathodenstrahlen“).

Proton: „Kanalstrahlen“ *Eugen Goldstein* 1886.
Protonenmasse: *J. J. Thomson* 1906.

Neutron: 1920 von *Ernest Rutherford* postuliert.
1932 von *James Chadwick* nachgewiesen.

3 Periodensystem der Elemente

Das 1869 von *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew* und *Lothar Meyer* unabhängig voneinander aufgestellte Periodensystem der Elemente ist ein gelungener Versuch, die Elemente auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften zu ordnen. Beide Forscher benutzten die Atommasse als ordnendes Prinzip. Da die Atommasse von der Häufigkeit der Isotope eines Elements abhängt, wurden einige Änderungen nötig, als man zur Ordnung der Elemente ihre Kernladungszahl heranzog. *Henry Moseley* konnte 1913 experimentell ihre lückenlose Reihenfolge bestätigen. Er erkannte, dass zwischen der reziproken Wellenlänge ($1/\lambda$) der K_α -Röntgenlinie und der Kernladungszahl (Z) aller Elemente die Beziehung besteht:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R_\infty (Z-1)^2 \quad (R_\infty = \text{Rydberg-Konstante})$$

Damit war es möglich, aus den Röntgenspektren der Elemente ihre Kernladungszahl zu bestimmen.

Anmerkung: K_α -Linie heißt diejenige Emissionslinie, die man erhält, wenn mit Kathodenstrahlen ein Elektron aus der K-Schale herausgeschossen wird und sein Platz von einem Elektron aus der L-Schale eingenommen wird. Einzelheiten s. Lehrbücher der Physik.

Ordnet man die Elemente mit zunehmender **Kernladungszahl = Ordnungszahl** und fasst chemisch ähnliche („verwandte“) Elemente in Gruppen zusammen, erhält man das „**Periodensystem der Elemente**“ (PSE), wie es Abb. 19 auf S. 45 zeigt.

Geschichtliches

1829	Triadenregel, <i>Johann Wolfgang Döbereiner</i> (1780–1849)
1864	Charakteristische Elementgruppen, <i>Lothar Meyer</i> (1830–1895)
1865	Gesetz der Oktaven, <i>John Newlands</i> (1838–1898)
1869	Periodensystem der Elemente von <i>Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew</i> (1834–1907) und <i>Lothar Meyer</i>

Eine logische Ableitung des Periodensystems aus den Elektronenzuständen der Elemente erlaubt das „**Aufbauprinzip**“. Ausgehend vom Wasserstoffatom werden die Energieniveaus entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge mit Elektronen besetzt. Abb. 16 zeigt die Reihenfolge der Besetzung. Tabelle 6 und Abb. 17 enthalten das Ergebnis in Auszügen.

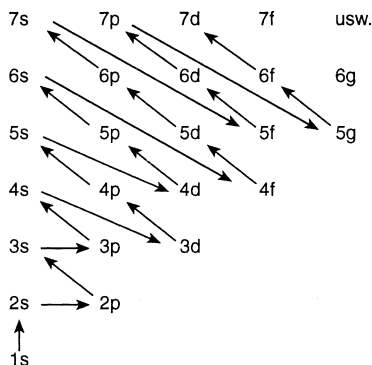


Abb. 16. Reihenfolge der Besetzung von Atomorbitalen

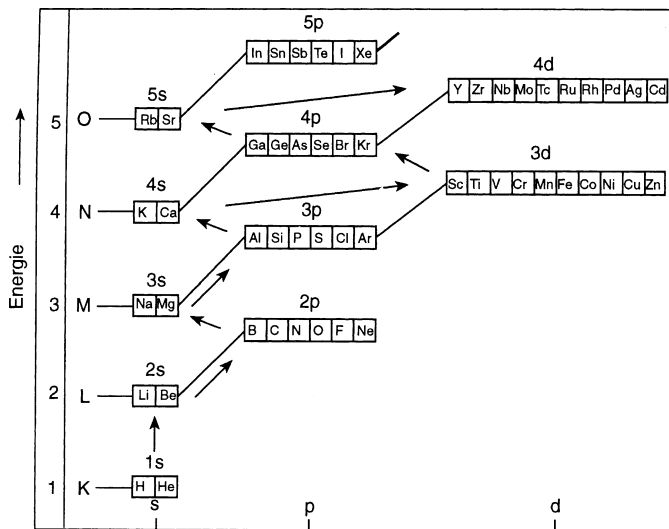


Abb. 17. Energieniveauschemata der wichtigsten Elemente. Die Niveaus einer Schale sind jeweils miteinander verbunden. Durch Pfeile wird die Reihenfolge der Besetzung angezeigt

Erläuterungen zu Abb. 16 und Abb. 17:

Bei der Besetzung der Energieniveaus ist auf folgende Besonderheit zu achten:

Nach der Auffüllung der **3p**-Orbitale mit sechs Elektronen bei den Elementen Al, Si, P, S, Cl, Ar wird das **4s**-Orbital bei den Elementen **K** (s^1) und **Ca** (s^2) besetzt.

Jetzt wird bei **Sc** das erste Elektron in das **3d**-Niveau eingebaut. **Sc** ist somit das **erste Übergangselement** (s. S. 42). Es folgen: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Zn hat die Elektronenkonfiguration $4s^2 3d^{10}$.

Anschließend wird erst das **4p**-Niveau besetzt bei den Elementen Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

Aus Tabelle 6 geht hervor, dass es Ausnahmen von der in Abb. 16 angegebenen Reihenfolge gibt. **Halb-** und **vollbesetzte** Niveaus sind nämlich besonders stabil; außerdem ändern sich die Energiewerte der Niveaus mit der Kernladungszahl. Bei höheren Schalen werden zudem die Energieunterschiede zwischen einzelnen Niveaus immer geringer, vgl. Abb. 14, S. 36.

Tabelle 6. Besetzung der Energieniveaus

Z		K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2	1				
6	C	2	2	2				
7	N	2	2	3				
8	O	2	2	4				
9	F	2	2	5				
10	Ne	2	2	6				
11	Na	2	2	6	1			
12	Mg	2	2	6	2			
13	Al	2	2	6	2	1		
14	Si	2	2	6	2	2		
15	P	2	2	6	2	3		
16	S	2	2	6	2	4		
17	Cl	2	2	6	2	5		
18	Ar	2	2	6	2	6		
19	K	2	2	6	2	6	1	
20	Ca	2	2	6	2	6	2	

Tabelle 6. Besetzung der Energieniveaus (Fortsetzung)

Z		K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s
21	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
37	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1		
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6	2	
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2	
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2	
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2	
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2	
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	

Tabelle 6. Besetzung der Energieniveaus (Fortsetzung)

Z		K	L	M	N	O	P	Q
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2	
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2	
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2	
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2	
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	At.	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
103	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2
104	Ku	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2

Die Ordnungszahl der Elemente mit anomaler Elektronenkonfiguration, die Symbole sowie die äußeren Elektronen der Edelgase sind **blau** gedruckt.

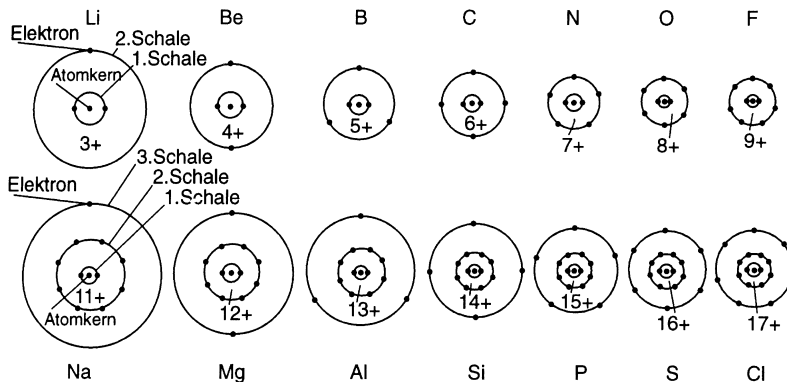


Abb. 18. Elektronenschalen und relative Atomradien der Elemente Lithium bis Chlor

Eine vereinfachte Darstellung des Atomaufbaus nach dem *Bohrschen* Atommodell für die Elemente Lithium bis Chlor zeigt Abb. 18.

Das Periodensystem lässt sich unterteilen in **Perioden** und **Gruppen**.

Es gibt 7 Perioden und 16 Gruppen (8 Haupt- und 8 Nebengruppen, ohne Lanthanoide und Actinoide), s. auch Abb. 19.

Die **Perioden** sind die (horizontalen) Zeilen.

Innerhalb einer Periode sind die Elemente von links nach rechts nach steigender Ordnungszahl bzw. Elektronenzahl angeordnet. So hat z. B. Calcium (Ca) ein Elektron mehr als Kalium (K) oder Schwefel (S) ein Elektron mehr als Phosphor (P).

Elemente, die in einer (vertikalen) Spalte untereinander stehen, bilden eine **Gruppe**. Wegen der *periodischen* Wiederholung einer analogen Elektronenkonfiguration besitzen sie **die gleiche Anzahl Valenzelektronen** und sind deshalb einander in gewisser Hinsicht chemisch ähnlich („Elementfamilie“).

Valenzelektronen sind die Elektronen in den äußeren Schalen, welche zur Bindungsbildung benutzt werden können.

Ihre Anzahl und Anordnung (= Elektronenkonfiguration der Valenzschale) bestimmen die chemischen Eigenschaften.

3.1 Einteilung der Elemente auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration

3.1.1 Edelgase

Bei den Edelgasen sind die Elektronenschalen voll besetzt. Die Elektronenkonfiguration s^2 (bei Helium) und s^2p^6 in der äußeren Schale bei den anderen Edelgasen ist energetisch besonders günstig (= „*Edelgaskonfiguration*“). Edelgase sind demzufolge extrem reaktionsträge und haben hohe Ionisierungsenergien (s. S. 50). Lediglich mit Fluor und Sauerstoff ist bei den schweren Edelgasen Verbindungsbildung möglich; s. hierzu Bd. IV.

3.1.2 Hauptgruppenelemente („repräsentative“ Elemente, s- und p-Block-Elemente)

Bei den *Hauptgruppenelementen* werden beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts die *äußersten* Schalen besetzt (s- und p-Niveaus). Die übrigen Schalen sind entweder vollständig besetzt oder leer.

Die Hauptgruppenelemente sind — nach Gruppen eingeteilt —:

- 1. Gruppe:** Wasserstoff (H), Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs), Francium (Fr)
- 2. Gruppe:** Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba), Radium (Ra)
- 3. Gruppe:** Bor (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In), Thallium (Tl)
- 4. Gruppe:** Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb)
- 5. Gruppe:** Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb), Bismut (Bi)
- 6. Gruppe:** Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te), Polonium (Po)
- 7. Gruppe:** Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I), Astat (At)
- 8. Gruppe:** Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn)

Die Metalle der 1. Gruppe werden auch *Alkalimetalle*, die der 2. Gruppe *Erdalkalimetalle* und die Elemente der 3. Gruppe *Erdmetalle* genannt. Die Elemente der 6. (16.) Gruppe sind die sog. *Chalkogene* und die der 7. (17.) Gruppe die sog. *Halogene*. In der 8. (18.) Gruppe stehen die *Edelgase*.

3.1.3 Übergangselemente bzw. Nebengruppenelemente

Bei den sog. Übergangselementen werden beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts Elektronen in *innere Schalen* eingebaut. Es werden die 3d-, 4d-,

5d- und 6d-Zustände besetzt. Übergangselemente nennt man üblicherweise die Elemente mit den Ordnungszahlen 21–30, 39–48 und 72–80, ferner $_{57}\text{La}$, $_{89}\text{Ac}$, $_{104}\text{Ku}$, $_{105}\text{Ha}$. Sie haben mit Ausnahme der letzten und z.T. vorletzten Elemente jeder „Übergangselementreihe“ unvollständig besetzte d-Orbitale in der **zweit**äußersten Schale. Anomalien bei der Besetzung treten auf, weil **halb- und voll-besetzte Zustände besonders stabil** (energiearm) sind. So hat Chrom (Cr) ein 4s-Elektron, aber fünf 3d-Elektronen, und Kupfer (Cu) hat ein 4s-Elektron und zehn 3d-Elektronen. In Tabelle 6 sind weitere Anomalien gekennzeichnet.

Die Einteilung der Übergangselemente in **Nebengruppen** erfolgt analog zu den Hauptgruppenelementen entsprechend der Anzahl der Valenzelektronen, zu denen s- und d-Elektronen gehören:

Die Elemente der I. Nebengruppe (Ib), Cu, Ag, Au, haben **ein** s-Elektron; die Elemente der VI. Nebengruppe (VIb), Cr, Mo, haben **ein** s- und **fünf** d-Elektronen, und W hat **zwei** s- und **vier** d-Elektronen.

Bei den sog. **inneren Übergangselementen** werden die 4f- und 5f-Zustände der **dritt**äußersten Schale besetzt. Es sind die **Lanthanoiden** oder **Seltenen Erden** (Ce bis Lu, Ordnungszahl 58–71) und die **Actinoiden** (Th bis Lr, Ordnungszahl 90–103). Vgl. hierzu auch Bd. IV.

Beachte: Lanthan (La) besitzt kein 4f-Elektron, sondern ein 5d-Elektron, obwohl das 4f-Niveau energetisch günstiger liegt als das 5d-Niveau. Das erste Element mit 4f-Elektronen ist Ce ($4f^2$).

Da das 5f-Niveau eine ähnliche Energie besitzt wie das 6d-Niveau, finden sich auch unregelmäßige Besetzungen bei den Actinoiden, s. Tabelle 6.

Alle Übergangselemente sind Metalle. Die meisten von ihnen bilden Komplexverbindungen. Sie kommen in ihren Verbindungen meist in mehreren Oxidationsstufen vor.

3.2 Valenzelektronenzahl und Oxidationsstufen

Die Elektronen in den äußeren Schalen der Elemente sind für deren chemische und z.T. auch physikalische Eigenschaften verantwortlich. Weil die Elemente nur mit Hilfe dieser Elektronen miteinander verknüpft werden können, d.h. Bindungen (Valenzen) ausbilden können, nennt man diese Außenelektronen auch **Valenzelektronen**. Ihre Anordnung ist die **Valenzelektronenkonfiguration**.

Die Valenzelektronen bestimmen das chemische Verhalten der Elemente.

Wird einem neutralen chemischen Element durch irgendeinen Vorgang **ein** Valenzelektron entzogen, wird es **einfach** positiv geladen. Es entsteht ein **einwertiges Kation** (s. S. 189). Das Element wird oxidiert (s. S. 203), seine **Oxidationsstufe/Oxidationszahl** (s. S. 201), ist +1. Die Oxidationsstufe –1 erhält man, wenn einem neutralen Element ein Valenzelektron zusätzlich hinzugefügt wird. Es ent-

steht ein **Anion** (s. S. 189). Höhere bzw. tiefere Oxidationsstufen/Oxidationszahlen werden entsprechend durch Subtraktion bzw. Addition mehrerer Valenzelektronen erhalten.

Beachte: Als **Ionen** bezeichnet man geladene Atome und Moleküle. Positiv geladene heißen **Kationen**, negativ geladene **Anionen**. Die jeweilige Ladung wird mit dem entsprechenden Vorzeichen oben rechts an dem Element, Molekül etc. angegeben, z.B. Cl^- , SO_4^{2-} , Cr^{3+} .

3.3 Periodizität einiger Eigenschaften

Es gibt Eigenschaften der Elemente, die sich periodisch mit zunehmender Ordnungszahl ändern.

3.3.1 Atom- und Ionenradien

Abb. 20 zeigt die Atom- und Ionenradien wichtiger Elemente.

Aus Abb. 20 kann man entnehmen, dass die **Atomradien** innerhalb einer **Gruppe von oben nach unten zunehmen** (*Vermehrung der Elektronenschalen*). Innerhalb einer **Periode** nehmen die Atomradien **von links nach rechts ab**, wegen stärkerer Kontraktion infolge zunehmender Kernladung bei *konstanter Schalenzahl*.

Diese Aussagen gelten analog für die Radien der Kationen bzw. Anionen der Hauptgruppenelemente. Bei Nebengruppenelementen sind die Verhältnisse komplizierter.

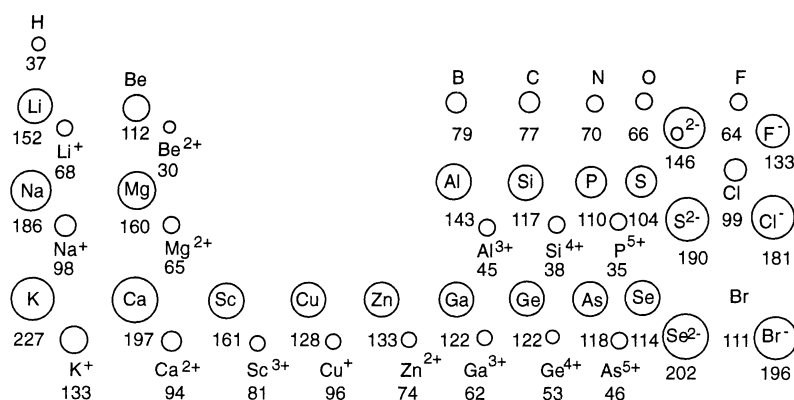


Abb. 20. Atom- und Ionenradien (in pm)

Tabelle 7. Elektronenaffinitäten ausgewählter Elemente in eV ($1 \text{ eV} = 1,60203 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

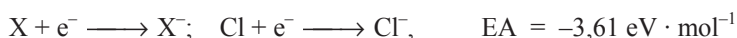
H	-0,75	C	-1,26	F	-3,39	He	+0,5
Li	-0,61	$\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}^-$	-1,46	Cl	-3,61	Ne	+1,2
Na	-0,54	$\text{O}^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$	+8,75	Br	-3,36	Ar	+1,0
K	-0,50	$\text{S} + \text{e}^- \longrightarrow \text{S}^-$	-2,07	I	-3,05	Kr	+1,0
Rb	-0,48	$\text{S}^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$	+5,51			Xe	+0,8

(Nach H. Hotop und W.C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**(3), 731 (1985).

Beachte: Die Vorzeichengebung ist in der Literatur uneinheitlich.)

3.3.2 Elektronenaffinität (EA)

Die Elektronenaffinität (EA) ist definiert als diejenige **Energie**, die mit der Elektronenaufnahme durch ein gasförmiges Atom oder Ion verbunden ist:



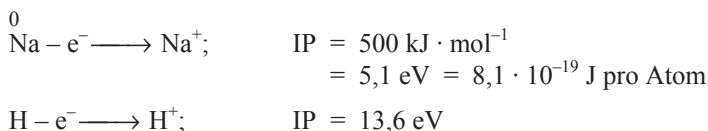
Beispiel: Das Chlor-Atom nimmt ein Elektron auf und geht in das Cl^- -Ion über. Hierbei wird eine Energie von $3,61 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei (negatives Vorzeichen). Nimmt ein Atom mehrere Elektronen auf, so muss Arbeit gegen die abstoßende Wirkung des ersten „überschüssigen“ Elektrons geleistet werden. Die Elektronenaffinität hat dann einen positiven Wert.

Innerhalb einer **Periode** nimmt der Absolutwert der **Elektronenaffinität** im Allgemeinen **von links nach rechts zu** und innerhalb einer **Gruppe von oben nach unten ab**. Tabelle 7 enthält einige Elektronenaffinitäten.

Anmerkung: EA-Werte sind schwierig zu messen. Sie werden meist über einen thermochemischen Kreisprozess berechnet. Die EA ist zahlenmäßig gleich der Ionisierungsenergie des entsprechenden gasförmigen Anions.

3.3.3 Ionisierungspotenzial / Ionisierungsenergie

Unter dem Ionisierungspotenzial IP (Ionisierungsenergie) versteht man die Energie, die aufgebracht werden muss, um von einem gasförmigen Atom oder Ion ein Elektron vollständig abzutrennen:



Wird das *erste* Elektron abgetrennt, spricht man vom *1. Ionisierungspotenzial* usw. Das Ionisierungspotenzial ist direkt messbar und ein Maß für den Energie-

zustand des betreffenden Elektrons bzw. der Stabilität der Elektronenstruktur des Atoms oder Ions (Abb. 21).

Im Allgemeinen nimmt die **Ionisierungsenergie** innerhalb einer **Periode** von **links nach rechts zu** (wachsende Kernladung, größere Anziehung) und innerhalb einer **Gruppe** von **oben nach unten ab** (wachsender Atomradius, größere Entfernung für <Elektron – Atomrumpf>).

Erklärung: Innerhalb einer Periode (konstante Hauptgruppenzahl n) nimmt die effektive Kernladung Z^* mit steigender Ordnungszahl zu, weil die Kernladung zunehmend unvollständig abgeschirmt wird. Dementsprechend wächst die Anziehung zwischen Kern und Elektronenhülle. Innerhalb einer Gruppe kommen neue „Schalen“ hinzu. Die Abschirmung der Kernladung nimmt zu und die Anziehung ab.

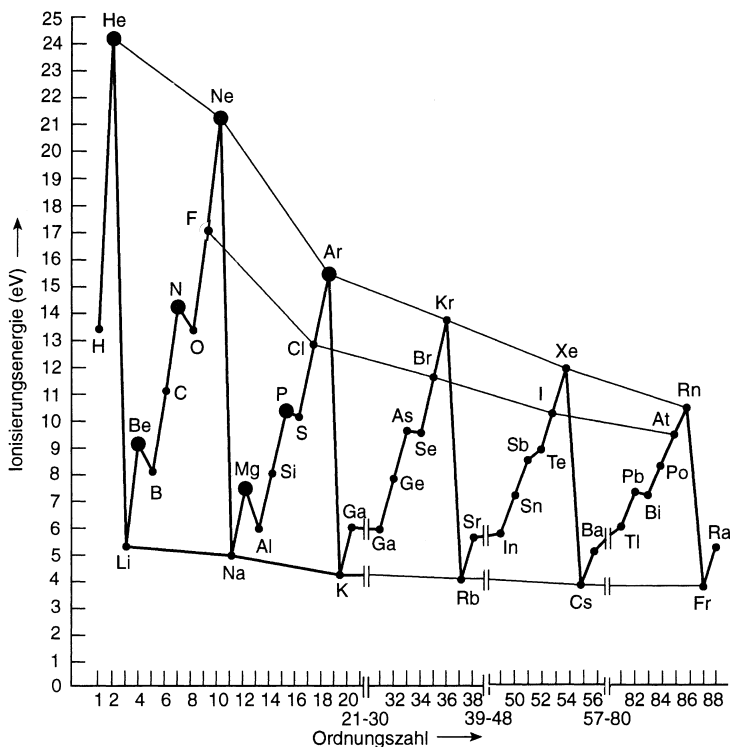


Abb. 21. „Erste“ Ionisierungspotenziale (in eV) der Hauptgruppenelemente. Elemente mit halb- und vollbesetzten Energieniveaus in der K-, L- und M-Schale sind durch einen ausgefüllten Kreis gekennzeichnet. $1 \text{ eV} = 1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. $1 \text{ eV} \cdot N_A = 96,485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Definition: Die effektive Kernladung Z^* ist die Kernladung, welche ein Elektron nach Abzug aller Abschirmungseffekte spürt.

Halbbesetzte und **volle** Energieniveaus sind besonders stabil. Dementsprechend haben Elemente mit diesen Elektronenkonfigurationen vergleichsweise hohe Ionisierungspotenziale.

3.3.4 Elektronegativität

Die Elektronegativität EN oder χ ist nach Linus Pauling (1932) ein Maß für das Bestreben eines Atoms, in einer kovalenten Einfachbindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen.

Abb. 22 zeigt die von *L. Pauling* angegebenen Werte für eine Reihe wichtiger Elemente. Wie man deutlich sehen kann, nimmt die Elektronegativität innerhalb einer **Periode** von links nach rechts zu und innerhalb einer **Gruppe** von oben nach unten meist ab.

Fluor wird als elektronegativstem Element willkürlich die Zahl 4 zugeordnet. Demgemäß handelt es sich bei den Zahlenwerten in Abb. 22 um *relative Zahlenwerte*.

Bei *kovalent* gebundenen Atomen muss man beachten, dass die Elektronegativität der Atome von der jeweiligen *Hybridisierung* abhängt. So erhöht sich z.B. die EN mit dem Hybridisierungsgrad in der Reihenfolge $sp^3 < sp^2 < sp$.

L. Pauling hat seine Werte über die Bindungsenergien in Molekülen ermittelt.

H 2,2						H 2,2
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8	Ca 1,0				Se 2,5	Br 3,0
Rb 0,8	Sr 1,0				Te 2,1	I 2,7
Cs 0,8	Ba 0,9					

Abb. 22. Elektronegativitäten nach *Linus Pauling*

Eine einfache Beziehung für die experimentelle Bestimmung der Elektronegativitätswerte wurde auch von *Robert S. Mulliken* (1934) angegeben:

$$\chi = \frac{\text{IP} + \text{EA}}{2}$$

χ = Elektronegativität; IP = Ionisierungspotenzial; EA = Elektronenaffinität

Die Werte für die Ionisierungspotenziale sind für fast alle Elemente experimentell bestimmt. Für die Elektronenaffinitäten ist dies allerdings nicht in gleichem Maße der Fall.

Die Differenz $\Delta\chi$ der Elektronegativitäten zweier Bindungspartner ist ein Maß für die *Polarität* (= Ionencharakter) der Bindung.

Je größer $\Delta\chi$, umso ionischer (polarer) ist die Bindung.

Beispiele: H–Cl ($\Delta\chi = 0,9$; ca. 20 % Ionencharakter), NaCl ($\Delta\chi = 2,1$; typisches Salz).

Die Elektronegativität nach *Albert L. Allred* und *Eugene G. Rochow* (1958) beruht auf der Überlegung, dass die Elektronegativität proportional zur elektrostatischen Anziehungskraft F ist, die die Kernladung Z auf die Bindungselektronen (von inneren Elektronen abgeschirmt) ausübt:

$$F \propto \frac{e^2 \cdot Z_{\text{eff}}}{r^2}$$

wobei r der Atomradius, e die Elementarladung und Z_{eff} die effektive Kernladungszahl ist.

Weitere Elektronegativitäts-Skalen: Nach *L. C. Allen* wird die Elektronegativität aus dem Energiezustand der Valenzelektronen berechnet, was eine spektroskopische Bestimmung erlaubt. *R. T. Sanderson* führt die Elektronegativität wie *Allred* und *Rochow* auf die effektive Kernladung zurück.

3.3.5 Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente (Abb. 23)

Innerhalb einer Periode nimmt der **metallische** Charakter von links nach rechts ab und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu. Für den **nichtmetallischen** Charakter gelten die entgegengesetzten Richtungen.

Im Periodensystem stehen demzufolge die typischen Metalle links und unten und die typischen Nichtmetalle rechts und oben.

Eine „Trennungslinie“ bilden die so genannten *Halbmetalle* B, Si, Ge, As, Te, die auch in ihrem Verhalten zwischen beiden Gruppen stehen. Die Trennung ist nicht scharf; es gibt eine breite Übergangszone.

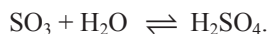
Nichtmetallcharakter zunehmend →							
Metallcharakter zunehmend ↓	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
← Metallcharakter zunehmend (< 10 eV)							
↑ Nichtmetallcharakter zunehmend							

Abb. 23. Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente

Charakterisierung der Metalle. 3/4 aller Elemente sind Metalle, und 9/16 aller binären Systeme sind Metallsysteme. Metalle haben hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, metallischen Glanz, kleine Elektronegativitäten, Ionisierungspotenziale (< 10 eV) und Elektronenaffinitäten. Sie können Oxide bilden und sind in Verbindungen (besonders in Salzen) fast immer der positiv geladene Partner. Metalle sind dehnbar, formbar usw. Sie kristallisieren in sog. Metallgittern, s. S. 104 (über die Bindung in Metallen s. S. 101).

Charakterisierung der Nichtmetalle. Die Nichtmetalle stehen mit Ausnahme des Wasserstoffs im Periodensystem **eine bis vier** Positionen vor einem Edelgas. Ihre Eigenschaften ergeben sich aus den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem. Nichtmetalle haben relativ hohe Ionisierungspotenziale, große Elektronenaffinitäten (für die einwertigen Anionen) und größere Elektronegativitätswerte als Metalle (außer den Edelgasen). Hervorzuheben ist, dass sie meist Isolatoren sind und untereinander **typisch kovalente** Verbindungen bilden, wie H_2 , N_2 , S_8 , Cl_2 , Kohlendioxid (CO_2), Schwefeldioxid (SO_2) und Stickstoffdioxid (NO_2). Nichtmetalloxide sind so genannte *Säureanhydride* und reagieren im Allgemeinen mit Wasser zu Säuren.

Beispiele:



Ausnahme: Sauerstofffluoride, z.B. F_2O .

4 Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie

Die kleinste Kombination von Atomen eines Elements oder verschiedener Elemente, die unabhängig existenzfähig ist, heißt **Molekül**. Ein Molekül ist das kleinste für sich genommen existenzfähige Teilchen einer chemischen **Verbindung**. Eine Verbindung weist dabei völlig neue (andere) Merkmale auf. Sie haben mit denen der Bausteine nichts mehr gemeinsam. Alle Verbindungen (Moleküle) lassen sich in die Elemente zerlegen. Die Zerlegung einer Verbindung in die Elemente zur Bestimmung von Zusammensetzung und Aufbau nennt man **Analyse**, den Aufbau einer Verbindung aus den Elementen bzw. Elementkombinationen **Synthese**.

Ein Molekül wird hinsichtlich seiner Zusammensetzung dadurch charakterisiert, dass man die Elementsymbole seiner elementaren Komponenten nebeneinander stellt. Kommt ein Element in einem Molekül mehrfach vor, wird die Anzahl durch eine tief gestellte Zahl rechts unten am Elementsymbol angegeben. *Beispiele:* Das Wasserstoffmolekül H_2 enthält zweimal das Element Wasserstoff H. Das Wassermolekül enthält zweimal das Element Wasserstoff H und einmal das Element Sauerstoff O. Sein Symbol ist H_2O .

Weitere *Beispiele:* N_2 , O_2 , F_2 , I_2 .

$2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$; ein Schwefelmolekül S_8 ist aus 8 S-Atomen aufgebaut.

Beispiele für einfache Verbindungen sind auch die Alkali- und Erdalkalihalogenuide. Es handelt sich um Kombinationen aus einem Alkalimetall wie Natrium (Na), Kalium (K) oder einem Erdalkalimetall wie Calcium (Ca), Strontium (Sr) oder Barium (Ba) mit den Halogenen Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I).

Die **Formeln** sind den Namen in Klammern zugeordnet: Natriumfluorid (NaF), Natriumchlorid (NaCl), Natriumbromid (NaBr), Calciumchlorid (CaCl_2), Strontiumchlorid (SrCl_2), Bariumchlorid (BaCl_2). Solche Formeln sind **Summenformeln** (Bruttoformeln, empirische Formeln), die nur die Elementzusammensetzung der betreffenden Substanzen angeben. Sie sagen nichts aus über die räumliche Anordnung der Bestandteile.

Auskunft über die räumliche Anordnung der einzelnen Elemente in einer Verbindung und die Molekülgröße gibt die **Strukturformel** (Konstitutionsformel) bzw. das **Raumgitter** bei Salzen und anderen festen Stoffen (vgl. S. 73, 157).

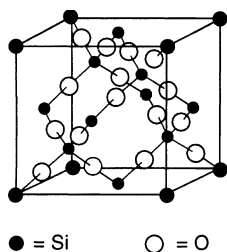
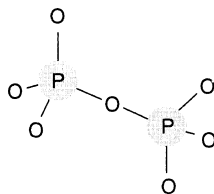
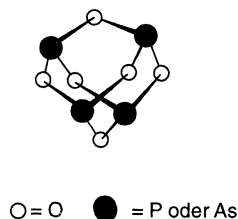


Abb. 24. Cristobalit

Abb. 25. $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Abb. 26. P_4O_6 oder As_4O_6

Einige Beispiele sollen die Unterschiede erläutern:

Methan	Summenformel: CH_4	Strukturformel:	Abb. 48	S. 86
Ammoniak	NH_3	Strukturformel:	Abb. 53	S. 89
Phosphor(III)-oxid	P_4O_6	Strukturformel:	Abb. 26	
Natriumchlorid	$(\text{NaCl})_n$	Raumgitter:	Abb. 29	S. 73
Siliciumdioxid (Cristobalit)	$(\text{SiO}_2)_n$	Raumgitter:	Abb. 24	
Pyrophosphorsäure	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Strukturformel:	Abb. 25	
Arsenoxid (kubisch)	As_4O_6	Strukturformel:	Abb. 26	

Chemische Reaktionen nennt man den Aufbau und Umbau (= Veränderung) von Materie durch Bilden und Aufbrechen chemischer Bindungen.

4.1 Reaktionsgleichungen

Die auf S. 5 angegebenen Grundgesetze der Chemie bilden die Grundlage für die **quantitative** Beschreibung chemischer Reaktionen in Form chemischer **Reaktionsgleichungen**. Hierbei schreibt man die **Ausgangsstoffe** (Reaktionspartner, Reaktanden, Edukte) auf die linke Seite und die **Produkte** auf die rechte Seite des Gleichheitszeichens. Das Wort Gleichung besagt:

Die Anzahl der Atome eines Elements muss auf beiden Seiten der Gleichung insgesamt gleich sein. Die Atome sind nämlich auf beiden Seiten nur verschieden miteinander kombiniert. Materie wird nur umgeordnet.

Die Reaktion von Chlor, Cl_2 , mit Wasserstoff, H_2 , zu Chlorwasserstoff, HCl , kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



Verläuft eine Reaktion weitgehend vollständig von links nach rechts, ersetzt man das Gleichheitszeichen durch einen nach rechts gerichteten Pfeil:



Existiert bei einer bestimmten Reaktion auch eine merkliche Zersetzung der Produkte in die Ausgangsstoffe (= **Rückreaktion**), verwendet man Doppelpfeile. Die Reaktion ist *reversibel*:



Um chemische Gleichungen quantitativ auswerten zu können, benötigt man außer der Atommasse auch die Masse der zusammengesetzten Teilchen (Formel- oder **Molekülmasse** früher Molekulargewicht genannt).

Die Molekülmasse ist die Summe der Atommassen aller Atome eines Moleküls. Sie wird in der Einheit atomare Masseneinheit u angegeben.

Beispiele: Die Molekülmasse von HCl ist $1 + 35,5 = 36,5$; die Molekülmasse von Methan (CH_4) ist $12 + 4 \cdot 1 = 16$.

(Auch hier lässt man, weil Verwechslung ausgeschlossen, die Einheit u weg.)

Einheit der Stoffmenge ist das Mol (Kurzzeichen: mol).

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12/1000 Kilogramm des Nuclids $^{12}_6\text{C}$ enthalten sind.

Ein Mol bezieht sich also auf eine bestimmte Anzahl Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen usw.). Diese Anzahl ist die *Avogadrosche* Konstante N_A ; oft heißt sie auch **Avogadrosche Zahl N_A** .

$$N_A = 6,022\,0943 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} (\pm 1,05 \text{ ppm})$$

(ppm = **p**arts **p**er **m**illion, = 1 Teil auf 10^6 Teile)

Die Größe dieser Zahl wird klar, wenn man bedenkt, dass 602 209 430 000 000 000 000 000 Wasserstoffatome zusammengekommen 1,0079 g wiegen.

Die Stoffmengeneinheit Mol verknüpft die beiden gesetzlichen Einheiten für Massen, das Kilogramm und die atomare Masseneinheit u:

$$\text{u} \cdot \text{mol} = \text{g} \qquad 1 \text{ u} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Mit dem Mol als Stoffmengeneinheit werden die früher üblichen Stoffmengenangaben *Gramm-Atom* (= Substanzmenge in so viel Gramm, wie die Atommasse

angibt) und *Gramm-Molekül* (= Substanzmenge in so viel Gramm einer Verbindung, wie ihre Molekülmasse angibt) überflüssig.

Beispiele:

Unter *1 mol Eisen* (Fe) versteht man N_A Atome Eisen mit der in Gramm ausgedrückten Substanzmenge der Atommasse:

$$1 \text{ mol Fe} = 55,84 \cdot 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 55,84 \text{ g}$$

Unter *1 mol Methan* (CH_4) versteht man N_A Moleküle Methan mit der in Gramm ausgedrückten Substanzmenge 1 mol:

$$1 \text{ mol CH}_4 = (1 \cdot 12,01 + 4 \cdot 1,00) \text{ g} = 16,01 \text{ g}$$

Unter *1 mol Natriumchlorid* (Na^+Cl^-) versteht man $N_A \cdot \text{Na}^+$ -Ionen + $N_A \cdot \text{Cl}^-$ -Ionen mit der zahlenmäßig in Gramm ausgedrückten Substanzmenge:

$$1 \text{ mol NaCl} = 58,5 \text{ g}$$

Für Umsetzungen, an denen gasförmige Stoffe beteiligt sind, braucht man das **Molvolumen V_m** ; Dies ist das Volumen, das N_A Teilchen einnehmen. Man erhält es durch einen Rückschluss aus dem Volumengesetz von *Amedeo Avogadro* (1811), s. S. 5.

Das Molvolumen V_m bei **0 °C** (= 273,15 K) und **1,013 bar** (genau: 1013,25 mbar) ist das **molare Normvolumen V_{mn}** eines *idealen* Gases.

$$\begin{aligned} V_{mn} &= 22,41383 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\approx \mathbf{22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Molvolumens von Gasen sind Umrechnungen zwischen Masse und Volumen möglich.

4.2 Konzentrationsmaße

Die Konzentration eines Stoffes wurde früher meist durch eckige Klammern symbolisiert: $[X]$. Heute verwendet man stattdessen $c(X)$.

Für die Konzentrationen von Lösungen sind verschiedene Angaben gebräuchlich:

1. Die **Stoffmenge $n(X)$** des Stoffes X ist der Quotient aus der *Masse m einer Stoffportion* und der *molaren Masse von X*:

$$n(X) = \frac{m}{M(X)} \quad \text{SI-Einheit: mol}$$

Stoffportion ist die Bezeichnung für einen abgegrenzten Materiebereich, der aus einem Stoff oder mehreren Stoffen oder definierten Bestandteilen von Stoffen bestehen kann. Gekennzeichnet ist die Stoffportion *qualitativ* durch die Bezeichnung des Stoffes, *quantitativ* durch Masse, Volumen, Teilchenzahl und Stoffmenge.

2. a) Die **Stoffmengenkonzentration** (Konzentration) eines Stoffes **X** $c(X)$ in einer Lösung ist der Quotient aus einer *Stoffmenge* $n(X)$ und dem *Volumen* V der Lösung:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} \quad \text{SI-Einheit: mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$c(X)$ wird in der Regel in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben.

Beachte: Die Stoffmengenkonzentration bezogen auf **1 Liter Lösung** wurde früher **Molarität** genannt und mit **M** abgekürzt.

Beispiele: Eine *KCl-Lösung* mit der Stoffmengenkonzentration $c(\text{KCl}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ enthält 0,5 Mol KCl in 1 Liter Lösung.

$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1 Liter NaOH-Lösung enthält 0,1 Mol NaOH = 4 g NaOH. (Die molare Masse $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- b) Die **Molalität** b eines gelösten Stoffes X ist der Quotient aus seiner *Stoffmenge* $n(X)$ und der *Masse* $m(\text{Lm})$ des *Lösemittels*:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{Lm})} \quad \text{SI-Einheit: mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (Lösemittel)}$$

Die Molalität ist unabhängig von Volumenänderungen bei unterschiedlicher Temperatur.

3. Die **Äquivalentstoffmenge** (früher = Molzahl) n_{eq} eines Stoffes X ist der Quotient aus der *Masse einer Stoffportion* und der *molaren Masse des Äquivalents*:

$$n_{\text{eq}} = \frac{m}{M\left[\left(1/z^*\right)X\right]} \quad \text{SI-Einheit: mol}$$

z^* bedeutet die Äquivalenzahl. Sie ergibt sich aus einer Äquivalenzbeziehung (z.B. einer definierten chem. Reaktion). Bei Ionen entspricht sie der Ionenladung.

4. Die **Äquivalentkonzentration** c_{eq} eines Stoffes X ist der Quotient aus der *Äquivalentstoffmenge* n_{eq} und dem *Volumen* V der Lösung:

$$c_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}}}{V} \quad \text{SI-Einheit: mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

c_{eq} wird in der Regel in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben.

Beachte: Die Äquivalentkonzentration c_{eq} eines Stoffes X bezogen auf **1 Liter Lösung** wurde früher **Normalität** genannt und mit **N** abgekürzt.

Zusammenhang zwischen der Stoffmengenkonzentration $c(X)$ und der Äquivalentkonzentration c_{eq} :

$$c_{\text{eq}} = c(X) \cdot z^*$$

Zusammenhang zwischen Stoffmenge $n(X)$ und der Äquivalentstoffmenge n_{eq} :

$$n_{\text{eq}} = n(X) \cdot z^*$$

5. Der **Massenanteil w** eines Stoffes X in einer Mischung ist der Quotient aus der *Masse $m(X)$* und der *Masse der Mischung*:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{Mischung})}$$

Die Angabe des Massenanteils erfolgt durch die Größengleichung; z.B. $w(\text{NaOH}) = 0,32$ oder *in Worten*: Der Massenanteil an NaOH beträgt 0,32 oder 32 %.

Beispiele:

-
- (a) 4,0 g NaCl werden in 40 g Wasser gelöst. Wie groß ist der Massenanteil?

Antwort: Die Masse der Lösung ist $40 + 4 = 44$ g. Der Massenanteil an NaCl beträgt $4 : 44 = 0,09$ oder 9 %.

-
- (b) Wie viel g Substanz sind in 15 g einer Lösung mit dem Massenanteil 0,08 enthalten?

Antwort: $8/100 = x/15$; $x = 1,2$ g

15 g einer Lösung mit dem Massenanteil 0,08 enthalten 1,2 g gelöste Substanz.

Beachte: Der Massenanteil wurde früher auch **Massenbruch** genannt. Man sprach aber meist von **Massenprozent** oder **Gewichtsprozent (Gew.-%)**.

6. Der **Volumenanteil x** eines Stoffes X in einer Mischung aus den Stoffen X und Y ist der Quotient aus dem *Volumen $V(X)$* und der *Summe der Volumina $V(X)$ und $V(Y)$* vor dem Mischvorgang.

$$x(X) = \frac{V(X)}{V(X) + V(Y)}$$

Bei mehr Komponenten gelten entsprechende Gleichungen.

Die Angabe des Volumenanteils erfolgt meist durch die Größengleichung, z.B. $(H_2) = 0,25$ oder *in Worten*: Der Volumenanteil an H_2 beträgt 0,25 bzw. 25 %.

Beachte: Der Volumenanteil wurde früher auch **Volumenbruch** genannt. Man sprach aber meist von einem Gehalt in **Volumen-Prozent (Vol.-%)**.

7. Der **Stoffmengenanteil** x eines Stoffes X in einer Mischung aus den Stoffen X und Y ist der Quotient aus seiner *Stoffmenge* $n(X)$ und der *Summe der Stoffmengen* $n(X)$ und $n(Y)$.

$$x(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)}$$

Bei mehr Komponenten gelten entsprechende Gleichungen.

Die Summe aller Stoffmengenanteile einer Mischung ist 1.

Die Angaben des Stoffmengenanteils x erfolgt meist durch die Größengleichung, z.B. $x(X) = 0,5$ oder *in Worten*: Der Stoffmengenanteil an X beträgt 0,5.

Beachte: Der Stoffmengenanteil wurde früher **Molenbruch** genannt. Man sprach aber meist von **Atom-%** bzw. **Mol-%**.

Bei sehr verdünnten Lösungen (sehr niedrigen Konzentrationen) benutzt man häufig die Konzentrationsangaben **Promille**, Abk. p.m., Zeichen ‰, Tausendstel und **ppb** Abk. für **parts per billion** = Nanogramm, 10^{-9} g.

Beispiele:

- (a) Wie viel g NaCl und Wasser werden zur Herstellung von 5 Liter einer 10 %-igen NaCl-Lösung benötigt?

Antwort: Zur Umrechnung des Volumens in die Masse muss die spez. Masse der NaCl-Lösung bekannt sein. Sie beträgt $1,071 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Demnach wiegen 5 Liter $5 \cdot 1071 = 5355 \text{ g}$. 100 g Lösung enthalten 10 g, d.h. 5355 g enthalten 535,5 g NaCl. Man benötigt also 535,5 g Kochsalz und 4819,5 g Wasser.

- (b) Wie viel Milliliter einer unverdünnten Flüssigkeit sind zur Herstellung von 3 L einer 5%-igen Lösung notwendig? (*Volumenanteil*)

Antwort: Für 100 ml einer 5 %-igen Lösung werden 5 ml benötigt, d.h. für 3000 ml insgesamt $5 \cdot 30 = 150 \text{ ml}$.

- (c) Wie viel ml Wasser muss man zu 100 ml 90 %-igem Alkohol geben, um 70 %-igen Alkohol zu erhalten? (*Volumenanteil*)

Antwort: 100 ml 90 %-iger Alkohol enthalten 90 ml Alkohol. Daraus können $100 \cdot 90 / 70 = 128,6 \text{ ml}$ 70 %-iger Alkohol hergestellt werden, indem man 28,6

ml Wasser zugibt. (Die Alkoholmenge ist in beiden Lösungen gleich, die Konzentrationsverhältnisse sind verschieden.)

- (d) Wie viel ml 70 %-igen Alkohol und wie viel ml Wasser muss man mischen, um 1 Liter 45 %-igen Alkohol zu bekommen? (*Volumenanteil*)

Antwort: Wir erhalten aus 100 ml 70 %-igem insgesamt 155,55 ml 45 %-igen Alkohol. Da wir 1000 ml herstellen wollen, benötigen wir $1000 \cdot 100 / 155,55 = 643$ ml 70 %-igen Alkohol und $1000 - 643 = 357$ ml Wasser (ohne Berücksichtigung der Volumenkontraktion)

Mit dem Mol als Stoffmengeneinheit ergibt sich:

Die Äquivalentkonzentration

$$c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- einer **Säure** (nach Brønsted) ist diejenige Säuremenge, die 1 mol Protonen abgeben kann,
- einer **Base** (nach Brønsted) ist diejenige Basenmenge, die 1 mol Protonen aufnehmen kann,
- eines **Oxidationsmittels** ist diejenige Substanzmenge, die 1 mol Elektronen aufnehmen kann,
- eines **Reduktionsmittels** ist diejenige Substanzmenge, die 1 mol Elektronen abgeben kann.

Beispiele:

- (a) Wie viel Gramm HCl enthält ein Liter einer HCl-Lösung mit $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Gesucht: m in Gramm

$$c_{\text{eq}} = \frac{m}{M[(1/z) \text{HCl}] \cdot V} \quad \text{bzw.}$$

$$m = c_{\text{eq}} \cdot M[(1/z) \text{HCl}] \cdot V$$

Gegeben: $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 1$; $z = 1$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}$

Ergebnis: $m = 1 \cdot 36,5 \text{ g} \cdot 1 = 36,5 \text{ g}$

Ein Liter einer HCl-Lösung mit der Äquivalentkonzentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ enthält 36,5 g HCl.

- (b) Wie viel Gramm H_2SO_4 enthält ein Liter einer H_2SO_4 -Lösung mit $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Gesucht: m in Gramm

Formel:

$$c_{\text{eq}} = \frac{m}{M[(1/z)\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V} \quad \text{bzw.}$$

$$m = c_{\text{eq}} \cdot M[(1/z)\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V$$

Gegeben: $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 1$; $z = 2$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g}$

Ergebnis: $m = 1 \cdot 49 \text{ g} \cdot 1 = 49 \text{ g}$

Ein Liter einer H_2SO_4 -Lösung mit der Äquivalentkonzentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ enthält 49 g H_2SO_4 .

- (c) Wie groß ist die Äquivalentkonzentration einer 0,5 molaren Schwefelsäure in Bezug auf eine Neutralisation?

Gleichungen:

$$c_{\text{eq}} = z \cdot c_i; \quad c_i = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad z = 2$$

$$c_{\text{eq}} = 2 \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Die Lösung hat die Äquivalentkonzentration $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sie ist *einnormal*.

- (d) Eine NaOH-Lösung enthält 80 g NaOH pro Liter. Wie groß ist die Äquivalentmenge n_{eq} ? Wie groß ist die Äquivalentkonzentration c_{eq} ? (= wie viel normal ist die Lösung?)

Gleichungen:

$$n_{\text{eq}} = z \cdot \frac{m}{M}; \quad m = 80 \text{ g}; \quad M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad z = 1$$

$$n_{\text{eq}} = 1 \cdot \frac{80 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2 \text{ mol}; \quad c_{\text{eq}} = \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Es liegt eine 2 N NaOH-Lösung vor.

- (e) Wie groß ist die Äquivalentmenge von 63,2 g KMnO_4 bei Redoxreaktionen im alkalischen bzw. im sauren Medium (es werden jeweils 3 bzw. 5 Elektronen aufgenommen)?

$$n_{\text{eq}} = z \cdot n = z \cdot \frac{m}{M}; M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Im **sauren Medium** gilt:

$$n_{\text{eq}} = 5 \cdot \frac{63,2}{158} \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

Löst man 63,2 g KMnO_4 in Wasser zu 1 Liter Lösung, so erhält man eine Lösung mit der Äquivalentkonzentration $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für Reaktionen in saurem Medium.

Im **alkalischen Medium** gilt:

$$n_{\text{eq}} = 3 \cdot \frac{63,2}{158} \text{ mol} = 1,2 \text{ mol}$$

Die gleiche Lösung hat bei Reaktionen im alkalischen Bereich nur noch die Äquivalentkonzentration $c_{\text{eq}} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- (f) Ein Hersteller verkauft 0,02 molare KMnO_4 -Lösungen. Welches ist der chemische Wirkungswert bei Titrationen?

Gleichungen:

$$c_{\text{eq}} = z \cdot c_i; \quad c_i = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Im **sauren Medium** mit $z = 5$ gilt:

$$c_{\text{eq}} = 5 \cdot 0,02 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Im **alkalischen Medium** mit $z = 3$ gilt

$$c_{\text{eq}} = 3 \cdot 0,02 = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Im sauren Medium entspricht eine 0,02 M KMnO_4 -Lösung also einer KMnO_4 -Lösung mit $c_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, im alkalischen Medium einer KMnO_4 -Lösung mit $c_{\text{eq}} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- (g) Wie groß ist die Äquivalentmenge von 63,2 g KMnO_4 in Bezug auf Kalium (K^+)?

$$n_{\text{eq}} = 1 \cdot \frac{63,2}{158} \text{ mol} = 0,4 \text{ mol}$$

Beim Auflösen zu 1 Liter Lösung ist $c_{\text{eq}} = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Bezug auf Kalium.

- (h) Wie viel Gramm KMnO_4 werden für 1 Liter einer Lösung mit $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ benötigt? (Oxidationswirkung im sauren Medium)

$$c_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}}}{V}; \quad c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad V = 1 \text{ L} \quad (1)$$

$$n_{\text{eq}} = z \cdot \frac{m}{M}; \quad z = 5; \quad m = ?; \quad M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

Einsetzen von (2) in (1) gibt:

$$m = \frac{c_{\text{eq}} \cdot V \cdot M}{z} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 158}{5} \text{ g} = 63,2 \text{ g}$$

Man braucht $m = 63,2 \text{ g KMnO}_4$.

- (i) Für die Redoxtitration von Fe^{2+} -Ionen mit KMnO_4 -Lösung in saurer Lösung ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$) gilt:

$$n_{\text{eq}}(\text{Oxidationsmittel}) = n_{\text{eq}}(\text{Reduktionsmittel})$$

$$\text{hier: } n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-) = n_{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+}) \quad (1)$$

Es sollen 303,8 g FeSO_4 oxidiert werden. Wie viel g KMnO_4 werden hierzu benötigt?

Für FeSO_4 gilt:

$$n_{\text{eq}}(\text{FeSO}_4) = z \cdot \frac{m}{M}; \quad z = 1; \quad M = 151,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad m = 303,8 \text{ g}$$

$$n_{\text{eq}}(\text{FeSO}_4) = 1 \cdot \frac{303,8}{151,9} \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

Für KMnO_4 gilt:

$$n_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = z \cdot \frac{m}{M}; \quad z = 5; \quad M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad m = ?$$

$$n_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 5 \cdot \frac{m}{158}$$

Eingesetzt in (1) ergibt:

$$2 = 5 \cdot \frac{m}{158} \quad \text{oder} \quad m = \frac{316}{5} \text{ g} = 63,2 \text{ g KMnO}_4$$

- (k) Wie viel Liter einer KMnO_4 -Lösung mit $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ werden für die Titration in Aufgabe (i) benötigt?

63,2 g KMnO_4 entsprechen bei dieser Titration einer Äquivalentmenge von

$$n_{\text{eq}} = 5 \cdot \frac{63,2}{158} \text{ mol} = 2 \text{ mol}.$$

Gleichungen:

$$c_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}}}{V}; \quad c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad n_{\text{eq}} = 2 \text{ mol}; \quad V = \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2 \text{ L}$$

Ergebnis: Es werden 2 Liter Titratordlösung gebraucht.

Zusammenfassende Gleichung für die Aufgabe (k):

$$c_{\text{eq}} = \frac{z \cdot m}{V \cdot M}; \quad V = \frac{z \cdot m}{c_{\text{eq}} \cdot M} = \frac{5 \cdot 63,2}{1 \cdot 158} \text{ L} = 2 \text{ L}$$

- (l) Für eine Neutralisationsreaktion gilt die Beziehung:

$$n_{\text{eq}}(\text{Säure}) = n_{\text{eq}}(\text{Base}) \quad (1)$$

Für die Neutralisation von H_2SO_4 mit NaOH gilt demnach:

$$n_{\text{eq}}(\text{Schwefelsäure}) = n_{\text{eq}}(\text{Natronlauge}) \quad (2)$$

Es sollen 49 g H_2SO_4 titriert werden. Wie viel g NaOH werden hierzu benötigt?

Für H_2SO_4 gilt:

$$n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = z \cdot \frac{m}{M}; \quad z = 2; \quad M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad m = 49 \text{ g}$$

$$n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot \frac{49}{98} \text{ mol} = 1 \text{ mol}$$

Für NaOH gilt:

$$n_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = z \cdot \frac{m}{M}; \quad z = 1; \quad M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad m = ?$$

$$n_{\text{eq}}(\text{NaOH}) = 1 \cdot \frac{m}{40}$$

Eingesetzt in die Gleichung (2) ergibt:

$$1 = 1 \cdot \frac{m}{40}; \quad m = 40 \text{ g}$$

Ergebnis: Es werden 40 g NaOH benötigt.

- (m) Wie viel Liter einer NaOH-Lösung mit $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ werden für die Titration von 49 g H_2SO_4 benötigt?

Gleichungen:

$$c_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{eq}}}{V} = \frac{z \cdot m}{V \cdot M}; \quad z = 2; \quad m = 49 \text{ g}; \quad M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

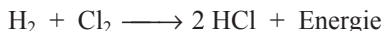
$$c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad V = ?$$

$$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{2 \cdot 49 \text{ g}}{V \cdot 98 \cdot \text{L} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}; \quad V = \frac{2 \cdot 49}{2 \cdot 98} \text{ L} = 0,5 \text{ L} = 500 \text{ mL}$$

Ergebnis: Es werden 500 ml einer NaOH-Lsg. mit $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ benötigt.

4.3 Stöchiometrische Rechnungen

Betrachten wir nun wieder die Umsetzung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



so beschreibt die Gleichung die Reaktion **nicht nur qualitativ**, dass nämlich aus einem Molekül Wasserstoff und einem Molekül Chlor zwei Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, **sondern** sie sagt auch **quantitativ**:

$$1 \text{ mol} = 2,016 \text{ g Wasserstoff} \approx 22,414 \text{ L Wasserstoff (0 °C, 1 bar) und}$$

$$1 \text{ mol} = 70,906 \text{ g} \approx 22,414 \text{ L Chlor geben unter Wärmeentwicklung von 185 kJ bei 0 °C}$$

$$2 \text{ mol} = 72,922 \text{ g} \approx 44,828 \text{ L Chlorwasserstoff.}$$

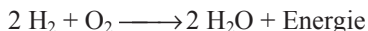
Dies ist ein Beispiel einer stöchiometrischen Rechnung.

Stöchiometrie heißt das Teilgebiet der Chemie, das sich mit den Massenverhältnissen zwischen den Elementen und Verbindungen beschäftigt, wie es die Formeln und Gleichungen wiedergeben.

Bei Kenntnis der Atommassen der Reaktionspartner und der Reaktionsgleichung kann man z.B. den theoretisch möglichen Stoffumsatz (**theoretische Ausbeute**) berechnen.

4.3.1 Beispiel einer Ausbeuteberechnung

Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) setzen sich zu Wasser (H_2O) um nach der Gleichung:



Frage: Wie groß ist die theoretische Ausbeute an Wasser, wenn man 3 g Wasserstoff bei einem beliebig großen Sauerstoffangebot zu Wasser umsetzt?

Lösung: Wir setzen anstelle der Elementsymbole die Atom- bzw. Molekülmassen in die Gleichung ein:

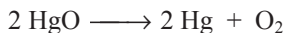
$$2 \cdot 2 + 2 \cdot 16 = 2 \cdot 18 \quad \text{oder} \quad 4 \text{ g} + 32 \text{ g} = 36 \text{ g},$$

d.h. 4 g Wasserstoff setzen sich mit 32 g Sauerstoff zu 36 g Wasser um.

Die Wassermenge x , die sich bei der Reaktion von 3 g Wasserstoff bildet, ergibt sich zu $x = (36 \cdot 3)/4 = 27$ g Wasser. Die Ausbeute an Wasser beträgt also 27 g.

Stöchiometrische Rechnungen versucht man so einfach wie möglich zu machen.

1. *Beispiel:* Zersetzung von Quecksilberoxid. Das Experiment zeigt:



Man kann diese Gleichung auch schreiben: $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Setzen wir die Atommassen ein, so folgt: Aus 200,59 + 16 = 216,59 g HgO entstehen beim Erhitzen 200,59 g Hg und 16 g Sauerstoff.

2. *Beispiel:* Obwohl man weiß, dass elementarer Schwefel als S_8 -Molekül vorliegt, schreibt man für die Verbrennung von Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid anstelle von $\text{S}_8 + 8 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{SO}_2$ vereinfacht: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$.

Bei der Analyse einer Substanz ist es üblich, die Zusammensetzung nicht in g, sondern den Massenanteil der Elemente in Prozent anzugeben.

3. *Beispiel:* Wasser H_2O (Molekülmasse = 18) besteht zu $2 \cdot 100/18 = 11,1$ % aus Wasserstoff und zu $16 \cdot 100/18 = 88,9$ % aus Sauerstoff.

4.3.2 Berechnung von empirischen Formeln

Etwas schwieriger ist die Berechnung der Summenformel aus den Prozentwerten.

Dividiert man die Massenanteile (in %) durch die Atommassen der betreffenden Elemente, erhält man das Atomzahlenverhältnis der unbekannten Verbindung.

Beispiel: Gesucht ist die einfachste Formel einer Verbindung, die aus 50,05 % Schwefel und 49,95 % Sauerstoff besteht.

Dieses wird nach dem **Gesetz der multiplen Proportionen** in ganze Zahlen umgewandelt:

$$\frac{50,05}{32,06} : \frac{49,95}{15,99} = 1,56 : 3,12 = 1 : 2$$

Die einfachste Formel ist SO_2 .

Ausführlichere Rechnungen gehen über den Rahmen dieses Buches hinaus. Siehe hierzu Literaturverweise unter *Stöchiometrie*.

5 Chemische Bindung, Bindungsarten

Untersucht man Substanzen auf die Kräfte, die ihre Bestandteile zusammenhalten (chemische Bindung), so findet man verschiedene Typen der chemischen Bindung. Sie werden in reiner Form nur in Grenzfällen beobachtet. In der Regel überwiegen die Übergänge zwischen den Bindungsarten.

Man unterscheidet als *starke* Bindungen die ionische, die kovalente, die metallische und die koordinative Bindung (Bindung in Komplexen). Als *schwache* Bindungen interessieren die Wasserstoffbrückenbindung, die *van der Waals*-Bindung sowie die hydrophobe Wechselwirkung.

Anmerkung: Man spricht meist dann von „chemischer Bindung“, wenn die Kombination von Atomen eine Energieabsenkung (= Bindungsenergie) von $> 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bringt.

5.1 Ionische (polare, heteropolare) Bindungen, Ionenbeziehung

Voraussetzung für die Bildung einer ionisch gebauten Substanz ist, dass ein Bestandteil ein relativ niedriges Ionisierungspotenzial hat und der andere eine hohe Elektronegativität besitzt. Die Mehrzahl der ionisch gebauten Stoffe bildet sich demnach durch Kombination von Elementen mit stark unterschiedlicher Elektronegativität (EN-Differenz $> 1,5$). Sie stehen am linken und rechten Rand des Periodensystems (Metalle und Nichtmetalle).

Salze bilden sich zwischen Metallen und Nichtmetallen.

Ionische Verbindungen sind u.a. **Halogenide** (NaCl , CaCl_2 , CaF_2 , BaCl_2), **Oxide** (CaO), **Sulfide** (Na_2S), **Hydroxide** (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), **Carbonate** (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3), **Sulfate** (MgSO_4 , CaSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4).

Bei der Salzbildung geht mindestens ein Elektron von einem Bestandteil mehr oder weniger vollständig auf einen anderen Bestandteil über. Dabei entstehen negativ geladene **Anionen** und positiv geladene **Kationen**. In der Regel besitzen die entstehenden Ionen der Hauptgruppenelemente „**Edelgaskonfiguration**“. Die Elektronendichte zwischen den Ionen ist im Idealfall praktisch Null. Vgl. Abb. 27.

Die Theorie der ionischen (polaren) Bindung ist sehr einfach, da es sich hauptsächlich um elektrostatische Anziehungskräfte handelt.

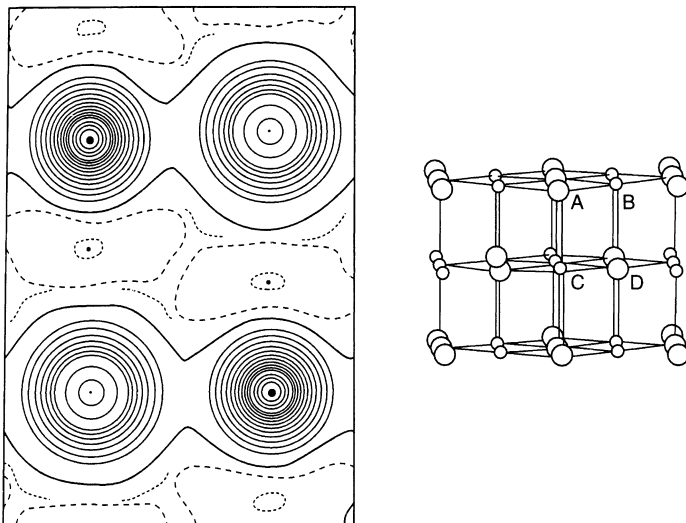


Abb. 27. Elektronendichte im NaCl-Kristall bei 100 °C. Konturen links oben und rechts unten: Elektronendichte der Na-Ionen (entsprechend A und D); die anderen beziehen sich auf die Cl-Ionen (entsprechend B und C in der rechten Abbildung). Man beachte nur das Minimum zwischen jeweils vertikal benachbarten Ionen (Horizontal nebeneinander liegende Ionen zeigen infolge der gewählten Projektionsebene nur scheinbar höhere Elektronendichten zwischen Na^+ und Cl^-). (Nach Brill, Grimm, Herrmann u. Peters)

Stellt man sich die Ionen in erster Näherung als positiv und negativ geladene, nicht kompressible Kugeln vor, dann gilt für die Kraft, mit der sie sich anziehen, das von *Charles Augustin de Coulomb* um 1785 entdeckt und in umfangreichen Experimenten bestätigte **Coulombsche Gesetz**:

$$K = \frac{e_1 \cdot e_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^2} \quad (\epsilon_0 = \text{Dielektrizitätskonstante des Vakuums})$$

Mit den Ladungen e_1 bzw. e_2 und r als Abstand zwischen den als Punktladungen gedachten Ionenkugeln. ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Über die Bedeutung von ϵ s. S. 179.

Die Ionenkugeln können sich nun einander nicht beliebig nähern, da sich die gleichsinnig geladenen Kerne der Ionen abstoßen. Zwischen Anziehung und Abstoßung stellt sich ein **Gleichgewichtszustand** ein, der dem **Gleichgewichtsabstand** r_0 der Ionen im Gitter entspricht. Im Natriumchlorid ist er 280 pm (Abb. 28 und 30).

Die *Coulombsche* Anziehungskraft bevorzugt keine Raumrichtung, d.h. sie ist **ungerichtet** (elektrostatisches Feld). Dies führt dazu, dass sich um jedes Ion eine

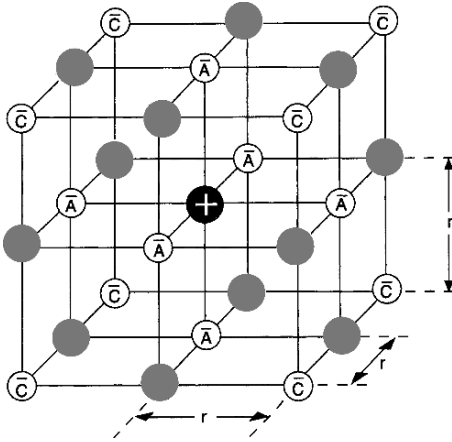


Abb. 28. Ausschnitt aus dem Natriumchlorid (NaCl)-Gitter. A, B, C sind verschieden weit entfernte Na^+ - und Cl^- -Ionen

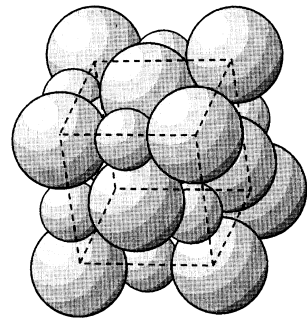


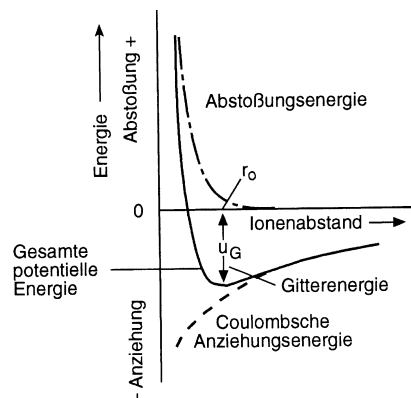
Abb. 29. Natriumchloridgitter (NaCl)
Die großen Kugeln sind die Cl^- -Ionen

möglichst große Anzahl von entgegengesetzt geladenen Ionen um ein als Zentralion herausgegriffenes Ion gruppieren (**große Koordinationszahl, KZ**). Abb. 28 zeigt dies deutlich.

Für NaCl ist die Koordinationszahl sechs; D.h. *sechs* Cl^- -Ionen gruppieren sich um *ein* Na^+ -Ion, und *sechs* Na^+ -Ionen um *ein* Cl^- -Ion. Die entstehenden Polyeder sind das Oktaeder.

Beachte: Das Kristallgitter des NaCl ist kubisch gebaut.

Abb. 30. Energiekurven in Abhängigkeit vom Ionenabstand für ein Ionenpaar im Gitterverband des NaCl. Strich-punktiert: Abstoßungsenergie; gestrichelt: Anziehungsenergie; ausgezogen: resultierende potentielle Energie; r_0 = Gleichgewichtsabstand



Die räumliche Struktur (Raumgitter, Kristallgitter), die sich mit ionischen Bausteinen aufbaut, ist ein **Ionengitter**.

Eigenschaften ionisch gebauter Substanzen (Salze): Sie besitzen einen relativ hohen Schmelz- und Siedepunkt und sind hart und spröde. Diese Eigenschaften hängen im Wesentlichen mit der Größe des Wertes der Gitterenergie zusammen.

Die Lösungen und Schmelzen leiten den elektrischen Strom infolge Ionenwanderung. Über den Zusammenhang von Gitterenergie und Löslichkeit von Ionenkristallen s. S. 181.

Ein Beispiel für die technische Anwendung der Leitfähigkeit von Schmelzen ist die elektrolytische Gewinnung (Elektrolyse) unedler Metalle wie Aluminium, Magnesium, der Alkalimetalle usw.

5.1.2 Gitterenergie

Die Energie, die bei der Vereinigung äquivalenter Mengen gasförmiger (g) Kationen und Anionen zu einem Einkristall (fest, (f)) von 1 mol frei wird, heißt die **Gitterenergie** U_G der betreffenden Substanz:



(U_G gilt für den Kristall am absoluten Nullpunkt.)

Für NaCl ist die Gitterenergie $-770 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um diesen Energiebetrag ist das Ionengitter **stabiler** als die isolierten Ionen.

Die Gitterenergie ist den Ionenladungen direkt und dem Kernabstand (Summe der Ionenradien) umgekehrt proportional. Sie ist ein Maß für die Stärke der ionischen Bindung im Kristall.

In einem Ionengitter sind Ionen entgegen gesetzter Ladung und meist unterschiedlicher Größe in einem stöchiometrischen Verhältnis so untergebracht, dass das **Prinzip der elektrischen Neutralität** gewahrt ist, und dass die elektrostatischen Anzie-

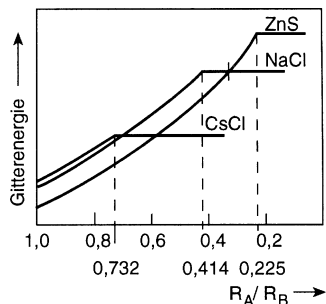


Abb. 31. Zusammenhang zwischen Radienverhältnis und Gitterenergie. (Nach Born und Mayer) $R_A/R_B > 0,73$: Fluoritstruktur, $R_A/R_B = 0,22 - 0,414$: Cristobalitstruktur

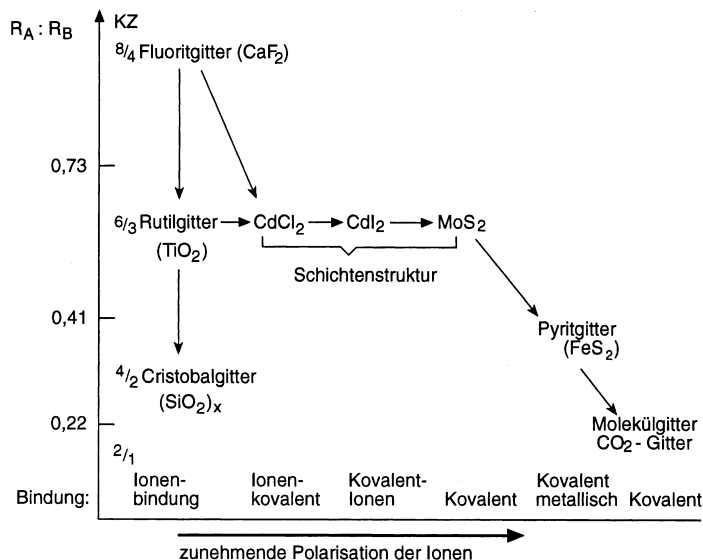


Abb. 32. Abhängigkeit des Gittertyps und der Bindungsart für Verbindungen der Zusammensetzung AB_2 vom Radienverhältnis und der Polarisierung der Ionen. KZ = Koordinationszahl

hungskräfte die Abstoßungskräfte überwiegen. Da in den meisten Ionengittern die Anionen größer sind als die Kationen, stellt sich dem Betrachter das Gitter als ein **Anionengitter** dar (dichteste Packung aus Anionen), bei dem die **Kationen in den Gitterzwischenräumen** (Lücken) sitzen und für den Ladungsausgleich sowie den Gitterzusammenhalt sorgen. Es leuchtet unmittelbar ein, dass somit für den Bau eines Ionengitters das **Verhältnis der Radien** der Bausteine eine entscheidende Rolle spielt (Abb. 29). Den Zusammenhang zwischen Radienverhältnis und Gitterenergie zeigt Abb. 31. Abb. 32 gibt die Abhängigkeit der Koordinationszahl und des Gittertyps vom Radienverhältnis wieder.

Der Gittertyp, der eine größere Gitterenergie (= kleinere potentielle Energie) besitzt, ist im Allgemeinen thermodynamisch stabiler.

Beachte: Die Größe der Ionenradien ist abhängig von der Koordinationszahl. Für die KZ. 4, 6 und 8 verhält sich der Radius eines Ions annähernd wie 0,8:1,0:1,1.

Die Abb. 33–37 zeigen typische Ionengitter. Die schwarzen Kugeln stellen die Kationen dar. Tabelle 8 enthält Beispiele für ionisch gebaute Verbindungen.

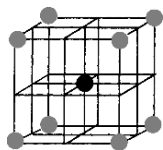


Abb. 33. Cäsiumchlorid (CsCl). Die Cs^+ - und Cl^- -Ionen sitzen jeweils im Zentrum eines Würfels

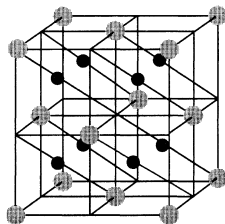


Abb. 34. Antifluorit-Gitter (z.B. Li_2O , Na_2O , K_2O , Li_2S , Na_2S , K_2S , Mg_2Si)

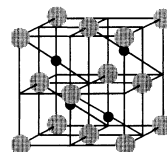


Abb. 35. Zinkblende (ZnS). Die Zn- und S-Atome sitzen jeweils in der Mitte eines Tetraeders

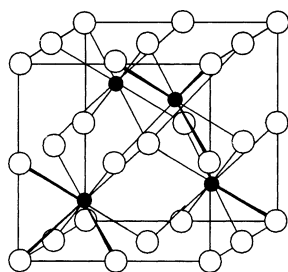


Abb. 36. Calciumfluorid (CaF_2). Die Ca^{2+} -Ionen sind würfelförmig von F^- -Ionen umgeben. Jedes F^- -Ion sitzt in der Mitte eines Tetraeders aus Ca^{2+} -Ionen

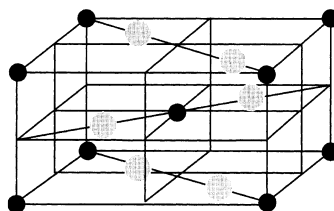


Abb. 37. Rutil (TiO_2). Jedes Ti^{4+} -Ion sitzt in einem verzerrten Oktaeder von O^{2-} -Ionen. Jedes O^{2-} -Ion sitzt in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks von Ti^{4+} -Ionen

Tabelle 8. Kristallstrukturen einiger ionischer Verbindungen

Struktur	Beispiele
AB	Cäsiumchlorid KZ 8 CsCl , CsBr , CsI , TlCl , TlBr , TlI , NH_4Cl , NH_4Br
	Natriumchlorid KZ 6 Halogenide des Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ Oxide und Sulfide des Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} AgF , AgCl , AgBr , NH_4I
	Zinkblende KZ 4 Sulfide des Be^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} CuCl , CuBr , CuI , AgI , ZnO

Tabelle 8. Kristallstrukturen einiger ionischer Verbindungen (Fortsetzung)

Struktur	Beispiele
AB ₂	Fluorit KZ 8 : 4 Fluoride des Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ BaCl ₂ , SrCl ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , UO ₂
	Antifluorit Oxide und Sulfide des Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺
	Rutil KZ 6 : 3 Fluoride des Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ Oxide des Ti ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Te ⁴⁺
	Cristobalit KZ 4 : 2 SiO ₂ , BeF ₂

Abb. 24, S. 56

5.1.3 Spinell-Struktur

Spinelle haben die Zusammensetzung **AB₂O₄**. Es gibt eine dichteste Kugelpackung von O²⁻-Ionen mit tetraedrischen und oktaedrischen Lücken. Man unterscheidet zwei Arten:

Normale Spinelle: A(BB)O₄. Die Ionen in den Oktaederlücken sind in Klammern gesetzt. *Beispiele:* Zn(Al₂)O₄, Zn(Fe₂)O₄, W⁶⁺(Na₂)O₄.

Inverse Spinelle: B(AB)O₄. *Beispiele:* Mg(MgTi)^{+4 +3 +2 +3}O₄, Fe(FeFe)O₄.

Über die Ausbildung der jeweiligen Strukturen entscheiden die relative Größe der A- und B-Ionen, kovalente Bindungsanteile usw.

Beachte: Cr³⁺, Ni²⁺ bevorzugen meist die oktaedrischen Lücken.

5.1.4 Perowskit-Struktur

Substanzen mit dieser Struktur haben die Zusammensetzung **ABX₃**.

Das kleinere Kation hat die KZ 6 (Oktaeder); das größere Kation hat die KZ 12 („Kubooktaeder“: Auf den 12 Kanten eines Würfels sind jeweils die Mitten durch X besetzt, das größere Kation sitzt im Zentrum des Würfels, dessen Gitterpunkte von dem kleineren Kation besetzt sind). Die Summe der Ladungen der Kationen muss gleich der Summe der Ladungen der Anionen sein. *Beispiele:* CaTiO₃ (Perowskit); KMgF₃.

5.1.5 Calcit-Struktur

In Richtung einer dreizähligen Achse „gestauchtes“ NaCl-Gitter, in dem Na⁺ durch Ca²⁺ und Cl⁻ durch planare CO₃²⁻-Gruppen ersetzt sind. Die CO₃²⁻-Gruppen liegen parallel zueinander. *Beispiele:* CaCO₃, MnCO₃, FeCO₃, LiNO₃, NaNO₃.

Beachte: KNO_3 kristallisiert in der Aragonitstruktur, einer weiteren Modifikation von CaCO_3 .

5.1.6 Übergang von der ionischen zur kovalenten Bindung

Bei der Beschreibung der ionischen Bindung durch das Coulombsche Gesetz gingen wir davon aus, dass Ionen in erster Näherung als nicht kompressible Kugeln angesehen werden können. Dies gilt aber nur für isolierte Ionen. Nähern sich nämlich zwei entgegengesetzt geladene Ionen einander, werden ihre Elektronenhüllen deformiert, d.h. die Ionen werden **polarisiert** (= Trennung der Ladungsschwerpunkte).

Die Polarisierbarkeit wächst mit der Elektronenzahl und bei gleicher Ladung mit der Ionengröße.

Die polarisierende Wirkung eines Ions wächst dagegen mit abnehmendem Radius und zunehmender Ladung (vgl. Tabelle 9).

Die Polarisierungseigenschaften der Gitterbausteine sind nun neben dem Radienverhältnis ein entscheidender Faktor für die Ausbildung eines bestimmten Gittertyps. **Je stärker die Polarisierung ist, umso deutlicher ist der Übergang von der typisch ionischen zur kovalenten Bindungsart, weil sich die Elektronenwolken gegenseitig stärker durchdringen.**

Tabelle 9. Polarisierbarkeit von Ionen in 10^{-24} cm^3 . Die Werte ohne Klammer wurden von K. Fajans berechnet. Die Werte in Klammern stammen von M. Born und W. Heisenberg

Abnehmende Polarisierbarkeit; abnehmender Radius	OH^- 1,89		He 0,20	Li^+ 0,029 (0,075)	Be^{2+} 0,008 (0,028)	B^{3+} (0,014)	C^{4+}	Zunehmende polarisierende Wirkung; abnehmender Radius
	O^{2-} 2,74 (3,1)	F^- 0,96 (0,99)	Ne 0,394	Na^+ 0,187 (0,21)	Mg^{2+} 0,103 (0,12)	Al^{3+} (0,065)	Si^{4+} (0,043)	
	S^{2-} 8,94 (7,25)	Cl^- 3,57 (3,05)	Ar 1,65	K^+ 0,888 (0,85)	Ca^{2+} 0,552 (0,57)	Sc^{3+} (0,38)	Ti^{4+} (0,27)	
	Se^{2-} 11,4 (8,4)	Br^- 4,99 (4,17)	Kr 2,54	Rb^+ 1,49 (1,81)	Sr^{2+} 1,02 (1,42)	Y^{3+} (1,04)	Zr^{4+}	
	Te^{2-} 16,1 (9,6)	I^- 7,57 (6,28)	Xe 4,11	Cs^+ 2,57 (2,79)	Ba^{2+} 1,86 (2,08)	La^{3+} (1,56)	Ce^{4+} (1,20)	

Abnehmende Polarisierbarkeit; zunehmende polarisierende Wirkung
Abnehmender Ionenradius; zunehmende positive Ladung

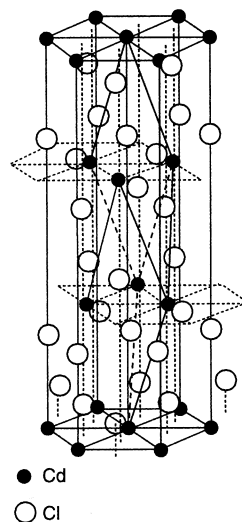


Abb. 38. Das CdCl_2 -Gitter als Beispiel für ein Schichtengitter. (Nach *Hiller*)

Eine Zwischenstufe stellen die **Schichtengitter** dar, bei denen große Anionen von relativ kleinen Kationen so stark polarisiert werden, dass die Kationen zwar symmetrisch von Anionen umgeben sind, die Anionen aber unsymmetrisch teils Kationen, teils Anionen als Nachbarn besitzen. *Beispiele für Substanzen mit Schichtengittern sind:* CdCl_2 (Abb. 38), MgCl_2 , CdI_2 , MoS_2 .

Benutzt man zu einer ersten Orientierung die *Elektronegativität* (EN) zur Beurteilung der Bindungsart, erhält man folgendes Schema:

Bindungsart	EN-Unterschied
Atombindung	0,0 bis < 0,5
Polare Atombindung	0,5 bis < 1,5
Salzartiger Charakter	1,5 bis < 2,0
Ionenbindung typische Salze	> 2,0

5.1.7 Übergang von der ionischen zur metallischen Bindung

Einen Übergang von der ionischen zur metallischen Bindungsart kann man beobachten in **Verbindungen von Übergangselementen mit Schwefel, Arsen und ihren höheren Homologen**. Diese Substanzen kristallisieren im **Rotnickelkies-Gitter** (*NiAs-Typ*, Abb. 39). Substanzen mit NiAs-Gitter können halbleitend oder metallischleitend sein.

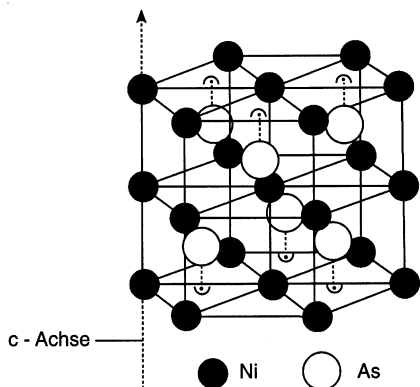


Abb. 39. Rotnickelkies-Gitter (NiAs)

Das hexagonale **NiAs-Gitter** besitzt wie das NaCl-Gitter die Koordinationszahl 6. **Die Kationen bilden jedoch Ketten in Richtung der hexagonalen c-Achse.** Der Ni–Ni-Abstand in Richtung der c-Achse ist 252 pm, in Richtung der a-Achse 361 pm. Die Kationen liegen im Mittelpunkt leicht verzerrter Anionenoktaeder. Die Anionen sind in Form eines trigonalen Prismas von Kationen umgeben.

Beispiele für Verbindungen mit NiAs-Gitter: NiAs (Abb. 39), NiSb, NiBi, NiS, NiSe, FeS, FeSe, MnAs.

5.2 Atombindung

(kovalente, homöopolare Bindung, Elektronenpaarbindung)

Die kovalente Bindung (Atom-, Elektronenpaarbindung) bildet sich zwischen Elementen ähnlicher Elektronegativität aus: „Ideale“ kovalente Bindungen findet man nur zwischen Elementen gleicher Elektronegativität bzw. bei Kombination der Elemente selbst (z.B. H_2 , Cl_2 , N_2). Im Gegensatz zur elektrostatischen Bindung ist sie **gerichtet**, d.h. sie verbindet ganz bestimmte Atome miteinander. Zwischen den Bindungspartnern existiert eine erhöhte Elektronendichte. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen ionischer und kovalenter Bindung beim Vergleich der Abb. 27, S. 72, und Abb. 40.

Zur Beschreibung dieser Bindungsart benutzt der Chemiker im wesentlichen zwei Theorien. Diese sind als **Molekülorbitaltheorie** (MO-Theorie, *Hund-Mulliken*-Theorie von *Friedrich Hund* und *Robert S. Mulliken*, gemeinsam ab 1927 entwickelt) und **Valenzbindungstheorie** (Valenz-Bond- bzw. VB-Theorie, Elektronenpaar-Theorie, *Walter Heitler*, *Fritz London* und *Linus Carl Pauling* 1927) bekannt. Beide Theorien sind Näherungsverfahren zur Lösung der *Schrödinger*-Gleichung für Moleküle.

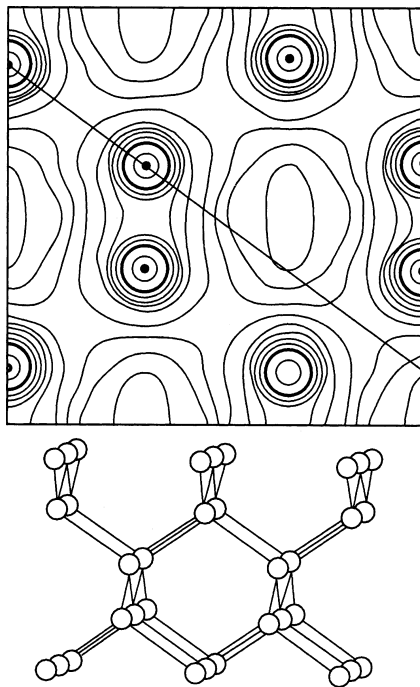


Abb. 40. Elektronendichte im Diamantkristall, darunter Diamantgitter in Parallelprojektion. (Nach Brill, Grimm, Hermann u. Peters)

5.2.1 MO-Theorie der kovalenten Bindung

In der MO-Theorie beschreibt man die Zustände von Elektronen in einem Molekül ähnlich wie die Elektronenzustände in einem Atom durch Wellenfunktionen ψ_{MO} . Die Wellenfunktion, welche eine Lösung der *Schrödinger*-Gleichung ist, heißt **Molekülorbital (MO)**. Jedes ψ_{MO} ist durch Quantenzahlen charakterisiert, die seine Form und Energie bestimmen.

Zu jedem ψ_{MO} gehört ein bestimmter Energiewert. $|\psi|^2 dx dy dz$ kann wieder als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, mit der das Elektron in dem Volumenelement $dx dy dz$ angetroffen wird. Im Gegensatz zu den Atomorbitalen sind die MO **mehrzentrig**, z.B. zweizentrig für ein Molekül A–A (z.B. H_2). Eine exakte Formulierung der Wellenfunktion ist in fast allen Fällen unmöglich. Man kann sie aber näherungsweise formulieren, wenn man die Gesamtwellenfunktion z.B. durch *Addition* oder *Subtraktion* (Linearkombination) einzelner isolierter Atomorbitale zusammensetzt (LCAO-Methode = linear combination of atomic orbitals):

$$\psi_{\text{MO}} = c_1 \psi_{\text{AO}} \pm c_2 \psi_{\text{AO}} \quad (\text{für ein zweizentriges MO})$$

Die Koeffizienten c_1 und c_2 werden so gewählt, dass die Energie, die man erhält, wenn man ψ_{MO} in die *Schrödinger*-Gleichung einsetzt, einen *minimalen Wert* annimmt. *Minimale potentielle Energie entspricht einem stabilen Zustand.*

Durch die Linearkombination **zweier** Atomorbitale (AO) erhält man **zwei** Molekülorbitale, nämlich MO (I) durch Addition der AO und MO (II) durch Subtraktion der AO. MO (I) hat eine **geringere** potentielle Energie als die isolierten AO. Die Energie von MO (II) ist höher als die der isolierten AO. **MO (I)** nennt man ein **bindendes Molekülorbital** und **MO (II)** ein **antibindendes** oder **lockerndes**. (Das antibindende MO wird oft mit * markiert.) Abb. 41 zeigt das Energieniveauschema des H_2 -Moleküls.

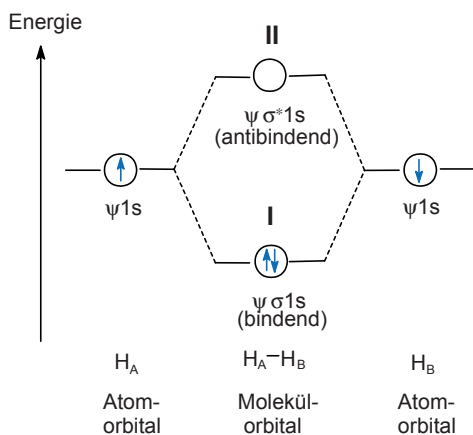


Abb. 41. Bildung der MO beim H_2 -Molekül

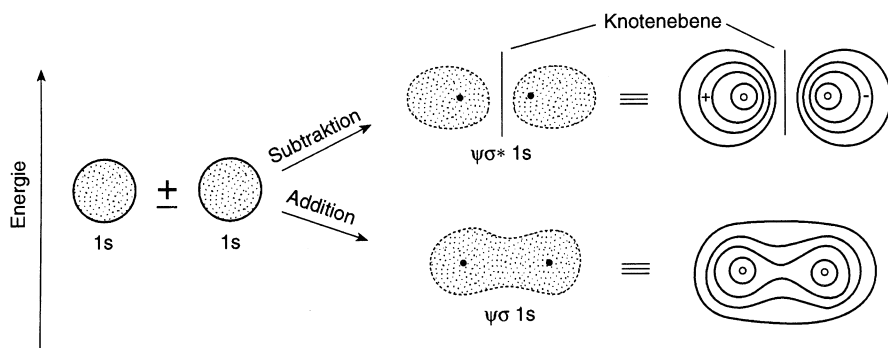


Abb. 42. Graphische Darstellung der Bildung von $\psi 1s$ -MO

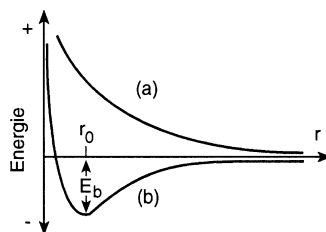


Abb. 43. (a) entspricht der Energie des antibindenden MO. (b) entspricht der Energie des bindenden MO. E_b = Bindungsenergie im H_2 -Molekül. r_0 = Kernabstand der H-Atome (Gleichgewichtsabstand)

Abb. 43 zeigt die Energieänderung bei der Annäherung zweier H-Atome.

Werden bei der Linearkombination Atomorbitale *ungleicher* Atome benutzt (= *heteronucleares Molekül*), entspricht das MO (I) mehr dem AO mit der *niedrigeren* Energie und größeren Elektronegativität. MO (II) entspricht mehr dem AO mit der *höheren* Energie und kleineren Elektronegativität.

Der Einbau der Elektronen in die MO erfolgt unter Beachtung von *Hund-scher Regel* und *Pauli-Prinzip* in der Reihenfolge zunehmender potentieller Energie. Ein MO kann von maximal *zwei* Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.

Bei Molekülen mit ungleichen Atomen befinden sich die Elektronen in einer Bindung näher beim elektronegeren Bindungspartner.

In Molekülen mit ungleichen Atomen wie CO können auch sog. **nichtbindende MO** auftreten, s. S. 148.

Abb. 44 zeigt die Verhältnisse für H_2^+ , H_2 , He_2^+ und „ He_2 “. Die Bindungseigenschaften der betreffenden Moleküle sind in Tabelle 10 angegeben. Abb. 45 zeigt die Elektronendichteverteilung für das H_2^+ -Ion.

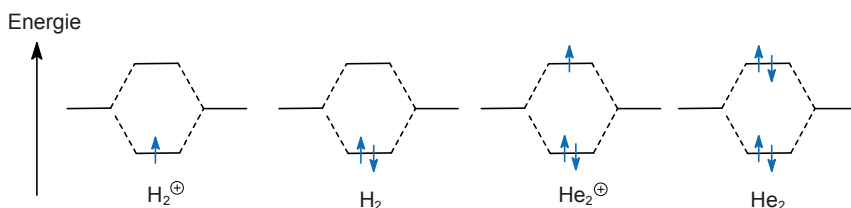


Abb. 44. Verhältnisse für H_2^+ , H_2 , He_2^+ und „ He_2 “

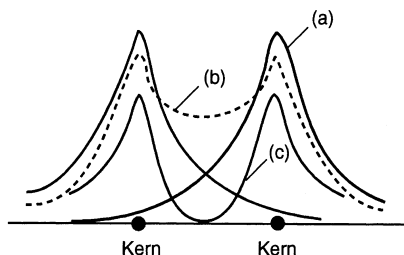


Abb. 45. zeigt die Elektronendichteverteilung für das H_2^+ -Ion. Kurve (a) entspricht getrennten Atomen. Kurve (b) entspricht dem bindenden MO. Kurve (c) entspricht dem antibindenden MO

Tabelle 10. Bindungseigenschaften einiger zweiatomiger Moleküle

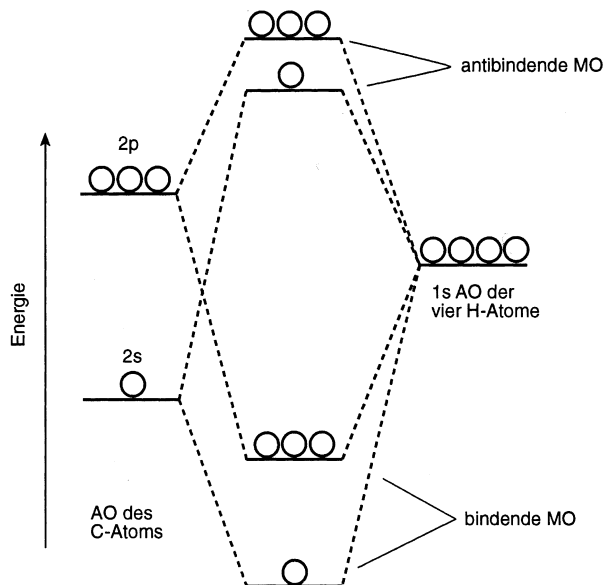
Molekül	Valenzelektronen	Bindungsenergie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Kernabstand (pm)
H_2^+	1	269	106
H_2	2	436	74
He_2^+	3	~ 300	108
„ He_2 “	4	0	–

s. auch S. 88!

Aus Tabelle 10 kann man entnehmen, dass H_2 die stärkste Bindung hat. In diesem Molekül sind beide Elektronen in dem bindenden MO. Ein „ He_2 “ existiert nicht, weil seine vier Elektronen sowohl das bindende als auch das antibindende MO besetzen würden.

Beachte: In der MO-Theorie befinden sich die Valenzelektronen der Atome nicht in Atomorbitalen, d.h. bevorzugt in der Nähe bestimmter Kerne, sondern in delokalisierten Molekülorbitalen, die sich über das ganze Molekül erstrecken. Dies gilt auch für Atomgitter wie im Diamant.

Die Konstruktion der MO von **mehratomigen** Molekülen erfolgt prinzipiell auf dem gleichen Weg. Jedoch werden die Verhältnisse mit zunehmender Zahl der Bindungspartner immer komplizierter. Es können auch nur Atomorbitale **gleicher** Symmetrie in Bezug auf die Kernverbindungsachse und vergleichbarer Energie und Größe miteinander kombiniert werden. Ist ein MO **rotationssymmetrisch** um die Kernverbindungsachse, so heißt es **σ -MO**. Besitzt es eine **Knotenfläche** nennt man es **π -MO**. Abb. 46 zeigt das MO-Diagramm von CH_4 . Weitere Beispiele finden sich auf den S. 142 und in Bd. IV.

Abb. 46. MO-Diagramm von CH_4

5.2.2 VB-Theorie der kovalenten Bindung

Erläuterung der Theorie an Hand von Beispielen:

1. *Beispiel:* Das **Wasserstoff-Molekül H_2** . Es besteht aus zwei Protonen und zwei Elektronen. Isolierte H-Atome besitzen je ein Elektron in einem 1s-Orbital. Eine Bindung zwischen den H-Atomen kommt nun dadurch zustande, dass sich ihre Ladungswolken durchdringen, d.h. dass sich ihre 1s-Orbitale **überlappen** (s. Abb. 47). *Der Grad der Überlappung ist ein Maß für die Stärke der Bindung.* In der Überlappungszone ist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für beide Elektronen vorhanden.

Die reine kovalente Bindung ist meist eine **Elektronenpaarbindung**. Beide Elektronen der Bindung stammen von beiden Bindungspartnern. Nach der Bindungsbildung gehören sie **beiden** Bindungspartnern. Diese erreichen damit formal jeder für sich eine Edelgasschale. Es ist üblich, ein Elektronenpaar, das die Bindung zwischen zwei Atomen herstellt, durch einen Strich (**Valenzstrich**) darzustellen. *Beispiel:* $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} = \text{H} \cdot \cdot \text{H}$ bzw. $\text{H} : \text{H} = \text{H} - \text{H}$. H_2 hat formal eine dem He entsprechende Elektronenkonfiguration. Eine mit Valenzstrichen aufgebaute Molekülstruktur nennt man **Valenzstruktur** (Lewis-Formel). Die Formel ist die **Valenzstrichformel**.

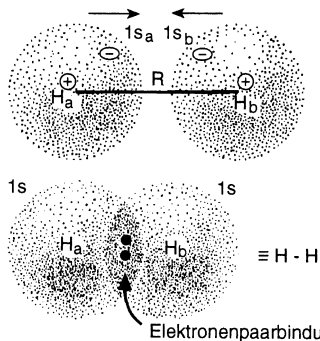


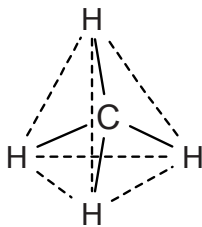
Abb. 47

Elektronenpaare eines Atoms, die sich nicht an einer Bindung beteiligen, heißen **einsame, freie oder nichtbindende Elektronenpaare**. Sie werden am Atom durch einen Strich symbolisiert.

Beispiele: H_2O , $|\text{NH}_3$, H_2S , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, $\text{H}-\text{F}$, $\text{R}-\text{N}-\text{H}_2$.

2. *Beispiel:* das **Methan-Molekül** CH_4 . Strukturbestimmungen am CH_4 -Molekül haben gezeigt, dass das Kohlenstoffatom von **vier** Wasserstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben ist. Die Bindungswinkel $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ sind $109^\circ 28'$ (Tetraederwinkel). Die Abstände vom C-Atom zu den H-Atomen sind gleich lang (gleiche Bindungslänge) (vgl. Abb. 48). Eine mögliche Beschreibung der Bindung im CH_4 ist folgende:

Im Grundzustand hat das Kohlenstoffatom die Elektronenkonfiguration $(1s^2) 2s^2 2p^2$. Es könnte demnach nur zwei Bindungen ausbilden mit einem Bindungswinkel von 90° (denn zwei p-Orbitale stehen senkrecht aufeinander). Damit das Kohlenstoffatom vier Bindungen eingehen kann, muss ein Elektron aus dem 2s-Orbital in das leere 2p-Orbital „**angehoben**“ werden (Abb. 49). Die hierzu nötige Energie (**Promotions-** oder **Promovierungsenergie**) wird durch den Energiegewinn, der bei der Molekülbildung realisiert wird, aufgebracht. Das Kohlenstoffatom befindet sich nun in einem „**angeregten**“ Zustand.

Abb. 48. CH_4 -Tetraeder

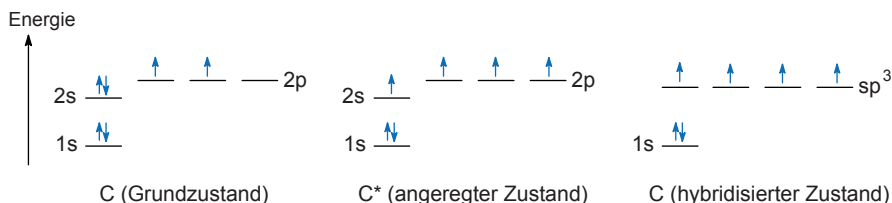


Abb. 49. Bildung von sp^3 -Hybrid-Orbitalen am C-Atom. Im „Valenzzustand“ sind die Spins der Elektronen statistisch verteilt. Die Bezeichnung „Zustand“ ist insofern irreführend, als es sich beim „angeregten“ und „hybridisierten Zustand“ nicht um reale Zustände eines isolierten Atoms handelt, sondern um theoretische Erklärungsversuche. Ein angeregter Zustand wird durch einen Stern gekennzeichnet

Gleichwertige Bindungen aus s- und p-Orbitalen mit Bindungswinkeln von $109^\circ 28'$ erhält man nach Pauling durch mathematisches Mischen (= Hybridisieren) der Atomorbitale. Aus einem s- und drei p-Orbitalen entstehen vier gleichwertige sp^3 -Hybrid-Orbitale, die vom C-Atom ausgehend in die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind (Abb. 50 und 51). Ein sp^3 -Hybrid-Orbital besitzt, entsprechend seiner Konstruktion, 1/4 s- und 3/4 p-Charakter.

Beachte: Die Anzahl der Hybrid-Orbitale ist gleich der Anzahl der benutzten AO.

Aus Abb. 50 und 59 S. 91 geht deutlich hervor: Die Hybrid-Orbitale haben nicht nur eine **günstigere** Orientierung auf die Bindungspartner, sie besitzen auch eine **größere** räumliche Ausdehnung als die nicht hybridisierten AO. Dies ergibt eine **bessere** Überlappung und somit eine stärkere Bindung. Die Bindung zwischen

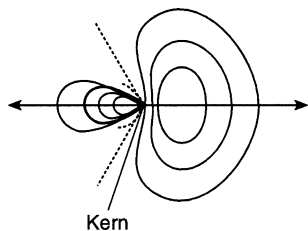


Abb. 50. sp^3 -Hybrid-Orbital eines C-Atoms

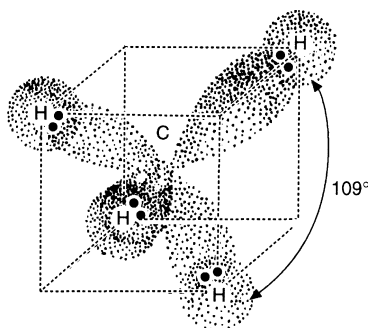


Abb. 51. VB-Struktur von CH_4 . In dieser und allen weiteren Darstellungen sind die Orbitale vereinfacht gezeichnet

dem C-Atom und den vier Wasserstoffatomen im CH_4 kommt nämlich dadurch zustande, dass jedes der vier Hybrid-Orbitale des C-Atoms mit je einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms überlappt (Abb. 51).

Bindungen, wie sie im Methan ausgebildet werden, sind **rotationssymmetrisch** um die Verbindungslinie der Atome, die durch eine Bindung verknüpft sind. Sie heißen **σ -Bindungen**.

σ -Bindungen können beim Überlappen folgender AO entstehen: $s + s$, $s + p$, $p + p$, $s + sp$ -Hybrid-AO, $s + sp^2$ -Hybrid-AO, $s + sp^3$ -Hybrid-AO, $sp + sp$, $sp^2 + sp^2$, $sp^3 + sp^3$ usw. (Abb. 52).

Beachte: Die Orbitale müssen in Symmetrie, Energie und Größe zueinander passen.

Substanzen, die wie Methan die größtmögliche Anzahl von σ -Bindungen ausbilden, nennt man **gesättigte** Verbindungen. CH_4 ist also ein gesättigter Kohlenwasserstoff (s. Bd. II).

Auch Moleküle wie NH_3 und H_2O , die nicht wie CH_4 von vier H-Atomen umgeben sind, **zeigen eine Tendenz zur Ausbildung eines Tetraederwinkels**. Der Grund liegt darin, dass bei ihnen das Zentralatom (O bzw. N) auch sp^3 -hybridisiert ist.

Die Valenzelektronenkonfiguration des **Stickstoffatoms** ist $2s^2 2p^3$. Das **Sauerstoffatom** hat die Konfiguration $2s^2 2p^4$. Durch Mischen von einem s-AO mit drei p-AO entstehen vier gleichwertige sp^3 -Hybrid-Orbitale.

Im **NH_3 -Molekül** (Abb. 53) können drei Hybrid-Orbitale mit je einem 1s-AO eines H-Atoms überlappen. Das vierte Hybrid-Orbital wird durch das freie Elektronenpaar am N-Atom besetzt.

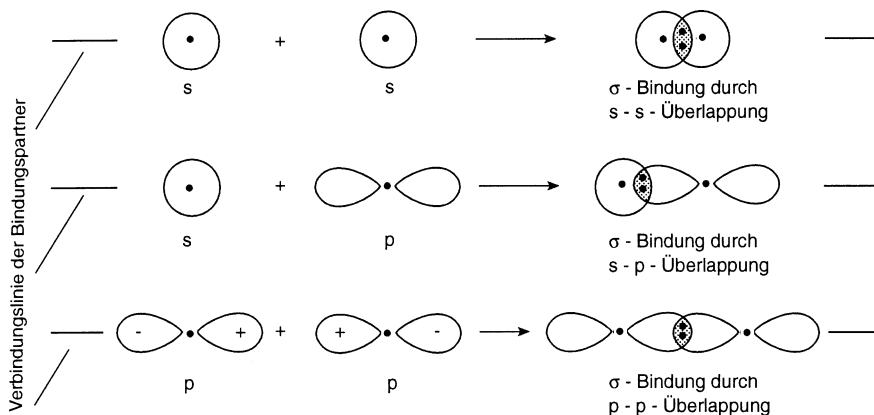


Abb. 52. Möglichkeiten der Bildung von σ -Bindungen (schematisch)

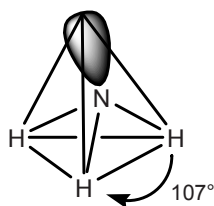


Abb. 53. Ammoniak (NH_3)
($\text{sp}^3 = 1 \text{ s-AO} + 3 \text{ p-AO}$)

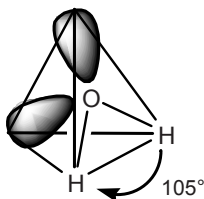


Abb. 54. Wasser (H_2O)

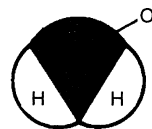


Abb. 55. „Kalottenmodell“ von H_2O . Es gibt die maßstabgerechten Kernabstände, Wirkungsradien der Atome sowie die Bindungswinkel (Valenzwinkel) wieder. (Kalotte = Kugelkappe)

Im **H_2O -Molekül** (Abb. 54 und 55) überlappen zwei Hybrid-Orbitale mit je einem 1s-AO eines H-Atoms, und zwei Hybrid-Orbitale werden von jeweils einem freien Elektronenpaar des O-Atoms besetzt. Da letztere einen größeren Raum einnehmen als bindende Paare, führt dies zu einer Verringerung des H–Y–H-Bindungswinkels auf 107° (NH_3) bzw. 105° (H_2O).

3. **Beispiel: Ethan** C_2H_6 . Aus Abb. 56 geht hervor, dass **beide C-Atome** in diesem gesättigten Kohlenwasserstoff mit jeweils vier sp^3 -hybridisierten Orbitalen je **vier σ -Bindungen** ausbilden. Drei Bindungen entstehen durch Überlappung eines sp^3 -Hybrid-Orbitals mit je einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms, während die vierte Bindung durch Überlappung von zwei sp^3 -Hybrid-Orbitalen beider C-Atome zustande kommt. **Bei dem Ethanmolekül sind somit zwei Tetraeder über eine Ecke miteinander verknüpft.** Am Beispiel der C–C-Bindung ist angedeutet, dass **um jede σ -Bindung prinzipiell freie Drehbarkeit (Rotation)** möglich ist (sterische Hinderungen können sie einschränken oder aufheben).

In Abb. 57 ist als weiteres Beispiel für ein Molekül mit sp^3 -hybridisierten Bindungen das Propanmolekül angegeben.

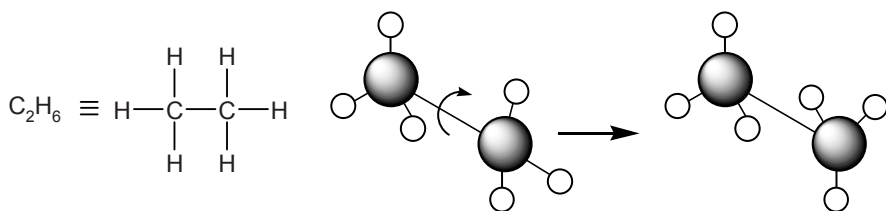


Abb. 56. Rotation um die C–C-Bindung im Ethan

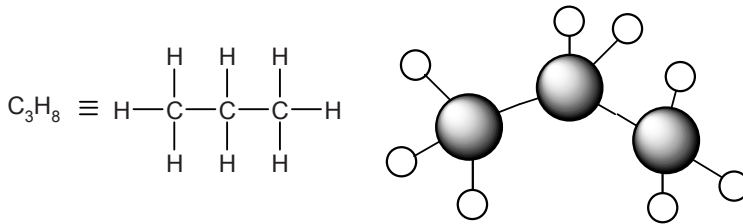


Abb. 57. Propanmolekül

5.2.3 Mehrfachbindungen, ungesättigte Verbindungen

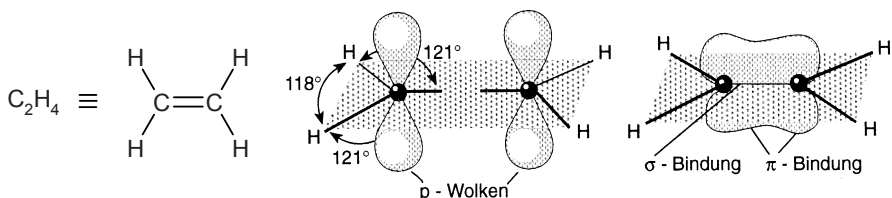
Als Beispiel für eine **ungesättigte** Verbindung betrachten wir das **Ethen** (Ethylen) C_2H_4 (Abb. 58)

Ungesättigte Verbindungen sind dadurch von den gesättigten unterschieden, dass ihre Atome **weniger** als die maximale Anzahl von σ -Bindungen ausbilden.

Im Ethen bildet **jedes C-Atom drei σ -Bindungen** mit seinen drei Nachbarn (zwei H-Atome, ein C-Atom). Der Winkel zwischen den Bindungen ist etwa 120° . **Jedes C-Atom liegt in der Mitte eines Dreiecks**. Dadurch kommen alle Atome in einer Ebene zu liegen (Molekülebene).

Das **σ -Bindungsgerüst** lässt sich mit **sp^2 -Hybrid-Orbitalen** an den C-Atomen aufbauen. Hierbei wird ein **Bindungswinkel von 120°** erreicht. Wählt man als Verbindungslinie zwischen den C-Atomen die x-Achse des Koordinatenkreuzes, und liegen die Atome in der xy-Ebene (= Molekülebene), dann besetzt das übrig gebliebene p-Elektron das p_z -Orbital.

Im Ethen können sich die p_z -Orbitale beider C-Atome wirksam überlappen. Dadurch bilden sich Bereiche hoher Ladungsdichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene. In der Molekülebene selbst ist die Ladungsdichte (Aufenthalts-

Abb. 58. Bildung einer π -Bindung durch Überlappen zweier p-AO im Ethen

wahrscheinlichkeit der Elektronen) praktisch Null. Eine solche Ebene nennt man **Knotenebene**. Die Bindung heißt **π -Bindung**.

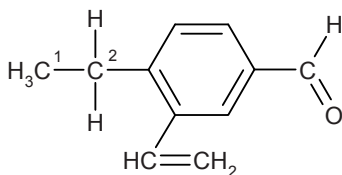
Bindungen aus einer σ - und einer oder zwei π -Bindungen nennt man **Mehrfachbindungen**.

Im Ethen haben wir eine sog. **Doppelbindung** $>C=C<$ vorliegen. σ - und π -Bindungen beeinflussen sich in einer Mehrfachbindung gegenseitig.

Man kann experimentell zwar zwischen einer Einfachbindung (σ -Bindung) und einer Mehrfachbindung ($\sigma + \pi$ -Bindungen) unterscheiden, aber nicht zwischen einzelnen σ - und π -Bindungen einer Mehrfachbindung.

Durch Ausbildung von Mehrfachbindungen wird die Rotation um die Bindungsachsen aufgehoben. Sie ist nur dann wieder möglich, wenn die Mehrfachbindungen gelöst werden (indem man z.B. das ungesättigte Molekül durch eine Additionsreaktion in ein gesättigtes überführt, s. Bd. II).

Übungsbeispiel:



Die C-Atome 1 und 2 sind sp^3 -hybridisiert, alle anderen 9 C-Atome besitzen sp^2 -hybridisierte Orbitale.

Substanzen mit **einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen** sind das **Ethin** (Acetylen) C_2H_2 und das **Stickstoff-Molekül** N_2 . Das Bindungsgerüst ist linear.

Im Ethinmolekül sind die C-Atome **sp -hybridisiert** ($\angle 180^\circ$, Abb. 59). Die übrig gebliebenen zwei p-Orbitale an jedem C-Atom ergeben durch Überlappung **zwei π -Bindungen** (Abb. 60). Im N_2 sind die Verhältnisse analog.

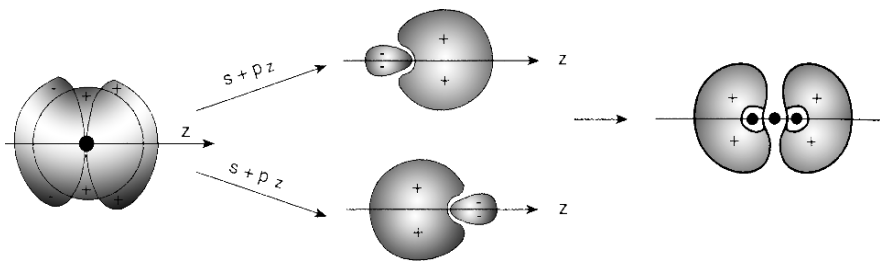


Abb. 59. Schematische Darstellung der Konstruktion zweier sp -Hybrid-Orbitale

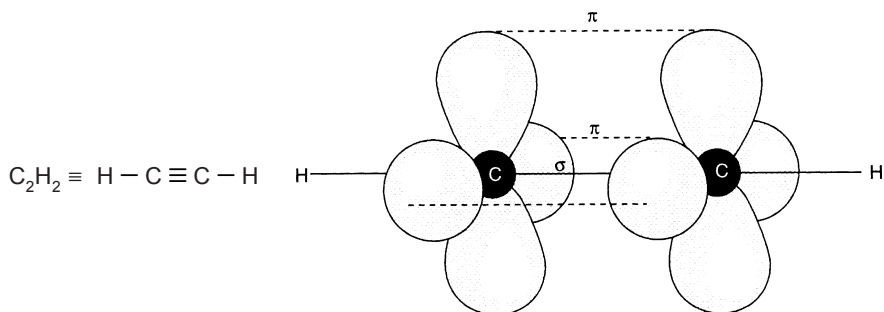


Abb. 60. Bildung der π -Bindungen beim Ethin

Anorganische Substanzen mit Mehrfachbindungen sind z.B. BeCl_2 , CO_2 , CO , N_2 , HN_3 , N_2O , NO_2 , H_3PO_4 , Phosphazene. Bei Elementen der höheren Perioden können auch d-Orbitale an Doppelbindungen beteiligt sein.

In der **Anorganischen Chemie** spielen außer sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybrid-Orbitalen vor allem noch dsp^2 - (bzw. sp^2d -), dsp^3 - (bzw. sp^3d -) und d^2sp^3 - (bzw. sp^3d^2 -)-Hybrid-Orbitale eine Rolle. Tabelle 11 enthält alle in diesem Buch vorkommenden Hybrid-Orbitale.

Tabelle 11. Hybrid-Orbitale

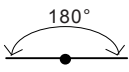
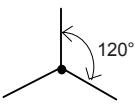
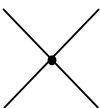
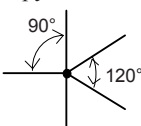
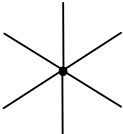
Hybrid-orbital	Zahl der Hybrid-AO	$\angle$ zwischen Hybrid-AO	geometrische Form	Beispiele
sp	2	180°	linear 	σ -Gerüst von Ethin (Abb. 59), N_2 , σ -Gerüst von CO_2 , HgCl_2
sp^2	3	120°	Dreieck 	σ -Gerüst von Ethen, σ -Gerüst von Benzol, BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , BCl_3 , PCl_3
sp^3	4	$109^\circ 28'$	Tetraeder 	CH_4 , Ethen, NH_4^+ , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , BF_4^- , FeCl_4^-

Tabelle 11. Hybrid-Orbitale (Fortsetzung)

Hybrid-orbital	Zahl der Hybrid-AO	$\angle$ zwischen Hybrid-AO	geometrische Form	Beispiele
sp^2d	4	90°	Quadrat 	Komplexe von Pd(II), Pt(II), Ni(II)
sp^3d^* dsp^3^*	5	90° 120°	trigonale Bipyramide 	PCl_5 , $SbCl_5$, $Fe(CO)_5$, $MoCl_5$, $NbCl_5$
$d^2sp^3^*$ sp^3d^2	6	90°	Oktaeder 	$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, PCl_6^- , PF_6^- , SF_6 (ein $3s$ - + drei $3p$ - + zwei $3d$ -Orbitale) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[CoF_6]^{3-}$

* Die Reihenfolge der Buchstaben hängt von der Herkunft der Orbitale ab: zwei $3d$ -AO + ein $4s$ -AO + drei $4p$ -AO ergeben: d^2sp^3 .

5.2.4 Energie von Hybridorbitalen

Wie auf S. 87 erwähnt, ist die Ursache für die Hybridisierung ein Gewinn an Bindungsenergie. Verschiedene Hybridorbitale unterscheiden sich daher im allgemeinen nicht nur in der Geometrie, sondern auch in der Energie voneinander. Bei *vollständiger* Hybridisierung ist die Orbitalenergie der Hybridorbitale der arithmetische Mittelwert aus den Energiewerten der Ausgangsorbitale. Abb. 61 verdeutlicht dies in einem Energieniveauschema (E = Orbitalenergie).

5.2.5 Bindigkeit

Als Bindigkeit oder Bindungszahl bezeichnet man allgemein die Anzahl der Atombindungen, die von einem Atom gebildet werden. Im CH_4 ist das Kohlenstoffatom **vier**bindig. Im Ammoniak-Molekül NH_3 ist die Bindigkeit des Stickstoffatoms **3** und diejenige des Wasserstoffatoms **1**. Im Ammonium-Ion NH_4^+ ist das N-Atom **vier**bindig. Das Sauerstoffatom ist im H_2O -Molekül **zwei**- und im

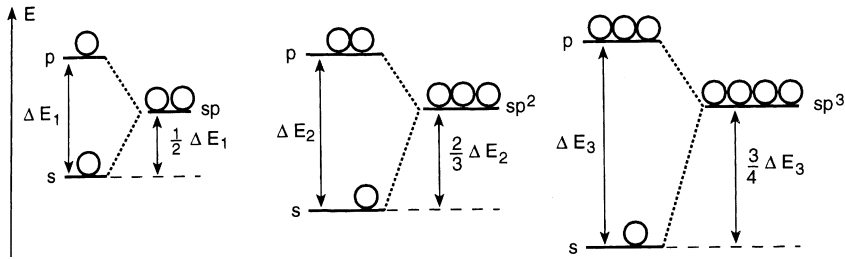


Abb. 61. Energieniveaudiagramme für die Hybridisierungen von s- und p-Orbitalen

H_3O^+ -Molekül **dreibindig**. Das Schwefelatom bildet im Schwefelwasserstoff H_2S zwei Atombindungen aus. Schwefel ist daher in diesem Molekül **zweibindig**. Im Chlorwasserstoff HCl ist das Chloratom **einbindig**. Bei Elementen ab der 3. Periode können auch d-Orbitale bei der Bindungsbildung benutzt werden. Entsprechend werden höhere Bindungszahlen erreicht: Im PF_5 ist das P-Atom **fünfbindig**; im SF_6 ist das S-Atom **sechsbindig**.

5.2.6 Bindungsordnung, Bindungsgrad

Beide Begriffe werden synonym benutzt. Sie beziehen sich auf die Anzahl der Bindungen zwischen zwei Atomen. Im Cl_2 -Molekül ist die Bindungsordnung 1, im N_2 -Molekül 3.

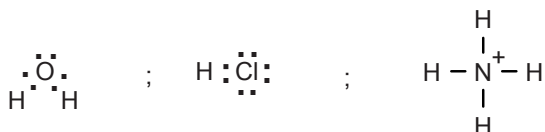
5.2.7 Oktettregel

Die Ausbildung einer Bindung hat zum Ziel, einen energetisch günstigeren Zustand (geringere potentielle Energie) zu erreichen, als ihn das ungebundene Element besitzt.

Ein besonders günstiger Elektronenzustand ist die Elektronenkonfiguration der Edelgase. Mit Ausnahme von Helium ($1s^2$) haben alle Edelgase in ihrer äußersten Schale (Valenzschale) die Konfiguration $n s^2 n p^6$ (n = Hauptquantenzahl). Diese 8 Elektronenzustände sind die mit den Quantenzahlen ℓ , m und s maximal erreichbare Zahl (= Oktett), s. S. 37.

Die Elemente der 2. Periode (Li bis Ne) haben nur s- und p-Valenzorbitale. Bei der Bindungsbildung streben sie die Edelgaskonfiguration an. Sie können das Oktett **nicht überschreiten, und nur **vier** kovalente Bindungen ausbilden. Dieses Verhalten ist auch als **Oktettregel** bekannt.**

Beispiele:



Bei Elementen höherer Perioden können u.U. auch d-Valenzorbitale mit Elektronen besetzt werden, weshalb hier vielfach eine **Oktettaufweitung** beobachtet wird. Beispiele sind die Moleküle PCl_5 (10 Elektronen um das Phosphoratom) und SF_6 (12 Elektronen um das Schwefelatom).

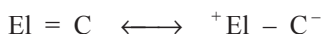
5.2.8 Doppelbindungsregel

Die „klassische Doppelbindungsregel“ besagt:

Elemente der höheren Perioden (Hauptquantenzahl $n > 2$) können keine $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Bindungen ausbilden.

Die Gültigkeit der Doppelbindungsregel wurde seit 1964 durch zahlreiche „Ausnahmen“ eingeschränkt. Es gibt Beispiele mit Si, P, As, Sb, Bi, S, Te, Sb. Als Erklärung für die Stabilität der „Ausnahmen“ wird angeführt, dass Elemente der höheren Perioden offenbar auch pd -Hybridorbitale zur Bildung von π -Bindungen benutzen können. Hierdurch ergibt sich trotz großer Bindungsabstände eine ausreichende Überlappung der Orbitale.

Sind größere Unterschiede in der Elektronegativität vorhanden, sind polarisierte Grenzstrukturen an der Mesomerie beteiligt:



Beispiele s. Si-, P-Verbindungen.

5.2.9 Radikale

Es gibt auch Substanzen mit **ungepaarten** Elektronen, sog. **Radikale**. Beispiele sind das Diradikal O_2 , NO, NO_2 oder organische Radikale wie das Triphenylmethylradikal. Auch bei chemischen Umsetzungen treten Radikale auf. So bilden sich durch Photolyse von Chlormolekülen Chloratome mit je einem ungepaarten Elektron, die mit H_2 -Molekülen zu Chlorwasserstoff reagieren können (Chlorknallgasreaktion), s. S. 276. Andere Beispiele s. Kap. 6.

Substanzen mit ungepaarten Elektronen verhalten sich **paramagnetisch**. Sie werden von einem magnetischen Feld angezogen.

5.2.10 Bindungsenergie und Bindungslänge

In Abb. 45 S. 84 wurde gezeigt, dass bei der Kombination von H-Atomen von einer gewissen Entfernung an Energie freigesetzt wird. Beim Gleichgewichtsabstand r_0 hat die potentielle Energie E_{pot} des Systems ein Minimum. Die bei der Bindungsbildung freigesetzte Energie heißt **Bindungsenergie**, der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomkernen der Bindungspartner **Bindungslänge**.

Beachte: Je größer die Bindungsenergie, umso fester die Bindung. Da die Bindungsstärke und damit die Bindungsenergie im Wesentlichen von der Natur der Atome und der Bindungsordnung abhängen, werden meist *mittlere* Bindungsenergien tabelliert. Es können auch nur *mittlere* Kernabstände = Bindungslängen angegeben werden, weil die Atome in den Molekülen um einen Gleichgewichtsabstand schwingen. Da die Atome mit zunehmender Ordnungszahl größer werden, nehmen auch die Bindungslängen zu.

Tabelle 12 zeigt eine Zusammenstellung der Bindungslängen und Bindungsenergien von Kovalenzbindungen.

5.2.11 Mesomerie oder Resonanz

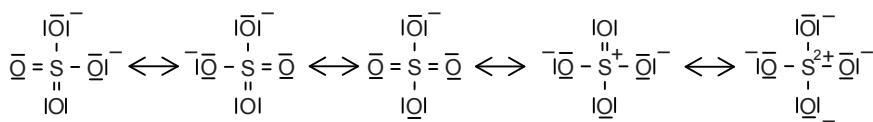
Betrachtet man die Struktur des SO_4^{2-} -Ions, stellt man fest: Das S-Atom sitzt in der Mitte eines regulären Tetraeders; die S–O-Abstände sind gleich **und** kleiner, als es einem S–O-Einfachbindungsabstand entspricht.

Tabelle 12. Bindungslängen und Bindungsenergien von Kovalenzbindungen

Bindung	Bindungslänge (pm)	Bindungsenergie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Cl–Cl	199	242
F–H	92	567
Cl–H	127	431
O–H	96	464
N–H	101	389
C=O	122	736
H–H	74	436
$\text{N} \equiv \text{N}$	110	945
C–H	109	416
C–C	154	346
C=C	135	611
$\text{C} \equiv \text{C}$	121	835
$\text{C} \cdots \text{C}$ (Benzol)	139	–
C–F		460
C–Cl		335
C–Br		289
C–I		230
C–O		356

1 nm = 1000 pm
= 10^{-9}m

Will man nun den kurzen Bindungsabstand erklären, muss man für die S–O-Bindung teilweisen (partiellen) **Doppelbindungscharakter** annehmen:



Die **tatsächliche** Elektronenverteilung (= realer Zustand) kann also durch keine Valenzstruktur allein wiedergegeben werden.

Jede einzelne Valenzstruktur ist nur eine **Grenzstruktur** (mesomere Grenzstruktur, Resonanzstruktur). **Die tatsächliche Elektronenverteilung ist eine Überlagerung (Resonanzhybrid) aller denkbaren Grenzstrukturen.** Diese Erscheinung heißt **Mesomerie** oder **Resonanz**.

Beachte: Das Mesomeriezeichen $\longleftrightarrow$ darf nicht mit einem Gleichgewichtszeichen verwechselt werden!

Die Mesomerie bezieht sich nur auf die Verteilung der Valenzelektronen. Grenzstrukturen (Grenzstrukturformeln) existieren nicht. Sie sind nur unvollständige Einzelbilder.

Der Energieinhalt des Moleküls oder Ions ist kleiner als von jeder Grenzstruktur.

Je mehr Grenzstrukturen konstruiert werden können, umso besser ist die Elektronenverteilung (Delokalisation der Elektronen) im Molekül, umso stabiler ist auch das Molekül.

Die Stabilisierungsenergie bezogen auf die energieärmste Grenzstruktur heißt **Resonanzenergie**.

Beispiele für Mesomerie sind u.a. folgende Moleküle und Ionen: CO, CO₂, CO₃²⁻, NO₃⁻, HNO₃, HN₃, N₃⁻. Ein bekanntes Beispiel aus der organischen Chemie ist Benzol, C₆H₆, (s. Bd. II). Die Resonanzstabilisierungsenergie beträgt für Benzol 150 kJ·mol⁻¹.

5.2.12 Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell

Eine sehr einfache Vorstellung zur Deutung von Bindungswinkeln in Molekülen mit kovalenten oder vorwiegend kovalenten Bindungen ist das **Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell** (VSEPR-Modell = **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion). Das Modell wurde von *Ronald Gillespie* und *Ronald Nyholm* entwickelt und wird deshalb auch **Gillespie-Nyholm-Theorie** genannt. Es betrachtet die sog. **Valenzschale** eines Zentralatoms A. Diese besteht aus den bindenden Elektronenpaaren der Bindungen zwischen A und seinen Nachbaratomen L (Liganden) **und** eventuell vorhandenen nichtbindenden (einsamen) Elektronenpaaren E am Zentralatom.

Das Modell geht davon aus, dass sich die Elektronenpaare den kugelförmig gedachten Aufenthaltsraum um den Atomkern (und die Rumpfelektronen) so aufteilen, dass sie sich so weit wie möglich ausweichen (minimale Abstoßung).

Für die Stärke der Abstoßung gilt folgende Reihenfolge:

einsames Paar – einsames Paar > einsames Paar – bindendes Paar > bindendes Paar – bindendes Paar.

Wir wollen das VSEPR-Modell an einigen Beispielen demonstrieren:

- a) Besonders einfach sind die Verhältnisse bei gleichen Liganden und bei Abwesenheit von einsamen Elektronenpaaren. Die wahrscheinlichste Lage der Elektronenpaare in der Valenzschale wird dann durch **einfache geometrische Regeln** bestimmt:

zwei Paare → lineare Anordnung ($\angle 180^\circ$),

drei Paare → gleichseitiges Dreieck ($\angle 120^\circ$),

vier Paare → Tetraeder ($\angle 109^\circ 28'$),

sechs Paare → Oktaeder ($\angle 90^\circ$).

Bei **fünf** Paaren gibt es die **quadratische Pyramide** und die **trigonale Bipyramide**. Letztere ist im Allgemeinen günstiger.

- b) Besitzt das Zentralatom bei gleichen Liganden einsame Elektronenpaare, werden die in a) angegebenen idealen geometrischen Anordnungen infolge unterschiedlicher Raumbeanspruchung (Abstoßung) verzerrt. **Nichtbindende (einsame) Paare sind diffuser und somit größer als bindende Paare.**

Bei den Molekültypen AL_4E , AL_3E_2 und AL_2E_3 liegen die E-Paare deshalb in der äquatorialen Ebene.

- c) Ist das Zentralatom mit Liganden unterschiedlicher Elektronegativität verknüpft, kommen Winkeldeformationen dadurch zustande, dass die Raumbeanspruchung der bindenden Elektronenpaare mit zunehmender Elektronegativität der Liganden sinkt.
- d) Bildet das Zentralatom **Mehrfachbindungen** (Doppel- und Dreifachbindungen) zu Liganden aus, werden die Aufenthaltsräume der Elektronen statt mit einem mit zwei oder drei bindenden Elektronenpaaren besetzt. Alle an einer Bindung beteiligten Elektronen werden ohne Rücksicht auf die Bindungsordnung als **ein** Elektronenpaar gezählt. *Beispiele:* $O=C=O$, $H-C\equiv N$, $H-C\equiv C-H$. Für sie gilt: $L = 2$, $E = 0$. Mit experimentellen Befunden gut übereinstimmende Winkel erhält man bei Berücksichtigung der größeren Ausdehnung und geänderten Form mehrfach besetzter Aufenthaltsräume.

- e) Ist A ein Übergangselement, müssen vor allem bei den Elektronenkonfigurationen d^7 , d^8 und d^9 im Allgemeinen starke Wechselwirkungen der d-Elektronen mit den bindenden Elektronenpaaren berücksichtigt werden.

Tabelle 13 zeigt Beispiele für die geometrische Anordnung von Liganden und einsamen Elektronenpaaren um ein Zentralatom.

5.2.13 Geometrie von Polyedern mit sieben bis zwölf Elektronenpaaren

sieben: Oktaeder mit einem zusätzlichen Punkt über der Mitte einer Dreiecksfläche (einhütiges Oktaeder); trigonales Prisma mit einem zusätzlichen Punkt über der Mitte einer Rechteckfläche (NbF_7^{2-}); pentagonale Bipyramide (IF_7);

acht: *quadratisches Antiprisma* (Archimedisches Antiprisma) ($[\text{TaF}_8]^{3-}$, $[\text{ReF}_8]^{3-}$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$); *Dodekaeder* ($[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Zr}(\text{Oxalat})_4]^{4-}$); *Würfel* bei Actiniden ($\text{Na}_3[\text{PaF}_8]$, $\text{Na}_3[\text{UF}_8]$, $\text{Na}_3[\text{NbF}_8]$)

neun: trigonales Prisma mit drei zusätzlichen Punkten über den Rechteckflächen ($[\text{ReH}_9]^{2-}$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$);

zehn: quadratisches Antiprisma mit zwei zusätzlichen Punkten über den quadratischen Flächen;

elf: pentagonales Antiprisma mit einem zusätzlichen Punkt über der Mitte einer Fünfeckfläche;

zwölf: Ikosaeder (Zwanzigflächner).

Tabelle 13. Anordnung von Liganden und einsamen Elektronenpaaren um ein Zentralatom

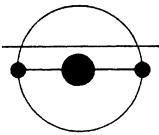
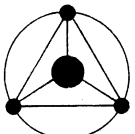
Aufenthaltsraum	Einsame Elektronenpaare	Molekültyp	Geometrische Anordnung der Liganden	Beispiele
2	0	AL_2	 linear 180°	BeH_2 , BeCl_2 HgCl_2 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
3	0	AL_3	 trigonal-eben 120°	BF_3 NO_3^- SO_3 Cl_2CO

Tabelle 13. Anordnung von Liganden und einsamen Elektronenpaaren um ein Zentralatom (Fortsetzung)

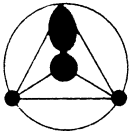
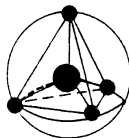
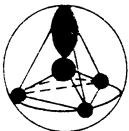
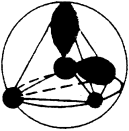
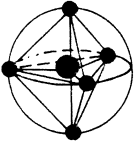
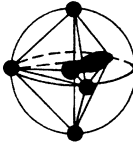
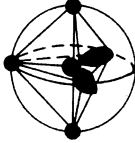
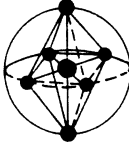
Aufenthaltsraum	Einsame Elektronenpaare	Molekültyp	Geometrische Anordnung der Liganden	Beispiele
	1	AL_2E		V-förmig NO_2 SO_2 $SnCl_2$ O_3
4	0	AL_4		tetraedrisch CH_4, SO_4^{2-} NH_4^+, SiX_4 $POCl_3$ SO_2Cl_2
	1	AL_3E		trigonal-pyramidal NH_3 SO_3^{2-} H_3O^+ $PX_3, AsX_3,$ $SbCl_3$
	2	AL_2E_2		V-förmig H_2O H_2S SCl_2
5	0	AL_5		trigonal-bipyramidal PF_5 PCl_5 (im Dampf) SF_4O
	1	AL_4E		tetraedrisch verzerrt SF_4 SeF_4 XeO_2F_2

Tabelle 13. Anordnung von Liganden und einsamen Elektronenpaaren um ein Zentralatom (Fortsetzung)

Aufent- haltsraum	Einsame Elektronen- paare	Molekül- typ	Geometrische Anordnung der Liganden	Beispiele
	2	AL_3E_2		T-förmig ClF_3 BrF_3
	3	AL_2E_3		linear ICl_2^- I_3^- XeF_2
6	0	AL_6		oktaedrisch SF_6 PCl_6^- SiF_6^{2-}
	1	AL_5E		quadratisch- pyramidal ClF_5 BrF_5 IF_5
	2	AL_4E_2		quadratisch- eben XeF_4 ICl_4^-

5.3 Metallische Bindung

Von den theoretischen Betrachtungsweisen der metallischen Bindung ist folgende besonders anschaulich:

Im Metallgitter stellt jedes Metallatom je nach seiner Wertigkeit (Die Wertigkeit entspricht hier der Zahl der abgegebenen Elektronen, s. auch Oxidationszahl, S.

201) ein oder mehrere Valenzelektronen dem Gesamtgitter zur Verfügung und wird ein Kation (**Metallatomrumpf** = Atomkern + „innere“ Elektronen). Die Elektronen gehören allen Metallkationen gemeinsam; sie sind praktisch über das ganze Gitter verteilt (delokalisiert) und bewirken seinen Zusammenhalt. Diese gleichsam frei beweglichen Elektronen, das sog. „**Elektronengas**“, sind der Grund für das besondere Leitvermögen der Metalle. *Es nimmt mit zunehmender Temperatur ab, weil die Wechselwirkung der Elektronen mit den Metallkationen zunimmt.*

Anmerkung: Bei den so genannten *Halbmetallen* sind die Verhältnisse umgekehrt.

Für einwertige Metalle ist die Elektronenkonzentration etwa 10^{23} cm^{-3} !

Das Elektronengas bildet somit den weitaus größten Teil des Volumens eines Metalls. Es zeigt bei einer Temperaturerhöhung ein „anormales“ Verhalten. Zu dieser „Entartung“ des Elektronengases s. Lehrbücher der Physik oder Physikalischen Chemie.

Es gibt auch eine Modellvorstellung der metallischen Bindung auf der Grundlage der **MO-Theorie** (s. S. 81). Hierbei betrachtet man das Metallgitter als ein *Riesenmolekül* und baut es schrittweise aus einzelnen Atomen auf. Besitzt z.B. ein Metallatom in der äußersten Schale (Valenzschale) ein s-Atomorbital und nähert sich ihm ein zweites Atom, werden aus den beiden Atomorbitalen zwei Molekülorbitale gebildet. Kommt ein *drittes* Atom hinzu, werden *drei* Molekülorbitale erhalten. Im letzten Falle sind die MO dreizentrig, denn sie erstrecken sich über drei Kerne bzw. Atomrümpfe. Baut man das Metallgitter in der angegebenen Weise weiter auf, kommt *mit jedem neuen Atom ein neues MO* hinzu. Jedes MO besitzt eine bestimmte Energie (Energieniveau). Betrachtet man eine relativ große Anzahl von Atomen, so wird die Aufspaltung der Orbitale, d.h. der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus, durch neu hinzukommende Atome kaum weiter vergrößert, sondern die Energieniveaus rücken näher zusammen. Sie unterscheiden sich nur mehr wenig voneinander, und man spricht von einem **Energieband** (Abb. 62).

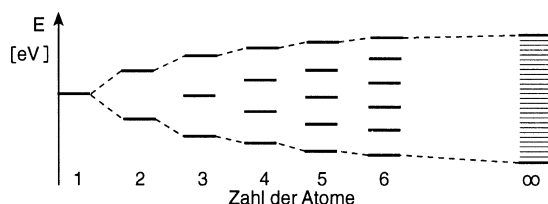


Abb. 62. Aufbau von einem Energieband durch wiederholte Anlagerung von Atomen mit einem s-AO (*Beispiel:* Lithium)

Der Einbau der Elektronen in ein solches Energieband erfolgt unter Beachtung der *Hundschen Regel* und des *Pauli-Prinzips* in der Reihenfolge zunehmender Energie.

Jedes Energieniveau (MO) kann maximal mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.

In einem Metallgitter wird jedes Valenzorbital eines isolierten Atoms (z.B. 2s-, 2p-Atomorbital) zu einem Energieband auseinander gezogen. (Die inneren Orbitale werden kaum beeinflusst, weil sie zu stark abgeschirmt sind.) Die Bandbreite (Größenordnung eV) ist eine Funktion des Atomabstandes im Gitter und der Energie der Ausgangsorbitale. Die Bänder sind umso breiter, je größer ihre Energie ist. *Die höheren Bänder erstrecken sich ohne Unterbrechung über den ganzen Kristall.* Die Elektronen können daher in diesen Bändern nicht bestimmten Atomen zugeordnet werden. In ihrer Gesamtheit gehören sie dem ganzen Kristall, d.h. *die Atome tauschen ihre Elektronen im raschen Wechsel aus.*

Das oberste elektronenführende Band heißt **Valenzband**. Es kann teilweise oder voll besetzt sein. Ein vollbesetztes Band leistet keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit.

Ein leeres oder unvollständig besetztes Band heißt Leitfähigkeitsband oder **Leitungsband** (Abb. 63 a-c).

In einem **Metall** grenzen Valenzband und Leitungsband unmittelbar aneinander oder überlappen sich. Das Valenz- bzw. Leitungsband ist nicht vollständig besetzt und kann Elektronen für den Stromtransport zur Verfügung stellen. Legt man an einen Metallkristall ein elektrisches Feld an, bewegen sich die Elektronen im Leitungsband bevorzugt in eine Richtung. Verlässt ein Elektron seinen Platz, wird es durch ein benachbartes Elektron ersetzt usw.

Die *elektrische Leitfähigkeit* der Metalle ($> 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) hängt von der Zahl derjenigen Elektronen ab, für die unbesetzte Elektronenzustände zur Verfügung stehen (*effektive Elektronenzahl*).

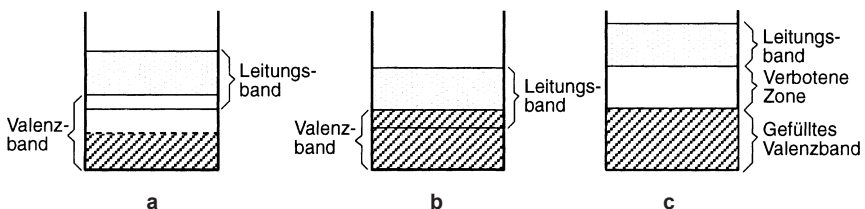


Abb. 63 a-c. Schematische Energiebänderdiagramme. **a** Überlappung eines teilweise besetzten Valenzbandes mit einem Leitungsband. **b** Überlappung eines gefüllten Valenzbandes mit einem Leitungsband. **c** Valenz- und Leitungsband sind durch eine „verbotene Zone“ getrennt: Isolator

Mit dem Elektronenwechsel direkt verbunden ist auch die *Wärmeleitfähigkeit*. Der metallische Glanz kommt dadurch zustande, dass die Elektronen in einem Energieband praktisch jede Wellenlänge des sichtbaren Lichts absorbieren und wieder abgeben können (hoher Extinktionskoeffizient).

Bei einem **Nichtleiter** (Isolator) ist das Valenzband voll besetzt und von dem leeren Leitungsband durch eine hohe Energieschwelle = **verbotene Zone** getrennt. *Beispiel*: Diamant ist ein Isolator. Die verbotene Zone hat eine Breite von 5,3 eV.

Halbleiter haben eine verbotene Zone bis zu $\Delta E \approx 3$ eV. *Beispiele*: Ge 0,72 eV, Si 1,12 eV, Se 2,2 eV, InSb 0,26 eV, GaSb 0,80 eV, AlSb 1,6 eV, CdS 2,5 eV. Bei Halbleitern ist das Leitungsband schwach besetzt, weil nur wenige Elektronen die verbotene Zone überspringen können. Diese Elektronen bedingen die *Eigenleitung* (*Eigenhalbleiter*, *Beispiele*: reines Si, Ge). Daneben kennt man die sog. *Störstellenleitung*, die durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter eines Halbleiters verursacht wird (*dotierter Halbleiter*, *Fremdhalbleiter*). Man unterscheidet zwei Fälle: 1. *Elektronenleitung* oder *n-Leitung*. Sie entsteht beim Einbau von Fremdatomen, die mehr Valenzelektronen besitzen als die Atome des Wirtsgitters. Für *Germanium* als Wirtsgitter sind P, As, Sb geeignete Fremdstoffe. Sie können relativ leicht ihr „überschüssiges“ Elektron abgeben und zur Elektrizitätsleitung zur Verfügung stellen. 2. *Defektelektronenleitung* oder *p-Leitung* beobachtet man beim Einbau von Elektronenakzeptoren. Für *Germanium* als Wirtsgitter eignen sich z.B. B, Al, Ga und In. Sie haben ein Valenzelektron weniger als die Atome des Wirtsgitters. Bei der Bindungsbildung entsteht daher ein Elektronendefizit oder „positives Loch“ (= ionisiertes Gitteratom). Das positive Loch wird von einem Elektron eines Nachbaratoms aufgefüllt. Dadurch entsteht ein neues positives Loch an anderer Stelle usw. Auf diese Weise kommt ein elektrischer Strom zustande.

Beachte: Im Gegensatz zu den Metallen nimmt bei den Halbleitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, weil mehr Elektronen den Übergang vom Valenzband ins Leitungsband schaffen.

5.3.1 Metallgitter

Die metallische Bindung ist wie die ionische Bindung **ungerichtet**. Dies führt in festen Metallen zu einem gittermäßigen Aufbau mit *hoher* Koordinationszahl. 3/5 aller Metalle kristallisieren in der **kubisch-dichtesten** bzw. **hexagonal-dichtesten Kugelpackung** (Abb. 64 und 65). Ein großer Teil der restlichen 2/5 bevorzugt das **kubisch-innenzentrierte** = **kubisch-raumzentrierte** Gitter (Abb. 66). Die unterschiedlichen Gittertypen ergeben sich aus den individuellen Eigenschaften der nur in *erster Näherung* starren Kugelform der Metallatomrümpfe. Metalle, welche in einer kubisch-dichtesten Packung kristallisieren, sind in der Regel relativ weich und duktil. Abb. 67 gibt einen Überblick über die Gitter ausgewählter Metalle.

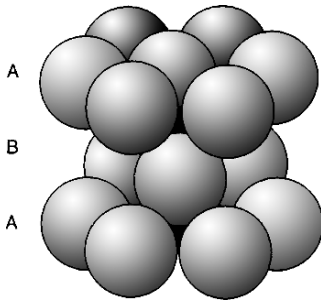


Abb. 64. Hexagonal-dichteste Kugelpackung, aufgebaut aus dichtesten Kugellagen-Ebenen der Lagenfolge A B A. (Aus Winkler)

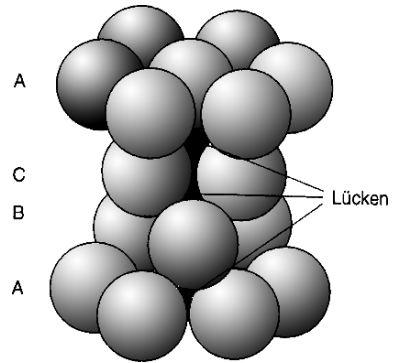


Abb. 65. Kubisch-dichteste Kugelpackung, aufgebaut aus dichtesten Kugellagen-Ebenen der Lagenfolge A B C A. (Aus Winkler)

Anordnung	Koordinationszahl	Raumerfüllung (%)
kubisch- und hexagonal-dichteste Kugelpackung	12	74,1
kubisch-raumzentriert	8	68,1

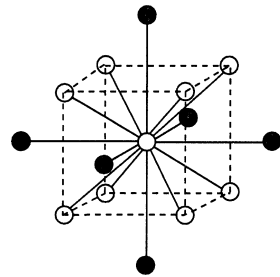


Abb. 66. Kubisch--raumzentriertes Gitter. Es sind auch die 6 übernächsten Gitterpunkte gezeigt

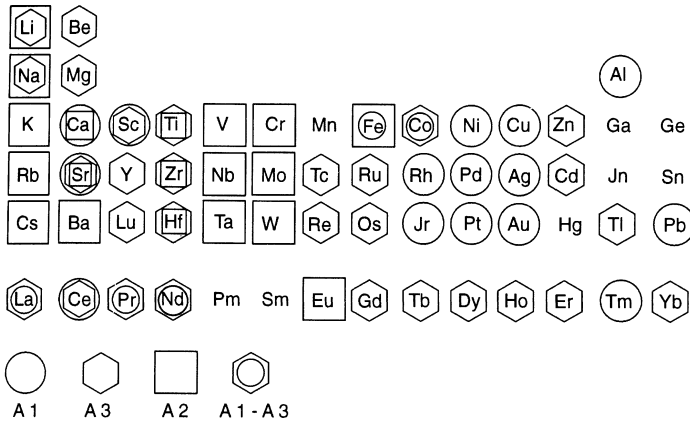


Abb. 67. Vorkommen der kubisch- (A1) und hexagonal- (A3) dichtesten Kugelpackung und des kubisch-innenzentrierten Gitters (A2). Das Symbol für die jeweils stabilste Modifikation ist am größten gezeichnet. Viele Metalle kristallisieren nämlich in verschiedenen Gittern. (Nach Krebs)

5.3.2 Mechanische Eigenschaften der Metalle, Einlagerungsstrukturen

Die besonderen mechanischen Eigenschaften der Metalle ergeben sich aus dem Aufbau des Metallgitters. *Es können nämlich ganze Netzebenen und Schichtpakete verschoben werden, ohne dass Änderungen im Bauprinzip oder Deformationen auftreten.* In den dichtesten Kugelpackungen existieren **Tetraeder-** und **Oktaederlücken**. Die Zahl der Oktaederlücken ist gleich der Zahl der Bausteine. Die Zahl der Tetraederlücken ist doppelt so groß. Werden nun in diese Lücken (Zwischengitterplätze) größere Atome anderer Metalle oder *Nichtmetalle* wie *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Bor* oder *Stickstoff* eingelagert, wird die Gleitfähigkeit der Schichten gehemmt bzw. verhindert.

Die kleinen H-Atome sitzen in den Tetraederlücken. B-, N- und C-Atome sitzen in den größeren Oktaederlücken.

Voraussetzung für die Bildung solcher **Einlagerungsmischkristalle (Einlagerungsstrukturen)** ist ein Radienverhältnis:

$$r_{\text{Nichtmetall}} : r_{\text{Metall}} \leq 0,59.$$

Da nicht alle Lücken besetzt sein müssen, ist die Phasenbreite groß (s. unten).

Die Substanzen heißen auch **legierungsartige Hydride, Boride, Carbide, Nitride**. Gebildet werden sie von Metallen der 4. bis 8. Nebengruppe, Lanthanoiden und Actinoiden.

Ihre Herstellung gelingt durch direkte Synthese aus den Elementen bei hohen Temperaturen unter Schutzgasatmosphäre.

Beispiele: TiC, TiN, VC, TaC, CrC, WC (Widia (wie Diamant), zusammengesintert mit Cobalt), das Fe-C-System.

Eigenschaften: Verglichen mit den Metallen haben die Einlagerungsmischkristalle ähnlichen Glanz und elektrische Leitfähigkeit; sie sind jedoch härter (sog. Hartstoffe) und spröder und haben extrem hohe Schmelzpunkte: TaC, Schmp. 3780 °C.

5.3.3 Legierungen

Der Name **Legierung** ist eine Sammelbezeichnung für metallische Gemische aus mindestens zwei Komponenten, von denen wenigstens eine ein Metall ist.

Entsprechend der Anzahl der Komponenten unterscheidet man *binäre*, *ternäre*, *quaternäre*, ... Legierungen.

Der Hauptbestandteil heißt *Grundmetall*, die übrigen Komponenten *Zusätze*.

Homogene Legierungen haben an allen Stellen die gleiche Zusammensetzung, ihre Bestandteile sind ineinander löslich, s. *Mischkristalle* (= Feste Lösungen).

Heterogene Legierungen zeigen mindestens zwei verschiedene Phasen, die z.B. durch Schleifen sichtbar gemacht werden können. Sie können dabei ein *Gemenge* aus den entmischten Komponenten sein, auch *Mischkristalle* und/oder *intermetallische Verbindungen* enthalten.

Mischkristalle sind homogene Kristalle (feste Lösungen) aus verschiedenen Komponenten.

Einlagerungsmischkristalle: s. Einlagerungsstrukturen.

Substitutionsmischkristalle bilden sich mit chemisch verwandten Metallen von gleicher Kristallstruktur und ähnlichem Radius (Abweichungen bis 15 %). Mischt man der Schmelze eines Metalls ein anderes Metall zu (zulegieren), werden Atome in dem Gitter der Ausgangssubstanz durch Atome des zulegierten Metalls ersetzt (substituiert). Die Verteilung der Komponenten auf die Gitterplätze erfolgt *statistisch*.

5.3.4 Unbegrenzte Mischbarkeit

Bilden zwei Substanzen bei jedem Mengenverhältnis Mischkristalle, spricht man von **unbegrenzter Mischbarkeit**. Voraussetzungen dafür sind: gleicher Gittertyp, Abweichungen der Radien $\leq 15\%$, geringe Unterschiede in der Elektronegativität. Das Schmelzdiagramm (Zustandsdiagramm) für einen solchen Fall ist in Abb. 68 angegeben. Es zeigt das Verhalten der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. *Ein Beispiel ist das System Ag-Au.*

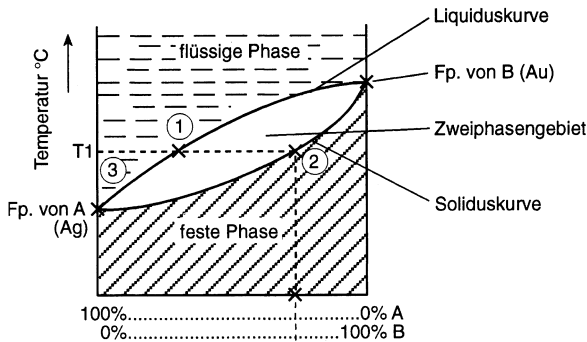


Abb. 68. Schmelzdiagramm eines binären Systems mit Mischkristallbildung

Erläuterung des Schmelzdiagramms:

Das Diagramm zeigt zwei Kurven. Die **Liquiduskurve** (Beginn der Erstarrung) trennt die flüssige, die **Soliduskurve** (Ende der Erstarrung) die feste Phase von dem Zweiphasengebiet ab. Kühlt man die Schmelze ab, wird bei einer bestimmten Temperatur, z.B. T_1 , die Liquiduskurve in Punkt 1 erreicht (Erstarrungspunkt). Hier scheiden sich die ersten Mischkristalle ab. Sie sind angereichert an dem Metall mit dem höheren Schmelzpunkt, hier Au. Ihre Zusammensetzung wird durch Punkt 2 auf der Soliduskurve angegeben.

Beachte: Die Punkte 1 und 2 gehören zu der gleichen Erstarrungstemperatur T_1 , d.h. flüssige und feste Phase haben bei der Erstarrungstemperatur eine unterschiedliche Zusammensetzung.

Durch das Ausscheiden von Gold wird die Schmelze reicher an Silber. Da der Schmelzpunkt eines Zweikomponentensystems von der Konzentration der Schmelze abhängt, sinkt die Erstarrungstemperatur der Schmelze entlang der Liquiduskurve so weit ab, bis Punkt 3 erreicht ist. Bei genügend **langsamer Abkühlung** sind die bereits ausgeschiedenen Kristalle im Gleichgewicht mit der Schmelze. Sie können aus der Schmelze so lange Ag aufnehmen, bis sie die bei der jeweiligen Temperatur stabile Zusammensetzung annehmen. Sie haben dann schließlich die gleiche Zusammensetzung wie diejenigen Kristalle, die sich bei dieser Temperatur abscheiden.

Bei **rascher Abkühlung** liegen die einzelnen Erstarrungsprodukte mehr oder weniger getrennt nebeneinander vor. Zuletzt scheidet sich reines Silber ab. Man erhält eine inhomogen erstarrte Lösung. Technisch ausgenutzt wird dies bei der Gewinnung bestimmter seltener Metalle, z.B. Silber. Dieser Prozess ist als **Seigern** bekannt.

Das inhomogene Erstarrungsprodukt lässt sich dadurch homogenisieren, dass man es bis kurz unter den Schmelzpunkt erwärmt (= **Tempern**).

Beachte: In Schmelzen erfolgen Konzentrationsänderungen durch Konvektion und Diffusion, in Kristallen nur durch Diffusion.

Die Röntgendiagramme von Mischkristallen zeigen die gleiche Struktur wie die der einzelnen Komponenten. Ihre Gitterkonstanten liegen zwischen den Werten der Komponenten.

5.3.5 Überstrukturphasen

In Mischkristallen, deren Zusammensetzung (angenähert) einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis entspricht, bildet sich bisweilen eine geordnete Verteilung der einzelnen Komponenten auf die verschiedenen Gitterplätze aus. In solchen Fällen spricht man von einer **Überstrukturphase**. Ihre Existenz zeigt sich in einem sprunghaften Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit und Duktilität und im Röntgendiagramm durch das Auftreten *zusätzlicher* Interferenzlinien. *Beispiele:* CuAu, Cu₃Au, Al₃Ti, Al₃Zr, FeAl, Fe₃Al.

5.3.6 Eutektische Legierungen

Eutektische Legierungen sind Beispiele für Zweikomponentensysteme *ohne* Mischkristall- und Verbindungsbildung.

Sind die beiden Komponenten im geschmolzenen Zustand unbegrenzt mischbar, und erfolgt *beim Erstarren eine vollständige Entmischung*, so erhält man ein Schmelzdiagramm, welches dem in Abb. 67 ähnlich ist. *Beispiele:* System Antimon-Blei, Silber-Blei, Bismut-Cadmium, Zink-Cadmium oder NH₄Cl-Wasser.

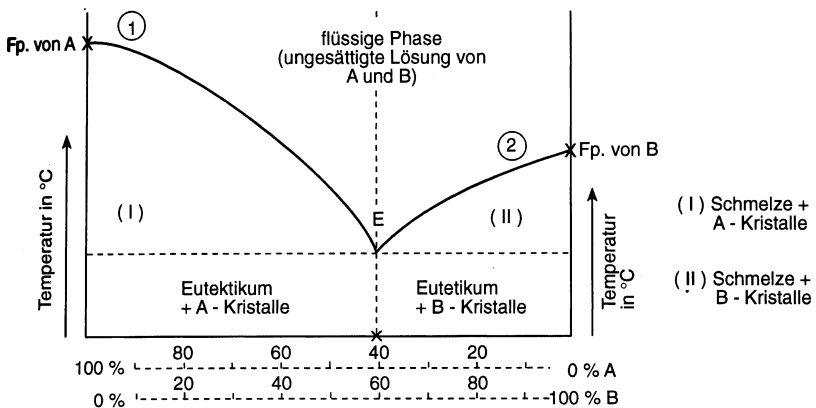


Abb. 69. Schmelzdiagramm einer Legierung A/B ohne Mischkristall- und Verbindungsbildung

Erläuterung des Schmelzdiagramms von Abb. 69:

Kurve (1) – E zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Systems vom Konzentrationsverhältnis A/B, ausgehend von 100 % A.

Kurve (2) – E zeigt die Abhängigkeit, ausgehend von 100 % B. Das Diagramm ist somit aus *zwei Teildiagrammen* zusammengesetzt.

In jedem Kurvenpunkt herrscht Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase. Jeder Kurvenpunkt gibt die Temperatur an, bei der für das zugehörige Konzentrationsverhältnis A/B bzw. B/A die erste Kristallausscheidung aus der Schmelze erfolgt.

Aus Schmelzen der Zusammensetzung 60–100 % A scheidet sich beim Abkühlen die reine Komponente A ab, da sonst die Schmelze für die jeweilige Temperatur übersättigt wäre. Dadurch wird die Schmelze mit der Komponente B angereichert. Aus Schmelzen der Zusammensetzung 40–100 % B scheidet sich beim Abkühlen die reine Komponente B ab. Dadurch reichert sich die Schmelze mit der Komponente A an.

Weil der Schmelzpunkt eine Funktion der Konzentration der Schmelze ist (s. Gefrierpunktserniedrigung, S. 184), sinkt die Erstarrungstemperatur auf der Kurve (1) – E bzw. auf der Kurve (2) – E bis zum Punkt E hin ab. Da es sich hier nicht um ein ideales System handelt, gilt das *Raoult'sche Gesetz* (S. 183) nur angenähert und die Kurvenzüge sind nicht gerade.

Punkt E heißt **eutektischer Punkt**. Hier ist die Schmelze an A und B gesättigt. Bei dieser Temperatur scheiden sich *gleichzeitig* Kristalle von A und B in einem dichten *mikrokristallinen Gemenge* so lange aus, bis alles erstarrt ist. Das vorliegende Kristallgemisch heißt **Eutektikum** (= gut bearbeitbar; griech.: *eu-* gut, *teko* schmelzen), weil viele technisch brauchbare Legierungen eine Zusammensetzung in der Nähe des eutektischen Punktes besitzen. Die zugehörige Temperatur ist die *eutektische Temperatur*. Das eutektische Gemisch des Systems *Sb-Pb* hat z.B. die Zusammensetzung: 13 % Sb, 87 % Pb. Das technische Hartblei besteht aus 15 % Sb und 85 % Pb.

Im besonderen Fall einer wässrigen Salzlösung ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$) nennt man den eutektischen Punkt **kryohydratischen Punkt** und das Eutektikum **Kryohydrat**.

Die Kenntnis des eutektischen Punktes ist besonders dann von Bedeutung, wenn man den Schmelzpunkt einer Substanz herabsetzen will. Ein Beispiel hierfür ist das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6$, das für die elektrolytische Herstellung von Aluminium benutzt wird. Der Schmelzpunkt von Al_2O_3 ist 2046 °C. Das eutektische Gemisch mit 18,5 % Al_2O_3 und 81,5 % Na_3AlF_6 schmilzt bei 935 °C!

Im Labor und in der Technik benutzt man Eutektika auch bei Kältemischungen, Auftausalzen, bei Salzschmelzen als Heizbäder, bei „Schmelzlegierungen“ als Lote und Schmelzsicherungen.

5.3.7 Mischungslücke

Viel häufiger als eine unbegrenzte Mischbarkeit in geschmolzenem und festem Zustand ist der Fall, dass zwei Metalle im festen Zustand nur in einem begrenzten Bereich Mischkristalle bilden. Das Konzentrationsgebiet, in dem eine begrenzte Mischbarkeit auftritt, heißt **Mischungslücke**. Ihre Größe ist stark temperaturabhängig. *Beispiele* mit Mischungslücken sind die Systeme *Ag-Sn*, *Pb-Sn* oder *Au-Ni*.

5.3.8 Intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen

Kristallarten in Legierungen, die von den Kristallen der Legierungsbestandteile und ihren Mischkristallen durch Phasengrenzen abgegrenzt sind, nennt man **intermetallische Verbindungen**. Da diese Substanzen vielfach keine eindeutige oder konstante stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, bezeichnet man sie häufig auch als **intermetallische Phasen**. Zum Begriff der Phase s. S. 175.

Beachte: Intermetallische Verbindungen bilden sich nicht zwischen Metallen derselben Gruppe im PSE (**Tammann-Regel**).

Intermetallische Phasen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften meist von ihren Bestandteilen. Sie haben einen *geringeren metallischen Charakter*. Daher sind sie meist *spröde* und besitzen ein *schlechteres elektrisches Leitvermögen* als die reinen Metalle.

Abb. 70 zeigt das Schmelzdiagramm des Systems *Magnesium-Blei*. Bei 67 % Magnesium und 33 % Blei zeigt die Schmelzkurve ein Maximum. Der Punkt heißt **dystektischer Punkt**. Das Maximum der Schmelzkurve gehört zu der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb mit einem Schmp. von 551 °C. Der dystektische Punkt liegt zwischen zwei eutektischen Punkten.

Im Röntgendiagramm der erkalteten Legierung erkennt man das Vorliegen einer intermetallischen Phase am Auftreten neuer Interferenzen.

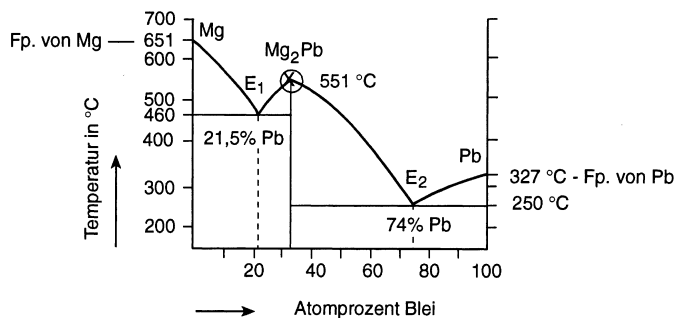


Abb. 70. Schmelzdiagramm Magnesium-Blei. (Nach Hofmann-Rüdorff)

5.3.9 Beispiele für intermetallische Phasen

5.3.9.1 Metallische Phasen

Hume-Rothery-Phasen, benannt nach dem britischen Metallurgen *William Hume-Rothery* (1899–1968), sind intermetallische Phasen, die in Legierungen der Elemente *Cu, Ag, Au; Mn; Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt* mit den Elementen *Be, Mg, Zn, Hg; Al, Ga, In, Tl; Si, Ge, Sn, Pb; La, Ce, Pr, Nd* vorkommen. Ein schönes *Beispiel* für das Auftreten dieser Phasen bietet das System *Cu-Zn (Messing)*. Abb. 71 zeigt die Stabilitätsbereiche der einzelnen — mit griechischen Buchstaben gekennzeichneten — Phasen bei Zimmertemperatur.

Beschreibung der einzelnen Phasen

α -Phase: In dem kubisch-dichtesten Cu-Gitter werden Cu-Atome statistisch durch Zn-Atome ersetzt. *Struktur:* Kubisch-dichteste Packung. Anmerkung: kalt verformbares Messing ist die α -Phase mit weniger als 37 % Zn.

β -Phase: Zusammensetzung: etwa **CuZn** . *Struktur:* kubisch-raumzentriertes Gitter, in dem alle Punktlagen statistisch von Cu- und Zn-Atomen besetzt sind (*CsCl-Struktur*).

γ -Phase: Zusammensetzung: etwa **Cu_5Zn_8** . *Struktur:* kompliziertes kubisches Gitter mit **52** Atomen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zur β - und ϵ -Phase ist die γ -Phase **hart** und **brüchig** und besitzt einen **höheren elektrischen Widerstand**.

ϵ -Phase: Zusammensetzung: etwa **CuZn_3** . *Struktur:* Hexagonal-dichteste Kugelpackung.

η -Phase: In dem hexagonal-dichtesten Zn-Gitter kann etwas Kupfer (bis 2 %) unter Mischkristallbildung gelöst sein.

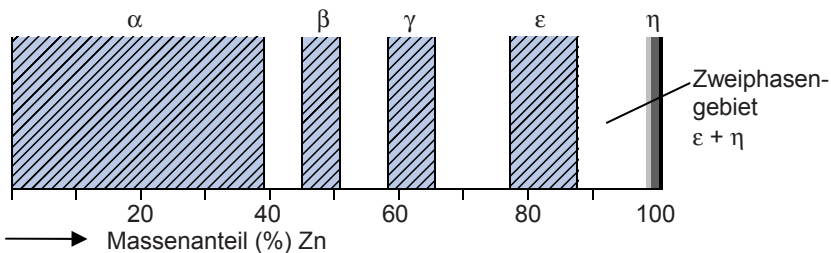


Abb. 71. Phasen und ihre Homogenitätsbereiche im System Cu-Zn bei Zimmertemperatur. Die vier hellen Zwischenräume sind Zweiphasengebiete.

Tabelle 14. Beispiele zur *Hume-Rothery*-Regel

	Phase	Valenzelektronen	Atome	Verhältnis
β - Phase kubisch- raumzentriert	CuZn, AgCd	1 + 2	2	3 : 2 (= 21 : 14)
	CoZn ₃	0 + 2 · 3	4	3 : 2
	Cu ₃ Al	3 + 3	4	3 : 2
	FeAl	0 + 3	2	3 : 2
	Cu ₅ Sn	5 + 4	6	3 : 2
γ - Phase 52 Atome in der Zelle	Cu ₅ Zn ₈ , Ag ₅ Cd ₈	5 + 2 · 8	13	21 : 13
	Fe ₅ Zn ₂₁	0 + 2 · 21	26	21 : 13
	Cu ₉ Al ₄	9 + 3 · 4	13	21 : 13
	Cu ₃₁ Sn ₈	31 + 4 · 8	39	21 : 13
ϵ - Phase hexagonal- dichteste Kugelpackung	CuZn ₃ , AgCd ₃	1 + 2 · 3	4	7 : 4 (= 21 : 12)
	Ag ₅ Al ₃	5 + 3 · 3	8	7 : 4
	Cu ₃ Sn	3 + 4	4	7 : 4

Beachte: Die Phasenbreite der *Hume-Rothery*-Phasen ist relativ groß. D.h. die Zusammensetzung kann innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Die gleiche Reihenfolge der Phasen wird — bei anderen Zusammensetzungen — auch bei anderen Systemen beobachtet. Der Grund hierfür ist eine als ***Hume-Rothery-Regel*** (Tabelle 14) bekannt gewordene Beobachtung, wonach das Auftreten der einzelnen Phasen mit einem ganz bestimmten Verhältnis zwischen der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome verknüpft ist. Diese Regel ist allerdings nicht streng gültig.

Günstige Voraussetzungen für das Auftreten von *Hume-Rothery*-Phasen liegen vor, wenn sich beide Metalle bei verschiedener Kristallstruktur in den Atomabständen um nicht mehr als **15 %** unterscheiden und das niedriger wertige Metall in einer kubisch-dichtesten Packung kristallisieren kann.

Die Elemente der VIIIb-Gruppe des PSE (und La, Ce, Pr, Nd) bekommen formal die Elektronenzahl Null.

Laves-Phasen, benannt nach dem deutschen Mineralogen *Fritz Laves* (1906–1978), haben die Zusammensetzung **AB₂**. Ausschlaggebend für ihre Existenz ist das ***Radiusverhältnis*** mit einem Idealwert — bei kugeligen Bausteinen — von **1,225**. Die Anzahl der Valenzelektronen beeinflusst die Struktur. Möglich sind drei verwandte Kristallstrukturen:

MgCu₂ (kubisch)	<i>Beispiele:</i> CaAl ₂ , ZrV ₂ , AgBe ₂ , KBi ₂
MgZn₂ (hexagonal)	<i>Beispiele:</i> KNa ₂ , BaMg ₂ , CdCu ₂ , MgZn ₂ , TiFe ₂
MgNi₂ (hexagonal)	<i>Beispiele:</i> MgNi ₂ , TiCo ₂ , ZrFe ₂

Die Struktur dieser Phasen gleicht zwei ineinander gestellten Metallgittern. Die A–A-Abstände und die B–B-Abstände sind jeweils für sich kleiner als die A–B-Abstände. **Die KZ der A-Atome im A-Gitter ist 4 und die KZ der B-Atome im B-Gitter ist 6. Jedes A-Atom hat zusätzlich 12 B-Atome und jedes B-Atom zusätzlich 6 A-Atome als Nachbarn.** Die Raumerfüllung der dichten Kugelpackung, die sich hierbei ergibt, liegt zwischen der hexagonal-dichtesten Packung und der des kubisch-raumzentrierten Gitters.

5.3.9.2 Halbmimetallische Phasen

Zintl-Phasen besitzen einen beträchtlichen *ionischen Bindungsanteil* (z.B. die Phasen NaTi, NaIn, LiAl, LiGa; Mg₂Si, Mg₂Sn; LiAg, LiTl, MgTl, MgAg. **Bei normaler Temperatur sind sie elektrische Isolatoren.** Sie lösen sich bis zu einem gewissen Grad in wasserfreien flüssigen Ammoniak, und die Lösungen zeigen Ionenleitfähigkeit. Benannt wurden sie nach dem deutschen Chemiker *Eduard Zintl*.

Struktur: NaTi-Gitter. Die Tl- und Na-Atome bilden für sich jeweils ein *Diamantgitter*. Das edlere Metall bestimmt den Gitteraufbau. Das unedlere ist kleiner und sitzt in den Lücken. Man nimmt einen Übergang zur ionischen Bindung an: Na⁺ Tl⁻ (Natriumthallid-Struktur).

Beachte: Wird einer gegebenen Struktur eine gleiche Struktur mit anderen Atomen überlagert, spricht man von einer *Überstruktur*.

CaF₂-Gitter (Abb. 36, S. 76): In diesem Gitter kristallisieren Mg₂Si, Mg₂Sn. Die Mg-Atome besetzen hierbei die Positionen der F⁻-Ionen und die Si- bzw. Sn-Atome die Positionen der Ca²⁺-Ionen (= Antifluorit-Gitter, s. Abb. 34 S. 76).

CsCl-Gitter (Abb. 33, S. 76): Bei diesen Phasen ist das Verhältnis zwischen der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome 3:2. *Beispiel:* LiAg.

Zintl-Phasen haben eine stöchiometrische Zusammensetzung bzw. eine geringe Phasenbreite.

Nickelarsenid-Phasen sind ebenfalls Phasen mit einem *ionischen Bindungsanteil*. **Sie bilden sich bei der Kombination von Übergangselementen mit den Elementen** Sn, As, Sb, Bi, Te, Se oder S. *Beispiele:* CuSn, FeSn, FeSb, FeSe, Co₃Sn₂, NiAs, NiBi, CrSb, AuSn. Die NiAs-Struktur wurde auf S. 80 (Abb. 39) besprochen.

5.3.10 Fe–C-System

Zu den wichtigsten Legierungen gehören die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wegen ihrer Bedeutung für die Eigenschaften des *technischen Eisens*.

In den erstarrten Legierungen lassen sich eine ganze Reihe von Bestandteilen unterscheiden. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen findet sich in Abb. 72. Die wichtigsten Bestandteile sind:

- **Ferrit** = reines α -Fe (kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch).
- **Graphit**
- **Zementit**, Fe_3C . Graue orthorhombische Kristalle, etwa 270mal härter als reines Eisen, spröde, schwer schmelzbar. Die Fe-Atome bilden Prismen, in deren Mittelpunkten die C-Atome sitzen.
- **Austenit** ist eine feste Lösung von Kohlenstoff in γ -Fe, die nur bei hoher Temperatur beständig ist. In den Zentren und Kantenmitten der Elementarwürfel des γ -Fe (kubisch-flächenzentriert) werden statistisch C-Atome eingebaut. Stabil ist das Gitter nur, wenn lediglich ein Bruchteil der Gitterplätze durch C-Atome besetzt sind (0–8 % C).
- **Martensit** entsteht als (metastabiles) Umwandlungsprodukt von Austenit beim schnellen Abkühlen (Abschrecken, Härten). Es ist eine übersättigte feste Lösung von Kohlenstoff in α -Fe. Das Gitter enthält Spannungen. Durch langsames Erwärmen („Anlassen“ des Stahls) werden die Spannungen beseitigt; es entstehen teilweise Zementit und Ferrit. Die Härte und Sprödigkeit nimmt ab.
- **Ledeburit** ist ein eutektisches Gemenge von Zementit und Austenit.
- **Perlit** ist ein eutektisches Gemenge von Zementit und Ferrit.

Beachte: Roheisen ist wegen seines C-Gehalts (bis 4 %) spröde und erweicht beim Erhitzen plötzlich. Es ist weder schmiedbar noch schweißbar.

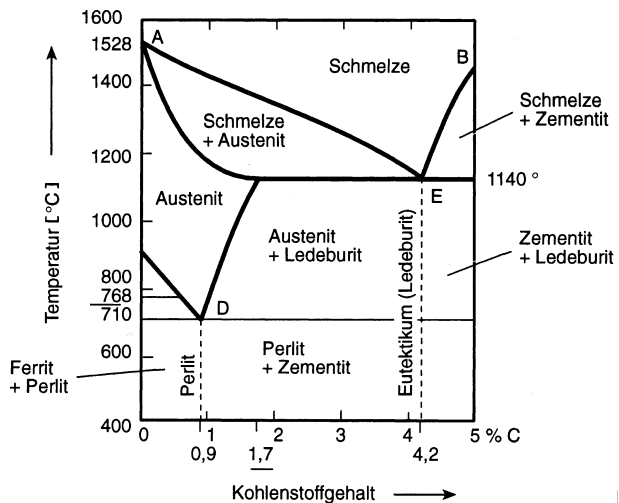


Abb. 72. Zustandsdiagramm von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (vereinfacht). E und D sind eutektische Punkte. Bei 768 °C (Curie-Temperatur) wird α -Fe paramagnetisch

Stahl (schmiedbares Eisen) hat einen C-Gehalt von 0,5–1,7 %. Der Kohlenstoff-Gehalt ist erforderlich, um Stahl härten zu können. Bei einem C-Gehalt $< 0,5$ % erhält man nicht härtbaren Stahl = **Schmiedeeisen**.

Beim „Härten“ erhitzt man Eisen mit einem C-Gehalt von 0,5–1,7 % (= Perlit) auf ca. 800 °C. Durch das Erhitzen entsteht Austenit. Beim „**Abschrecken**“ erfolgt teilweise Umwandlung von γ -Fe in α -Fe und Bildung einer metastabilen Phase = Martensit.

Erhitzen („Anlassen“) von gehärtetem Stahl auf verschiedene Temperaturen ergibt Zwischenzustände mit bestimmter Härte und Zähigkeit („*Vergüten*“).

Wichtige Stahllegierungen enthalten noch Zusätze (zulegiert):

V2A-Stahl (Nirosta): 71 % Fe, 20 % Cr, 8 % Ni, 0,2 % Si, C, Mn.

Schnelldrehstahl: 15–18 % W, 2–5 % Cr, 1–3 % V.

5.4 Zwischenmolekulare Bindungskräfte, schwache Bindungen

Voraussetzung für das Zustandekommen zwischenmolekularer Bindungskräfte ist eine **Ladungsasymmetrie** (elektrischer Dipol).

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten zwischen kovalenten Molekülen mit einem Dipolmoment auf. Die resultierenden Bindungsenergien betragen 4 bis 25 kJ · mol⁻¹. Sie sind stark temperaturabhängig: Steigende Temperatur verursacht eine größere Molekülbewegung und somit größere Abweichungen von der optimalen Orientierung.

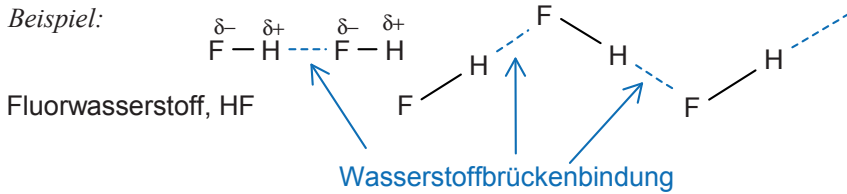
Dipol-Dipol-Anziehungskräfte wirken in Flüssigkeiten und Feststoffen. Ihre Auswirkungen zeigen sich in der **Erhöhung von Siedepunkten** und/oder **Schmelzpunkten**. Von Bedeutung sind diese Kräfte auch beim Lösen polarer Flüssigkeiten ineinander. Ein *Beispiel* ist die unbegrenzte Löslichkeit von Ethanol in Wasser und umgekehrt.

5.4.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Das Konzept der Wasserstoffbrücken wurde erstmals 1920 von *Wendell Mitchell Latimer* und *Worth H. Rodebush* zur Erklärung der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser beschrieben.

Dipolmoleküle können sich zusammenlagern (assoziiieren) und dadurch größere Molekülverbände bilden. Kommen hierbei positiv polarisierte **H-Atome** zwischen zwei negativ polarisierte **F-, O- oder N-Atome** zu liegen, kommt es zu einer Anziehung, es bilden sich sog. **Wasserstoffbrückenbindungen** aus.

Beispiel:



Bei Zimmertemperatur liegt $(\text{HF})_3$ vor. Ab 90°C existieren einzelne HF-Moleküle:



Wasser und Ammoniak sind weitere Beispiele für Moleküle mit starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen (**intermolekulare** Wasserstoffbrückenbindungen).

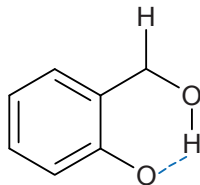
Ein Wassermolekül kann an **bis zu vier** Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein: im **flüssigen Wasser sind es eine bis drei**, im **Eis drei bis vier**. Auch das viel größere CH_3COOH -Molekül (Essigsäure) liegt z.B. noch im Dampfzustand dimer vor. Wasserstoffbrückenbindungen sind im Wesentlichen elektrostatischer Natur. Sie besitzen ungefähr 5 bis 10 % der Stärke ionischer Bindungen, d.h. die Bindungsenergie liegt zwischen 8 und $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wasserstoffbrückenbindungen bedingen in Flüssigkeiten (z.B. Wasser) und Festkörpern (z.B. Eis) eine gewisse Fernordnung (Struktur). Sie beeinflussen die Eigenschaften vieler biochemisch wichtiger Moleküle, s. hierzu Bd. II.

Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen haben einige ungewöhnliche Eigenschaften: sie besitzen hohe Siedepunkte (Kp. von Wasser = 100°C , im Gegensatz dazu ist der Kp. von CH_4 = $-161,4^\circ\text{C}$), hohe Schmelzpunkte, Verdampfungswärmen, Schmelzwärmen, Viskositäten, und sie zeigen eine besonders ausgeprägte gegenseitige Löslichkeit; s. auch Bd. II.

Wasserstoffbrückenbindungen können sich, falls die Voraussetzungen gegeben sind, auch innerhalb eines Moleküls ausbilden (**intramolekulare** Wasserstoffbrückenbindungen).

Beispiel:



Dipol-Induzierte Dipol-Wechselwirkungen entstehen, wenn Molekülen ohne Dipolmoment wie H_2 , Cl_2 , O_2 , CH_4 durch Annäherung eines Dipols (z.B. H_2O) eine Ladungsasymmetrie aufgezwungen wird (induziertes Dipolmoment). Zwischen Dipol und induziertem Dipol wirken Anziehungskräfte, deren Energie zwischen $0,8$ und $8,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt. Die Größe des induzierten Dipols und als Folge davon die Stärke der Anziehung ist abhängig von der Polarisierbarkeit des unpolaren Teilchens. Die **Polarisierbarkeit α** ist ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronenwolke eines Teilchens (geladen oder ungeladen) in einem **elektrischen Feld der Stärke F** . Durch das Feld wird ein **Dipolmoment μ** induziert, für das gilt: $\mu = \alpha \cdot F$. Die Polarisierbarkeit ist eine stoffspezifische Konstante.

Moleküle mit großen, ausgedehnten Ladungswolken sind leichter und stärker polarisierbar als solche mit kleinen, kompakten.

Als Beispiel für das Wirken Dipol-Induzierter Dipol-Kräfte kann die Löslichkeit von unpolaren Gasen wie H_2 , O_2 usw. in Wasser dienen.

Ionen-Dipol-Wechselwirkungen sind sehr starke Anziehungskräfte. Die freiwerdende Energie liegt in der Größenordnung von 40 bis $680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ionen-Dipol-Kräfte wirken vor allem beim Lösen von Salzen in polaren Lösemitteln. Die Auflösung von Salzen in Wasser und die damit zusammenhängenden Erscheinungen werden auf S. 182 ausführlich behandelt.

5.4.2 Van der Waalssche Bindung (van der Waals-Kräfte, Dispersionskräfte)

Van der Waals-Kräfte nennt man zwischenmolekulare „Nahbereichskräfte“. Sie beruhen ebenfalls auf dem *Coulombschen* Gesetz. Da die Ladungsunterschiede relativ klein sind, ergeben sich verhältnismäßig schwache Bindungen mit einer Bindungsenergie zwischen $0,08$ – $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Stärke der Bindung ist stark abhängig von der Polarisierbarkeit der Atome und Moleküle und somit von deren Größe. Benannt wurden sie nach dem niederländischen Physiker *Johannes D. van der Waal* der sie 1869 entdeckte und dafür 1910 den Nobelpreis für Physik erhielt.

Für die potentielle Energie (U) gilt in Abhängigkeit vom Abstand (r) zwischen den Teilchen:

$$U \approx 1/r^6 \quad F (= \text{Kraft}) = -\partial U / \partial r$$

Die Reichweite der van der Waals-Kräfte ist sehr klein.

Van der Waals-Kräfte wirken grundsätzlich *zwischen allen* Atomen, Ionen und Molekülen, auch wenn sie ungeladen und unpolar sind. In den Kohlenwasserstoffen zum Beispiel ist die Ladungsverteilung im zeitlichen Mittel symmetrisch. Die Elektronen bewegen sich jedoch ständig. Hierdurch kommt es zu Abweichungen von der Durchschnittsverteilung und zur Ausbildung eines kurzlebigen Dipols. Dieser induziert im Nachbarmolekül einen weiteren Dipol, so dass sich schließlich die Moleküle gegenseitig anziehen, obwohl die induzierten Dipole ständig wechseln (fluktuierende Dipole).

Van der Waals-Kräfte sind auch dafür verantwortlich, dass inerte Gase wie z.B. Edelgase (He: Kp. $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ar: Kp. $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$, Xe: Kp. $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cl_2 : Kp. $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, oder CH_4 : Kp. $-161,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) verflüssigt werden können.

Folgen der van der Waals-Bindung sind z.B. die Zunahme der Schmelz- und Siedepunkte der Alkane mit zunehmender Molekülgröße (s. Bd. II), die Bindung von Phospholipiden (s. Bd. II) an Proteine (Lipoproteine in Membranen) und die **hydrophoben Wechselwirkungen** im Innern von Proteinmolekülen (s. Bd. II).

Die Kohlenwasserstoffketten kommen dabei einander so nahe, dass Wassermoleküle aus dem Zwischenbereich herausgedrängt werden. Dabei spielen Entropieeffekte (s. S. 256) eine wichtige Rolle: Hydrophobe Gruppen stören infolge ihrer „Unverträglichkeit“ mit hydrophilen Gruppen die durch Wasserstoffbrückenbindungen festgelegte Struktur des Wassers. Die Entropie S des Systems nimmt zu und damit die Freie Enthalpie G ab, d.h. die Assoziation der Molekülketten wird stabilisiert. Zu S und G s. S. 257.

6 Komplexverbindungen

Bindungen in Komplexen

Komplexverbindung, Koordinationsverbindung, Koordinationseinheit oder kurz *Komplex* heißt eine Verbindung, die ein **Zentralteilchen** (Koordinationszentrum) enthält, das ein Atom oder Ion sein kann und von einer **Ligandenhülle** umgeben ist. Die Zahl der Liganden (Anionen, neutrale polarisierte oder polarisierbare Moleküle oder organische Moleküle mit polaren Gruppen) ist dabei größer als die Zahl der Bindungspartner, die man für das Zentralteilchen entsprechend seiner Ladung und Stellung im PSE erwartet.

Wendet man dieses Kriterium auf Moleküle und Molekülanionen an, dann sind CH_4 , BF_3 , PF_5 , SF_6 , SO_3 *kovalente Moleküle*; BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} und andere Halogenate ZO_n^- (Z = Halogen, n = 1 bis 4) Beispiele für *komplexe Anionen*, weil in diesen Anionen B, S oder die Halogene mehr Bindungspartner binden, als ihnen nach ihrer Stellung im PSE zukommt.

Durch die Komplexbildung verlieren die Komplexbausteine ihre spezifischen Eigenschaften.

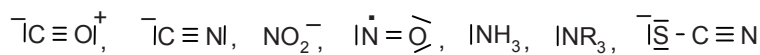
So kann man z.B. in der Komplexverbindung $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ weder die Fe^{3+} -Ionen noch die CN^- -Ionen qualitativ nachweisen; die Bausteine sind „maskiert“. Erst nach der Zerstörung des Komplexes, z.B. durch Kochen mit Schwefelsäure, ist es möglich. Diese Eigenschaft unterscheidet Komplexe von den Doppelsalzen (*Beispiel*: Alaune, $\text{M(I)M(III)(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, s. Bd. IV). Die Komplexe bzw. Komplexionen besitzen als ganzes spezifische Eigenschaften. Bisweilen besitzen sie charakteristische Farben. Bei Komplexbildung ändert sich z.B. die elektrische Leitfähigkeit. Sie ist kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Änderungen beobachtet man auch bei physikalischen Eigenschaften wie Dampfdruckerniedrigung (Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung), osmotischen Druck usw. welche von der Teilchenzahl abhängen.

Die Zahl der Liganden, die das Zentralteilchen umgeben, ist die **Koordinationszahl** (KoZ oder KZ). Die Position, die ein Ligand in einem Komplex einnehmen kann, heißt **Koordinationsstelle**. **Konfiguration** nennt man die räumliche Anordnung der Atome in einer Verbindung.

Zentralteilchen sind meist Metalle und Metallionen. Liganden können eine Vielzahl von Ionen und Molekülen sein, die **einsame** Elektronenpaare zur Verfügung stellen können.

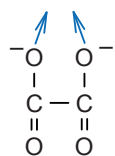
Tabelle 15

Einzählige Liganden

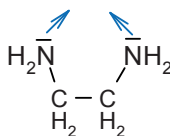


Mehrzählige Liganden

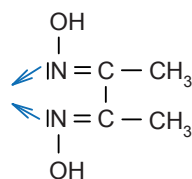
Zweizählige Liganden



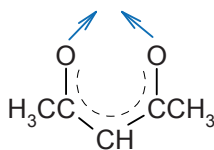
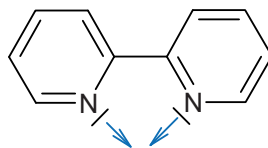
Oxalat-Ion



Ethylendiamin „en“

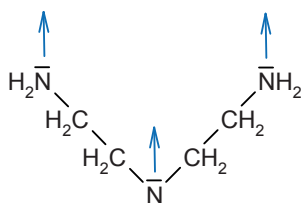


Diacetyldioxim

Acetylacetonat-Ion („acac⁻“)

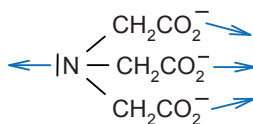
2,2'-Dipyridyl („dipy“)

Dreizähliger Ligand



Diethylentriamin („dien“)

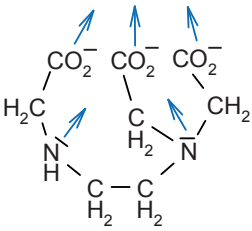
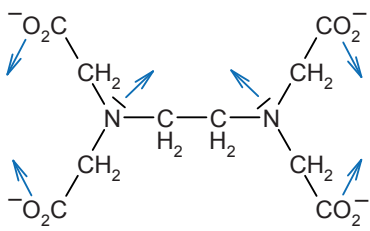
Vierzähliger Ligand



Anion der Nitrilotriessigsäure

Die Pfeile deuten die freien Elektronenpaare an, die die Koordinationsstellen besetzen.

Tabelle 15. (Fortsetzung)

Fün fzähliger Ligand	Sechszähliger Ligand
	
Anion der Ethylendiamintriessigsäure	Anion der Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA

Die Pfeile deuten die freien Elektronenpaare an, die die Koordinationsstellen besetzen.

Besetzt ein Ligand eine Koordinationsstelle, so heißt er **ein zähliger**, besetzt er mehrere Koordinationsstellen am gleichen Zentralteilchen, so spricht man von einem **mehrzähligen** Liganden oder **Chelat-Liganden**. Die zugehörigen Komplexe nennt man **Chelatkomplexe**.

Werden zwei Zentralteilchen über Liganden verbrückt oder durch Bindungen zwischen den Zentralteilchen miteinander verbunden, entstehen **mehrkernige** Komplexe. Abb. 73 zeigt einen zweikernigen Komplex. Brückenliganden sind meistens einzählige Liganden, die geeignete einsame Elektronenpaare besitzen. Tabelle 15 enthält eine Auswahl **ein-** und **mehrzähliger** Liganden.

Als größere selektive Chelatliganden finden neuerdings **Kronenether** (macrocyclische Ether) und davon abgeleitete Substanzen Verwendung. Mit ihnen lassen sich auch Alkali- und Erdalkali-Ionen komplexieren. Ein Beispiel zeigt Abb. 75.

Man kennt auch **hydrophile Komplexe** (Beispiele: Aqua-Komplexe, Ammin-Komplexe) und **lipophile Komplexe** (Beispiel: einkernige Carbonyle, Sandwich-Verbindungen).

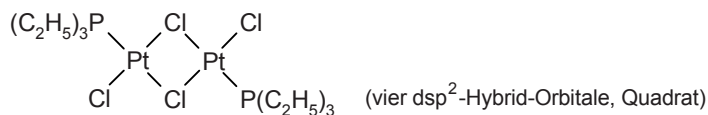


Abb. 73. Beispiel für einen quadratischen Komplex

6.1 Chelateffekt

Komplexe mit Chelatliganden sind im Allgemeinen stabiler als solche mit einzähnigen Liganden. Besonders stabil sind Komplexe, in denen fünfgliedrige Ring-systeme mit Chelatliganden gebildet werden. Diese Erscheinung ist als **Chelateffekt** bekannt. Erklärt wird der Effekt mit einer Entropiezunahme des Systems (Komplex und Umgebung) bei der Substitution von einzähnigen Liganden durch Chelatliganden. Es ist nämlich wahrscheinlicher, dass z.B. ein Chelatligand, der bereits eine Koordinationsstelle besetzt, auch eine weitere besetzt, als dass ein einzähniger Ligand (z.B. H_2O) von einem anderen einzähnigen Liganden (z.B. NH_3) aus der Lösung ersetzt wird. Über Entropie s. S. 256.

Bei geeigneten mehrzähnigen Liganden liefern auch Mesomerieeffekte einen Beitrag zur besonderen Stabilität von Chelatkomplexen.

6.1.1 Beispiele für Komplexe

Beachte: Je nach der Summe der Ladungen von Zentralteilchen und Liganden sind die Komplexe entweder **neutral** oder **geladen** (Komplex-Kation bzw. Komplex-Anion). Komplex-Ionen werden in eckige Klammern gesetzt. Die Ladung wird rechts oben an der Klammer angegeben.

Benutzt man zur Beschreibung der räumlichen Verhältnisse in Komplexen das von *Pauling* auf der Grundlage der VB-Theorie entwickelte Konzept der Hybridisierung, s. S. 87, kann man für jede räumliche Konfiguration die zugehörigen Hybrid-Orbitale am Zentralteilchen konstruieren, s. Tabelle 11, S. 92. In Abb. 73 und 74 sind die Hybrid-Orbital-Typen jeweils in Klammern gesetzt.

Anmerkung: Die klassischen Untersuchungen über Komplexverbindungen und die größtenteils richtige Deutung der Ergebnisse stammen von *Alfred Werner* (Nobelpreis 1913).

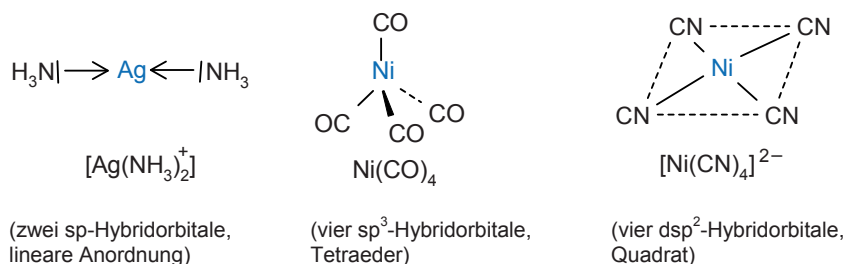


Abb. 74a. Beispiele für Komplexe mit **einzähnigen** Liganden und verschiedener Koordinationszahl

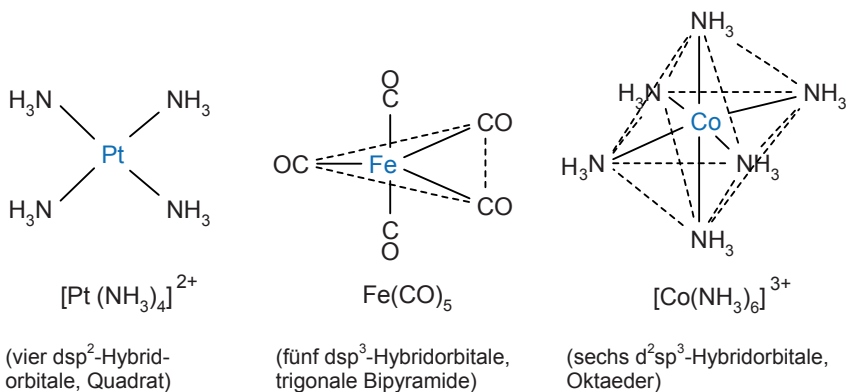
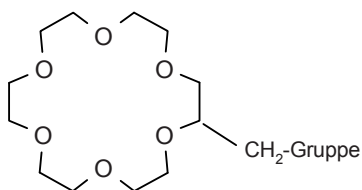
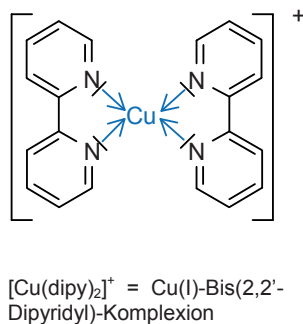
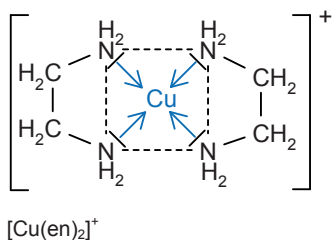
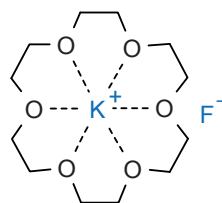


Abb. 74b. Beispiele für Komplexe mit **einzähligen** Liganden und verschiedener Koordinationszahl



[18] Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)
Schmp. 39–40 °C



$[\text{Kronenether-K}]^+ + \text{F}^-$
(Dieses Salz ist in CHCl_3 löslich.)

Abb. 75. Beispiele für Chelatkomplexe

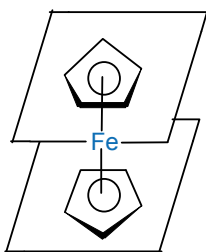


Abb. 76. Bis (π -cyclopentadienyl)-eisen(II), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

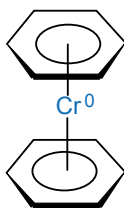


Abb. 77. Dibenzolchrom, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

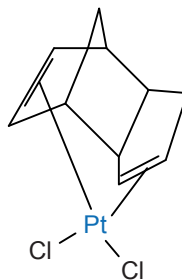


Abb. 78. Dichlorodicyclopentadien-platin-Komplex

6.2 π -Komplexe

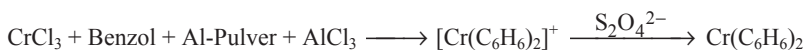
Es gibt auch eine Vielzahl von Komplexverbindungen mit organischen Liganden wie Olefinen, Acetylenen und aromatischen Molekülen, die über ihr π -Elektronensystem an das Zentralteilchen gebunden sind. *Beispiel:* **Ferrocen**, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ Abb. 76. Es wurde 1951 zufällig von *T. J. Kealy* und *P. L. Pauson* bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid als orangefarbene Kristalle erhalten. Die ersten auf Infrarot-Spektroskopie beruhenden Strukturvorschläge von *Geoffrey Wilkinson* und *Robert B. Woodward*, damals beide an der Harvard University, konnten 1952 durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse von *Ernst Otto Fischer* und *Wolfgang Pfab* (TU München) bestätigt werden. *Wilkinson* und *Fischer* erhielten 1973 für diese Leistung und für ihr Lebenswerk im Bereich der Anorganischen Chemie den Nobelpreis für Chemie.

Es entsteht z.B. aus Cyclopentadien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder nach folgender Gleichung:



Wegen ihrer Struktur nennt man solche Verbindungen auch „**Sandwich-Verbindungen**“.

Dibenzolchrom, Abb. 77 entsteht durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion mit nachfolgender Reduktion (s. auch Bd. II):



Es bildet dunkelbraune, diamagnetische Kristalle. Bei ca. 300 °C erfolgt Zersetzung in Chrom und Benzol.

Großtechnische Anwendung finden π -Komplexe als *Ziegler-Natta*-Katalysatoren für Polymerisationen (s. Bd. II).

6.3 Chargetransfer-Komplexe

Chargetransfer-Komplexe (CT-Komplexe) sind Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, bei denen negative Ladungen reversibel von einem Donormolekül zu einem Akzeptormolekül übergehen.

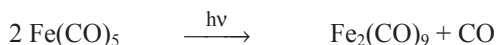
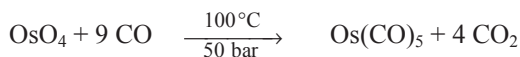
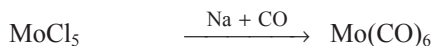
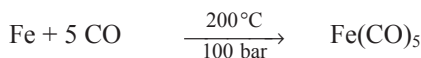
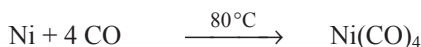
Beispiele sind Molekülverbindungen aus polycyclischen Aromaten und Iod, aus Halogenen oder Halogenverbindungen mit Pyridin, Dioxan u.a. Bei Energiezufuhr gehen die Addukte in einen elektronisch angeregten Zustand über, der ionische Anteile enthält (= Chargetransfer-Übergang). Da die Übergänge häufig im sichtbaren Wellenbereich des Lichtspektrums liegen, erscheinen die Substanzen oft farbig.

6.4 Carbonyle

Komplexe von Metallen mit Kohlenmonoxid, CO, als Ligand nennt man **Carbonyle**. Sie haben in der reinen und angewandten Chemie in den letzten Jahren großes Interesse gefunden. Man benutzt sie z.B. zur Herstellung reiner Metalle.

6.4.1 Herstellung

In der Technik: Durch Reaktion der feinverteilten Metalle mit CO in einer Hochdrucksynthese. **Im Labor** erhält man sie oft durch Reduktion von Metallsalzen in Anwesenheit von CO. *Beispiele:*



6.4.2 Eigenschaften

Die **einkernigen** Carbonyle wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sind flüchtige Substanzen, leichtentzündlich und giftig. **Mehrkernige** Carbonyle, welche mehrere Metallatome besitzen, sind leicht zersetzlich und schwerlöslich in organischen Lösemitteln. Weitere Eigenschaften kann man Tabelle 16 entnehmen.

Tabelle 16. Beispiele für Carbonyle

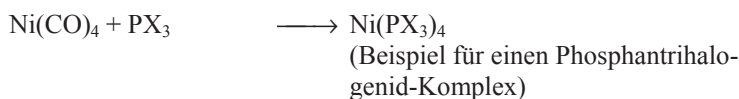
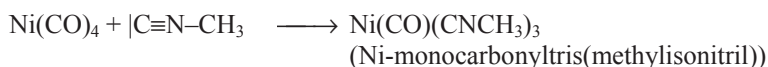
<i>Einkernige Carbonyle</i>	
Ni(CO)₄	Farblose Flüssigkeit, Schmp. –25 °C, Sdp. 43 °C; Bau: tetraedrisch. Eigenschaften: sehr giftig, entzündlich, zersetzt sich leicht zu Metall und CO
Ru(CO)₅	Farblose Flüssigkeit, Schmp. –22 °C; Bau: trigonale Bipyramide; sehr flüchtig
Fe(CO)₅	Gelbe Flüssigkeit, Schmp. –20 °C, Sdp. 103 °C; Bau: trigonale Bipyramide. Bestrahlung mit UV-Licht gibt Fe ₂ (CO) ₉
Cr(CO)₆ Mo(CO)₆ W(CO)₆	Farblose Kristalle, sublimieren im Vakuum; oktaedrischer Bau; luftbeständig; Zersetzung: 180–200 °C
V(CO)₆	Dunkelgrüne Kristalle; Zersetzungspunkt: 70 °C; sublimiert im Vakuum; oktaedrisch gebaut; <i>paramagnetisch</i> ; 35 Elektronen!

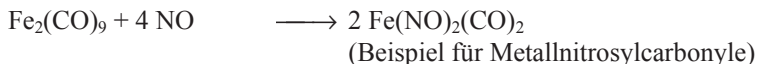
Mehrkernige Carbonyle

Mn₂(CO)₁₀	Gelbe Kristalle, Schmp. 151 °C; an der Luft langsame Oxidation
Fe₂(CO)₉	Bronzefarbige Blättchen; Zersetzungspunkt 100 °C; nichtflüchtig; fast unlöslich in organischen Lösemitteln
Fe₃(CO)₁₂	Dunkelgrüne Kristalle; Zersetzung oberhalb 140 °C; mäßig löslich
Co₂(CO)₈	Orangefarbige Kristalle, Schmp. 51 °C; luftempfindlich
Co₄(CO)₁₂	Schwarze Kristalle; Zersetzung ab 60 °C
Os₃(CO)₁₂	hellgelbe Kristalle, Schmp. 224 °C

6.4.3 Reaktionen von Carbonylen

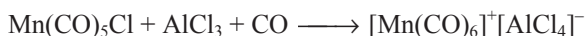
Substitutionsreaktionen ermöglichen die Herstellung anderer Metallkomplexe. Geeignete Liganden sind z.B. RNC, PX₃, PR₃, NR₃, NO, N₂, SR₂, OR₂. *Beispiele:*





(Das NO gibt das 1 π^* -Elektron an das Metall ab: $\text{Z} + \text{NO} \rightarrow \text{Z}^- + \text{NO}^+$. Das NO^+ geht dann mit dem Metallion Z^- eine σ -Donor- π -Akzeptor-Bindung ein, vgl. Bindung in Carbonylen. Das NO gibt also **drei** Elektronen an das Metall ab = Dreielektronenligand.)

Oxidationsreaktionen mit Halogenen führen zu Metallcarbonylhalogeniden. Aus diesen lassen sich Metallcarbonyl-**Kationen** herstellen:

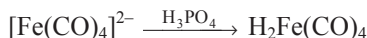


Reduktionsreaktionen sind ein Syntheseweg für Carbonylmetallate mit Metallcarbonyl-Anionen, welche mit Säuren zu **Carbonylwasserstoffen** weiterreagieren:



oder

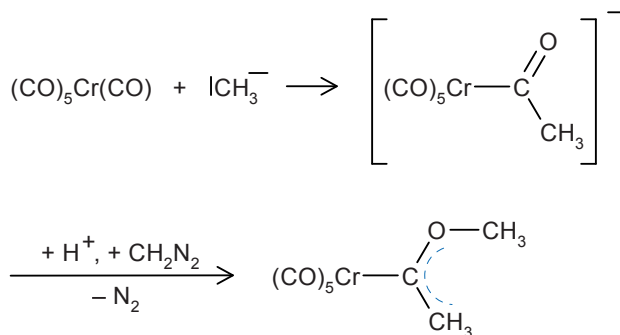
Os, Co, Rh, Ir



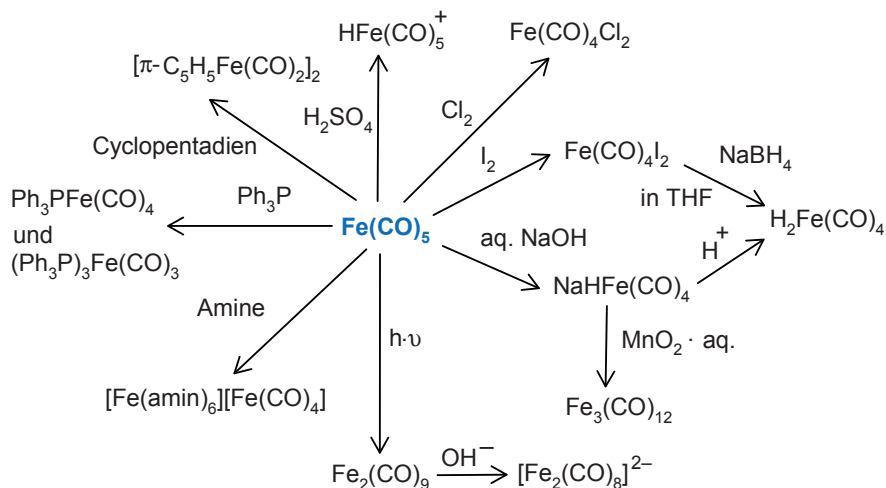
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist eine gelbe Flüssigkeit bzw. ein farbloses Gas. Schmp. -70°C ; Zersetzung ab -10°C ; schwache Säure

Metall-Wasserstoff-Bindungen enthalten auch die *Hydrido*-carbonylmetallate, z.B. $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$.

Additionsreaktionen mit Nucleophilen (s. Bd. II) sind ebenfalls mit Carbonylen möglich. *Beispiel*:



In nachfolgendem Reaktionsschema sind einige Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zusammengefasst (Abb. 79).

Abb. 79. Reaktionsschema für Fe(CO)_5

6.4.4 Molekülstruktur mehrkerniger Carbonyle

Diese mehrkernigen Carbonyle sind Beispiele für Metall-Cluster (= Metallatom-Inselstruktur). Siehe Abb. 80 bis 86.

Cluster (engl.: cluster = Haufen) nennt man allgemein kompakte Anordnungen von Atomen, Ionen oder auch Molekülen. Von Metall-Clustern spricht man, wenn zwischen mehreren Metallatomen (M) **direkte M–M-Bindungen** existieren. $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ hat als erste Substanz das Metall-Cluster-Phänomen aufgezeigt (F. Albert Cotton, 1963). Die Atome eines Clusters müssen nicht alle vom gleichen Element sein. Die Bindungsordnung der M–M-Bindungen reicht von schwachen Wechselwirkungen bis zur Vierfachbindung. In den Clustern ist jedes Metall-Atom Teil eines Polyeders.

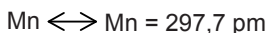
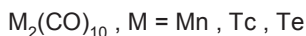
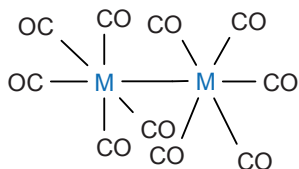


Abb. 80

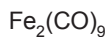
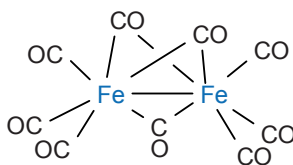


Abb. 81

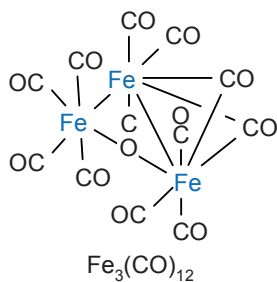
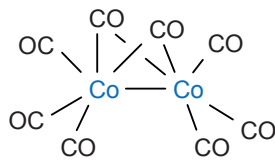
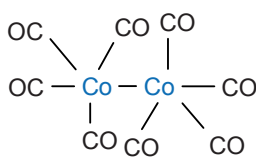
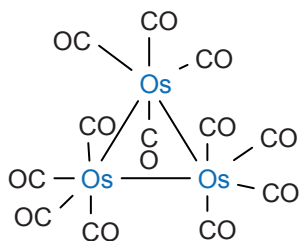
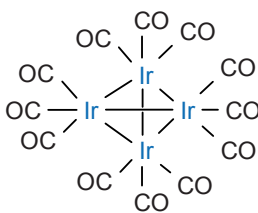
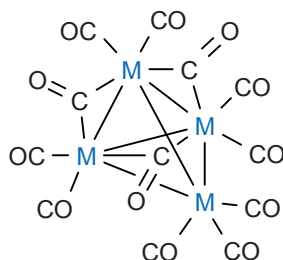


Abb. 82

Abb. 83. Isomere von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. $\text{Co} \leftrightarrow \text{Co} = 252 \text{ pm}$ Abb.84. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ Abb.85. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ Abb. 86. $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$,
 $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$

Beispiele: Das **Dreieck** ($[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$), das **Tetraeder** ($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$), die **trigonale Bipyramide** ($\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$), die **quadratische Pyramide** ($\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{E}_2$ mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), das **Oktaeder** ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$).

Über die Bindungsverhältnisse in Carbonylen s. S. 138.

6.4.5 Koordinationszahl und räumlicher Bau von Komplexen

Nachfolgend sind die wichtigsten Koordinationszahlen und die räumliche Anordnung der Liganden (Koordinationspolyeder) zusammengestellt:

Koordinationszahl 2: Bau linear

Zentralteilchen: $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}$

Beispiele: $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cl}-\overset{\text{I}}{\text{Au}}-\text{Cl}]^-$

Koordinationszahl 3: sehr selten

Beispiele: $[\text{HgI}_3]^-$, Bau: fast gleichseitiges Dreieck um das Hg-Ion; $[\text{SnCl}_3]^-$, Bau: pyramidal mit Sn an der Spitze; $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$; $(\text{ZO}_3)^-$, Z = Cl, Br, I).

Koordinationszahl 4:

Es gibt zwei Möglichkeiten, vier Liganden um ein Zentralteilchen zu gruppieren:

a) tetraedrische Konfiguration, häufigste Konfiguration

Beispiele: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O}_4)]^+$.

Alle diese Komplexe sind high-spin-Komplexe und paramagnetisch.

b) planar-quadratische Konfiguration

Zentralteilchen: Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Rh^+ , Ir^+ ; besonders bei Kationen mit d^8 -Konfiguration.

Beispiele: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ in Wasser korrekt $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{diacetyldioxim})_2]$, $[\text{AuCl}_4]^-$.

Alle diese Komplexe sind low-spin-Komplexe und diamagnetisch.

Koordinationszahl 5: relativ selten

Es gibt zwei unterschiedliche räumliche Anordnungen:

a) trigonal-bipyramidal, *Beispiele:* $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{SnCl}_5]^-$.

b) quadratisch-pyramidal, *Beispiele:* $\text{NiBr}_3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$.

Beachte: a) und b) sind durch geringe Winkeldeformationen ineinander überführbar.

Koordinationszahl 6: sehr häufig

Bau: *oktaedrische Konfiguration* (sehr selten wird ein trigonales Prisma beobachtet, weil stärkere Ligand $\leftrightarrow$ Ligand-Abstoßung). Häufig beobachtet man Abweichungen vom idealen Oktaeder.

Beispiele: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ usw.

Höhere Koordinationszahlen werden bei Elementen der zweiten und dritten Reihe der Übergangselemente sowie bei Lanthanoiden und Actinoiden gefunden, s. S. 99. Die Zentralteilchen müssen groß und die Liganden klein sein.

Beachte: Es gibt Zentralionen, die mit unterschiedlichen Liganden unterschiedliche Koordinationszahlen und/oder Konfigurationen haben: Komplexe mit Ni^{2+} können oktaedrisch, tetraedrisch und planar-quadratisch sein.

6.4.6 Isomerieerscheinungen bei Komplexverbindungen

Isomere nennt man Verbindungen mit gleicher Bruttozusammensetzung und Molekülmasse, die sich z.B. in der Anordnung der Atome unterscheiden können. Sie besitzen unterschiedliche chemische und/oder physikalische Eigenschaften. Die Unterschiede bleiben normalerweise auch in Lösung erhalten.

6.5 Stereoisomerie

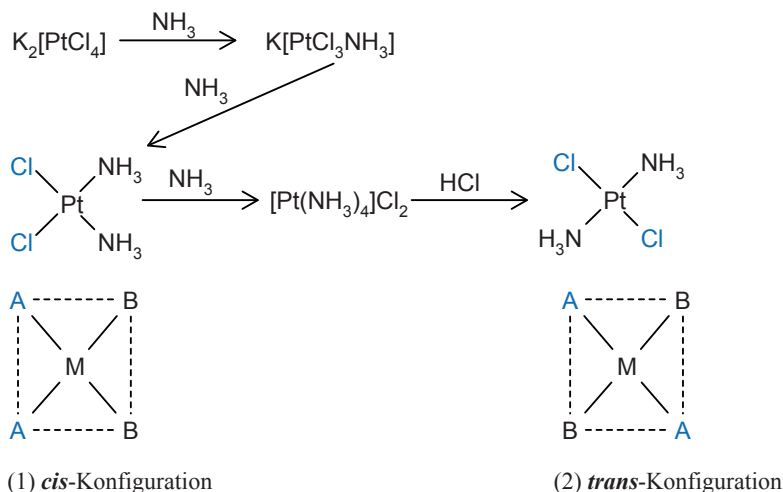
Stereoisomere unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Liganden. Bezugspunkt ist das Zentraltteilchen.

6.5.1 cis-trans-Isomerie (geometrische Isomerie)

6.5.1.1 Komplexe mit KZ 4

Bei KZ 4 ist cis-trans-Isomerie mit einfachen Liganden nur bei quadratisch-ebenener Konfiguration möglich. Im Tetraeder sind nämlich alle Koordinationsstellen einander benachbart.

Beispiel: $[M A_2 B_2]$ wie z.B. $Pt(NH_3)_2 Cl_2$

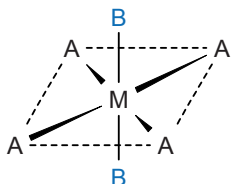
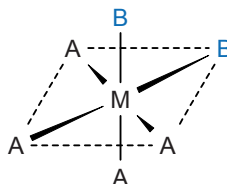
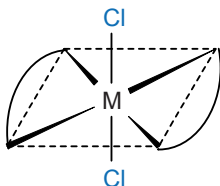
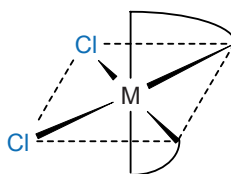


In der Anordnung (1) sind gleiche Liganden einander *benachbart*. Sie sind cis-ständig. Die Konfiguration ist die *cis-Konfiguration*. In Anordnung (2) liegen gleiche Liganden einander *gegenüber*. Sie sind trans-ständig. Die Konfiguration ist die *trans-Konfiguration*.

Anmerkung: Das cis-Diammindichloroplatin(II) („Cisplatin“) wird mit besonders gutem Erfolg bei Hoden- und Blasenkrebs eingesetzt.

6.5.1.2 Komplexe mit KZ 6

Beispiele:

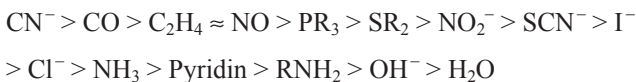
*trans*-Konfiguration*cis*-Konfiguration*trans*-Konfiguration*cis*-Konfiguration

Beachte: Durch stereospezifische Synthesen lässt sich gezielt *ein* Isomer herstellen.

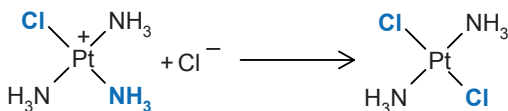
6.5.1.3 *trans*-Effekt

***trans*-Effekt** heißt ein kinetischer Effekt, der bei **planar-quadratischen** und weniger ausgeprägt auch bei oktaedrischen Komplexen beobachtet wird. Dabei dirigieren bereits im Komplex vorhandene Liganden neue Substituenten in die *trans*-Stellung.

Die Stärke des *trans*-Effektes nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Beispiel: Substitution eines NH_3 -Liganden in $[PtCl(NH_3)_3]^+$ durch Cl^- zu $PtCl_2(NH_3)_2$: es entsteht die *trans*-Verbindung.



Der *trans*-Effekt lässt sich zur gezielten Synthese von *cis*- oder *trans*-Isomeren ausnützen, vgl. Beispiel S. 133.

6.5.2 Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)

Verhalten sich zwei Stereoisomere wie ein Gegenstand und sein Spiegelbild, heißen sie **Enantiomere** oder *optische Antipoden*. Innere Abstände und Winkel beider Formen sind gleich. Substanzen mit diesen Eigenschaften heißen enantiomorph oder **chiral** (händig) und die Erscheinung demnach auch **Chiralität**; s. hierzu Bd. II. Stereoisomere, die keine Enantiomere sind, heißen **Diastereomere**.

Bei der Synthese entstehen normalerweise beide Enantiomere in gleicher Menge (= **racemisches Gemisch**). **Racemat** heißt das äquimolare kristallisierte racemische Gemisch.

Eine Trennung von Enantiomeren gelingt manchmal, z.B. durch fraktionierte Kristallisation mit optisch aktiven organischen Anionen bzw. Kationen. Setzt man z.B. das Komplex-Ion $[A]^+$, das in den Enantiomeren $[A_1]^+$ und $[A_2]^+$ vorkommt, mit einem Anion B^- um, das in den Enantiomeren B_1^- , B_2^- vorliegt, erhält man die Salze = **Diastereomere** $[A_1]^+B_1^-$, $[A_1]^+B_2^-$; $[A_2]^+B_1^-$, $[A_2]^+B_2^-$. Diese Diastereomere unterscheiden sich nun physikalisch-chemisch und ermöglichen so eine Trennung.

Enantiomere sind nur spiegelbildlich verschieden. Sie verhalten sich chemisch und physikalisch genau gleich mit einer **Ausnahme**: Gegenüber optisch aktiven Reagenzien und in ihrer Wechselwirkung mit linear polarisiertem Licht zeigen sie Unterschiede.

Enantiomere lassen sich dadurch unterscheiden, dass das eine die Polarisations-ebene von linear polarisiertem Licht — unter sonst gleichen Bedingungen — nach links und das andere diese um den **gleichen** Betrag nach rechts dreht. Daher ist ein racemisches Gemisch optisch inaktiv.

Die Polarisations-ebene wird im chiralen Medium zum verdrehten Band (Abb. 87). Das Ausmaß der Drehung ist proportional der Konzentration c der Lösung und der Schichtdicke ℓ . Ausmaß und Vorzeichen hängen ferner ab von der Art des Lösemittels, der Temperatur T und der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts. Eine Substanz wird durch einen spezifischen Drehwert α charakterisiert:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\lambda}^T \text{ gemessen}}{\ell[\text{dm}] \cdot c[\text{g/ml}]}$$

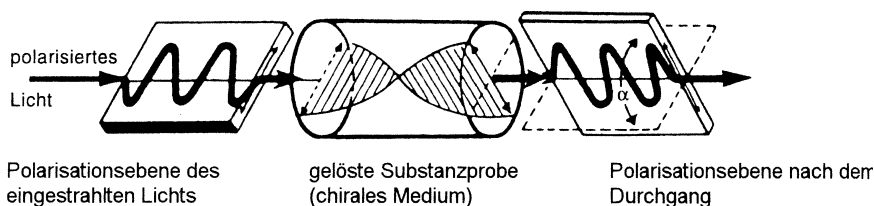
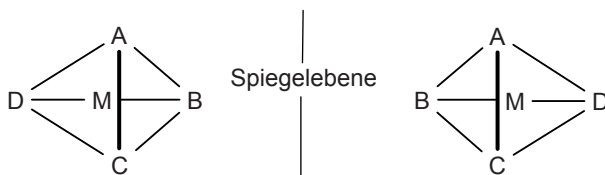


Abb. 87. Polarimeter

6.5.2.1 Komplexe mit KZ 4

In **quadratisch-ebenen** Komplexen wird optische Isomerie nur mit bestimmten mehrzähligen asymmetrischen Liganden beobachtet.

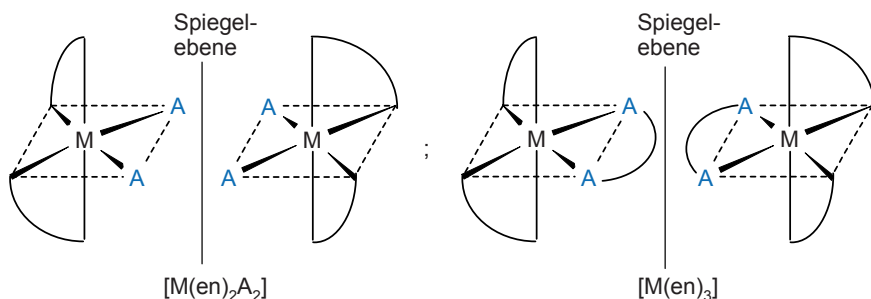
Bei **tetraedrischer** Konfiguration erhält man Enantiomere, wenn vier verschiedene Liganden das Zentralteilchen umgeben ($M(ABCD)$). Dies ist das einfachste Beispiel für einen optisch aktiven Komplex. Optische Isomerie ist auch mit zwei zweizähligen Liganden möglich.



6.5.2.2 Komplexe mit KZ 6

Mit **ein**zähligen Liganden ist optische Isomerie möglich bei den Zusammensetzungen: $[M A_2 B_2 C_2]$, $[M A_2 BCDE]$ und $[M ABCDEF]$.

Optische Isomerie beobachtet man auch z.B. bei zwei oder drei **zwei**zähligen Liganden. *Beispiele:* $[M(en)_2 A_2]$, z.B. $Co(en)_2 Cl_2$, und $[M(en)_3]$.



6.6 Strukturisomerie

Koordinations-Isomerie beobachtet man, wenn eine Substanz sowohl ein komplexes Kation als auch ein komplexes Anion besitzt. In einem solchen Fall kann die Verteilung der Liganden in beiden Komplex-Ionen verschieden sein.



6.6.1 Hydratisomerie

Die Hydratisomerie ist ein spezielles Beispiel der Ionisationsisomerie. Man kennt z.B. von der Substanz der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im festen Zustand drei Isomere:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	violett
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	hellgrün
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dunkelgrün

6.6.2 Bindungsisomerie, Salzisomerie

Bei dieser Isomerie unterscheiden sich die Isomere in der Art der Bindung von Liganden an das Zentralteilchen.

„**Ambidente Liganden**“ besitzen mehrere koordinationsfähige Stellen im Molekül bzw. Anion.

Beispiele:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+} = \text{Nitropentammincobalt(III)-Kation}$
Die Bindung der NO_2 -Gruppe erfolgt über das N-Atom.

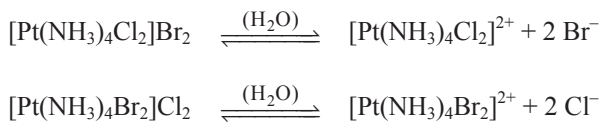
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+} = \text{Nitritopentammincobalt(III)-Kation}$
Die Bindung des Liganden erfolgt über Sauerstoff.

Auch die Liganden CN^- und SCN^- können auf zweierlei Weise an das Zentral-Ion gebunden werden:

$\leftarrow \text{C}\equiv\text{N} $	Cyano-Komplex
$\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow$	Isocyano-Komplex
$\leftarrow \text{S}^--\text{C}\equiv\text{N} $	Thiocyanato-S-Komplex
$\text{S}^--\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow$	Thiocyanato-N-Komplex

Ionisationsisomerie oder **Dissoziationsisomerie** tritt auf, wenn komplex gebundene Anionen oder Moleküle mit Anionen oder Molekülen außerhalb des Komplexes ausgetauscht werden.

Beispiele:

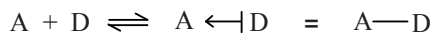


Die Lösungen beider Komplexe enthalten verschiedene Ionen.

6.7 Bindung in Komplexen, Koordinative Bindung

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, besitzen Liganden mindestens ein freies Elektronenpaar. Über dieses Elektronenpaar werden sie an das Zentralteilchen gebunden (= σ -Donor-Bindung, dative Bindung, **koordinative Bindung**).

Die Komplexbildung ist somit eine Reaktion zwischen einem **Elektronenpaar-Donator** (D) (= *Lewis*-Base) und einem **Elektronenpaar-Akzeptor** (A) (= *Lewis*-Säure):



6.7.1 Edelgas-Regel

Durch den Elektronenübergang bei der Komplexbildung versuchen die Metalle die Elektronenzahl des nächst höheren Edelgases zu erreichen (Edelgasregel von *Nevil Sidgwick*, „18 Valenzelektronen(VE)-Regel“). Diese einfache Regel ermöglicht das Verständnis und die Vorhersage der Zusammensetzung von Komplexen. Sie erklärt nicht ihre Struktur und Farbe.

Beispiele:



Eine Erweiterung dieser einfachen Vorstellung lieferte *Linus Pauling* (1931) mit der Anwendung der VB-Theorie auf die Bindung in Komplexen.

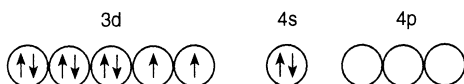
6.8 VB-Theorie der Komplexbindung

Um Bindungen in Komplexen zu konstruieren, braucht man am Zentralteilchen leere Atomorbitale. Diese werden durch Promovieren und anschließendes Hybridisieren der Geometrie der Komplexe angepasst. Bei der KZ 6 sind demzufolge sechs Hybridorbitale auf die sechs Ecken eines Oktaeders gerichtet. Andere Beispiele s. Abb. 74, S. 124 und 125.

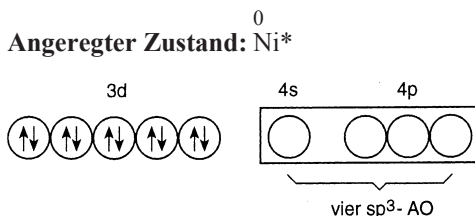
Die freien Elektronenpaare der Liganden werden nun in diese Hybridorbitale eingebaut, d.h. die gefüllten Ligandenorbitale überlappen mit den leeren Hybridorbitalen des Zentralteilchens. Auf diese Weise entstehen **kovalente** Bindungen.

1. *Beispiel:* Bildung von **Nickeltetracarbonyl** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus fein verteiltem metallischem Nickel und Kohlenmonoxid CO.

a) **Grundzustand des Ni-Atoms:** Ni^0

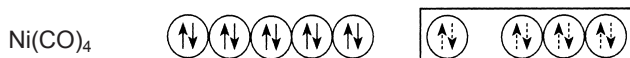


b) **Angeregter Zustand:** Ni^*



Bei der Komplexbildung kann man einen angeregten Zustand dadurch konstruieren, dass die beiden Elektronen des 4s-AO mit jeweils antiparallelem Spin in die beiden einfach besetzten d-AO eingebaut werden.

- c) Es können nun das leere 4s-AO und die drei leeren 4p-AO zu vier gleichwertigen sp^3 -Hybridorbitalen miteinander gemischt werden, um den Tetraederwinkel von $109^\circ 28'$ zu erreichen.
- d) In die leeren vier sp^3 -Hybridorbitale können die vier Elektronenpaare der vier CO-Ligandenmoleküle eingebaut werden:



Als **Ergebnis** erhält man ein diamagnetisches Komplexmolekül, dessen Zentralteilchen tetraederförmig von vier CO-Liganden umgeben ist.

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ist ebenfalls tetraedrisch gebaut (sp^3 -Hybridisierung). Es enthält jedoch zwei ungepaarte d-Elektronen und ist daher paramagnetisch.

2. *Beispiel:* $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

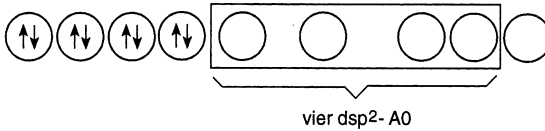
a) **Grundzustand des Ni^{2+} -Ions:**



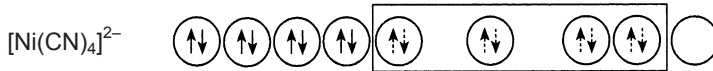
b) **Angeregter Zustand**



c) Bildung von vier dsp^2 -Hybridorbitalen:



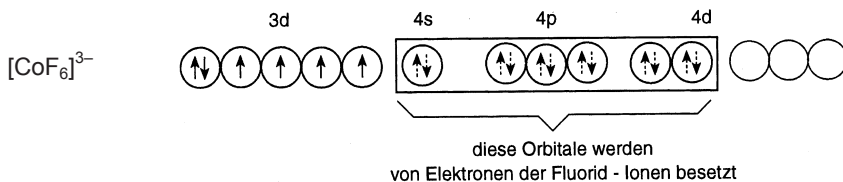
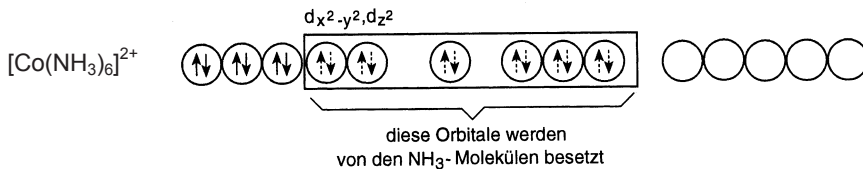
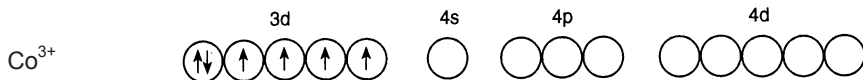
d) In die leeren vier dsp^2 -Hybridorbitale können die vier Elektronenpaare der vier CN^- -Liganden eingebaut werden:



Als Ergebnis erhält man ein diamagnetisches Komplex-Anion, in dem das Ni^{2+} -Zentral-Ion planar-quadratisch von vier CN^- -Liganden umgeben ist.

3. *Beispiel:* Um die oktaedrische Konfiguration des diamagnetischen Komplex-Kations $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ mit der VB-Theorie zu erklären, kann man sechs d^2sp^3 -Hybridorbitale aus einem 4s-, drei 4p- und zwei 3d-Atomorbitalen konstruieren. Die Elektronenpaare der sechs NH_3 -Moleküle werden in diese Orbitale eingebaut.

Grundzustand des Co^{3+} -Ions



6.8.1 Vorzüge und Nachteile der VB-Theorie

Die VB-Theorie ermöglicht in einigen Fällen qualitative Erklärungen der stereochemischen Verhältnisse. In einigen Fällen bedarf sie dabei jedoch der Ergänzung durch z.T. experimentell ungestützte Postulate wie der Beteiligung von $4d$ -Orbitalen bei Hybridorbitalen in Komplexen wie dem paramagnetischen Komplex-

Anion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ mit vier ungepaarten Elektronen (Hybridisierung: sp^3d^2). Die VB-Theorie gibt u.a. keine Auskunft über die Energie der Orbitale. Sie kennt keine angeregten Zustände und gibt somit auch keine Erklärung der Spektren der Komplexe. Das magnetische Verhalten der Komplexe bleibt weitgehend ungeklärt. Verzerrungen der regulären Polyeder durch den „Jahn-Teller-Effekt“ werden nicht berücksichtigt (vgl. S. 146).

Eine brauchbare Erklärung z.B. der Spektren und des magnetischen Verhaltens von Komplexverbindungen mit **Übergangselementen** als Zentralteilchen liefert die sog. Kristallfeld- oder Ligandenfeld-Theorie.

6.9 Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie

Die Kristall(CF)- und Ligandenfeldtheorie (LF) sind zwei unterschiedliche, aber sich gegenseitig ergänzende Theorien der Komplexverbindungen. Die Kristallfeldtheorie (ab 1932 von *John H. van Vleck* aufbauend auf einer Arbeit von *Hans Bethe* aus dem Jahre 1929) entwickelt liefert ein qualitatives Verständnis und die Ligandenfeldtheorie (von *Hermann Hartmann* und *F.E. Ilse* 1951 veröffentlicht) erlaubt quantitative Voraussagen der Eigenschaften von Übergangsmetallsalzen oder –komplexen. Beide Theorien erklären Struktur, Farbe und Magnetismus dieser Substanzen.

Gemeinsam sind der Kristallfeld- und der Ligandenfeldtheorie die quantenmechanische Behandlung des Komplexzentrums und die elektrostatische Beschreibung der Liganden.

Aus der Beobachtung, dass die Absorptionsbanden von Komplexen mit **Übergangselementen** im sichtbaren Bereich vorwiegend dem Zentralteilchen und die Banden im UV-Bereich den Liganden zugeordnet werden können, kann man schließen, dass die Elektronen in einem derartigen Komplex weitgehend an den einzelnen Komplexbausteinen lokalisiert sind. Die Kristallfeld-Theorie ersetzt nun die Liganden durch **negative Punktladungen** (evtl. auch Dipole) und betrachtet den Einfluss dieser Punktladungen auf die Energie und die Besetzung der d-Orbitale am Zentralteilchen.

In einem isolierten **Atom** oder **Ion** sind die fünf d-Orbitale energetisch **gleichwertig** (= entartet). Bringt man ein solches Teilchen in ein **inhomogenes elektrisches Feld**, indem man es mit Liganden (Punktladungen) umgibt, wird die Entartung der fünf d-Orbitale aufgehoben, d.h. es treten **Energieunterschiede** zwischen ihnen auf. Diejenigen Orbitale, welche den Liganden direkt gegenüber liegen, werden als Aufenthaltsort für Elektronen ungünstiger und erfahren eine Erhöhung ihrer potentiellen Energie. Für günstiger orientierte Orbitale ergibt sich dagegen eine Verminderung der Energie. Betrachten wir die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der d-Orbitale auf S. 32, Abb. 9, dann wird klar, dass die energetische Aufspaltung von der jeweiligen Anordnung der Liganden um das Zentralteilchen abhängt. Nimmt man die Energie der fünf entarteten Orbitale (fik-

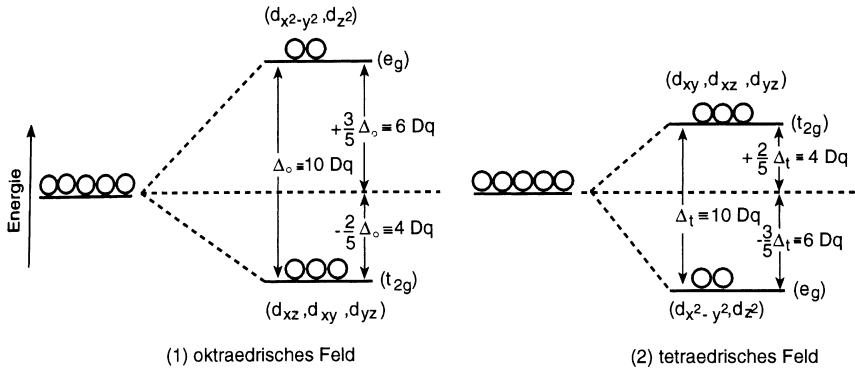


Abb. 88. Aufspaltung der fünf entarteten d-Orbitale in einem (1) oktaedrischen und (2) tetraedrischen Feld

tiver Zustand) als Bezugspunkt, resultiert für eine **oktaedrische** und **tetraedrische Umgebung** des Zentraltteilchens die in Abb. 88 skizzierte Energieaufspaltung. Abb. 89 zeigt die Änderungen beim Übergang von der oktaedrischen zur **planar-quadratischen Konfiguration**.

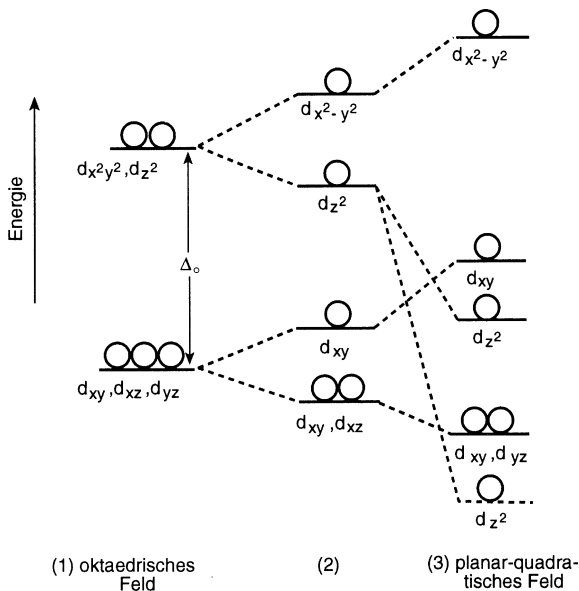


Abb. 89. Aufspaltung in einem oktaedrischen (1), tetragonalen (= quadratische Bipyramide) (2) und planar-quadratischen Feld (3).

Beachte: Das d_{z^2} kann in (3) zwischen d_{xy} und den Orbitalen d_{xz} und d_{yz} liegen; Es kann aber auch so weit abgesenkt werden, dass es unter diesen entarteten Orbitalen liegt

Die Bezeichnungen e_g und t_{2g} für die beiden Orbitalsätze in Abb. 88 u. 89 entstammen der Gruppentheorie. Sie werden dort für bestimmte Symmetriemerkmale benutzt. Δ ist die Energiedifferenz zwischen den e_g - und t_{2g} -Orbitalen und heißt **Feldstärkeparameter**. Die Indizes o (oktaedrisch), t (tetraedrisch) und q (planar-quadratisch) kennzeichnen die Geometrie des Ligandenfeldes: $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$, $\Delta_q = 7/4 \Delta_o$. **Δ wird willkürlich gleich 10 Dq gesetzt.** Es ist eine Funktion der Abstände zwischen Zentralteilchen und Liganden (der Struktur des Komplexes), der Ladung des Zentralteilchens und der Ladungen bzw. Dipolmomente der Liganden. Δ ist auch eine Funktion der Hauptquantenzahl der d-Elektronen. Sein Wert nimmt in der Reihenfolge ab: $5d > 4d > 3d$. Aus Absorptionsspektren wurde folgende Reihenfolge für die aufspaltende Wirkung ausgewählter Liganden ermittelt = **spektrochemische Reihe**.

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} \approx \text{C}_2\text{O}_4^{2-} >$
starke Liganden

$\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
schwache Liganden

Die Verhältnisse 3/5:2/5 bzw. 6 Dq:4 Dq in Abb. 88 und 89 ergeben sich aus einer Forderung der Quantenmechanik, wonach z.B. in einem oktaedrischen Feld die 4 e_g -Elektronen die gleiche Energie besitzen müssen wie die 6 t_{2g} -Elektronen (Schwerpunktsatz). Sind die e_g - und t_{2g} -Zustände vollbesetzt, ist die Energiedifferenz zwischen diesem System und dem System der vollbesetzten fünf entarteten Zustände im isolierten Teilchen gleich Null. Denn es gilt: $+4 \cdot 6 \text{ Dq} - 6 \cdot 4 \text{ Dq} = 0$. Für andere Polyeder sind die Verhältnisse analog.

Bei nicht voller Besetzung der Orbitale ergeben sich jedoch zwischen beiden Systemen Energieunterschiede. Diese heißen **Kristallfeld-Stabilisierungsenergie (CFSE)** oder **Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie (LFSE)**. Da diese Energie beim Aufbau eines Komplexes *zusätzlich* zur *Coulomb*-Energie frei wird, sind Komplexe mit Zentralteilchen mit **1 bis 9 d-Elektronen** um den Betrag dieser Energie stabiler.

Bei dem Komplex-Kation $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mit d^1 besetzt das Elektron einen t_{2g} -Zustand. Die CFSE beträgt $2/5 \Delta_o = 4 \text{ Dq}$, wofür experimentell etwa $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden wurden. Um diesen Energiebetrag ist das $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation stabiler als z.B. das Kation $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, welches kein d-Elektron besitzt.

6.9.1 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im oktaedrischen Feld

Für die Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale mit Elektronen gelten im oktaedrischen Feld folgende Regeln:

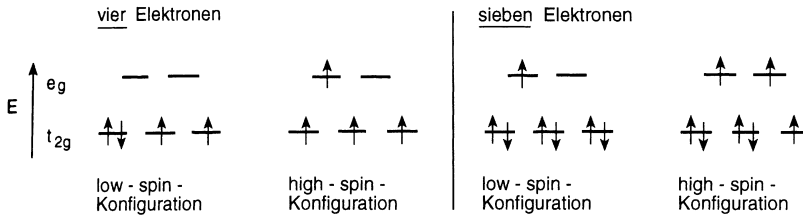


Abb. 90. Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale in einem oktaedrischen Feld mit 4 und 7 Elektronen

- Bei den Elektronenzahlen **1, 2, 3, 8, 9** und **10** werden die Orbitale wie üblich in der Reihenfolge zunehmender Energie unter Beachtung der Hundschen Regel besetzt. Es gibt jeweils nur einen energieärmsten Zustand.
- Bei der Besetzung der Orbitale mit **4, 5, 6** und **7** Elektronen werden die Fälle a und b unterschieden (Abb. 90)

Fall a: Die Aufspaltungsenergie Δ ist größer als die Spinpaarungsenergie:

$$\Delta > E_{\text{Spin}}$$

Anmerkung: Es sind Komplexe bekannt, sog. „spin cross-over“-Komplexe, die in Abhängigkeit von der Temperatur vom low-spin in den high-spin Zustand übergehen.

Besetzungsregel: Die Orbitale werden — wie üblich — in der Reihenfolge zunehmender Energie unter Beachtung der Hundschen Regel besetzt. Es resultiert eine Orbitalbesetzung mit einer *minimalen Zahl ungepaarter Elektronen* = „**low spin configuration**“. Beispiele für „magnetisch abnormale“ low-spin-Komplexe sind: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Fall b: Die Aufspaltungsenergie Δ ist kleiner als die Spinpaarungsenergie E_{Spin} :

$$\Delta < E_{\text{Spin}}$$

Besetzungsregel: Die Orbitale werden in der Reihenfolge zunehmender Energie so besetzt, dass eine *maximale Anzahl ungepaarter Elektronen* resultiert = „**high spin configuration**“. Beispiele für high-spin-Komplexe sind: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Die magnetischen Eigenschaften der Übergangselementkomplexe werden auf diese Weise plausibel gemacht. Komplexe mit ungepaarten Elektronen sind **paramagnetisch**. Sie werden in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen. Komplexe mit gepaarten Elektronen sind **diamagnetisch**. Sie werden von dem Magnetfeld abgestoßen. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen lässt sich über die magnetische Suszeptibilität mit einer sog. *magnetischen Waage* bestimmen (Ein-

heit: *Bohrsches Magneton* μ_B). Das *magnetische Moment* μ ist eine Funktion der ungepaarten Elektronen:

$$\mu = \mu_B \cdot \sqrt{n(n+2)} \quad \text{mit } n = \text{Anzahl der ungepaarten Elektronen}$$

Beispiele:

für 1 Elektron:

$$\mu = \sqrt{3} = 1,73 \mu_B \quad \text{Beispiel: Ti}^{3+}$$

für 3 Elektronen:

$$\mu = 3,87 \mu_B \quad \text{Beispiel: Cr}^{3+}$$

für 5 Elektronen:

$$\mu = 5,92 \mu_B \quad \text{Beispiel: Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$$

Die Größe des Feldstärkeparameters Δ entscheidet darüber, ob ein low-spin- oder high-spin-Komplex energetisch günstiger ist. Für ein oktaedrisches Feld liegen die Werte für Δ zwischen 1 und 3 eV.

Die e_g -Orbitale werden manchmal auch als d_{γ} -Orbitale und die t_{2g} -Orbitale als d_e -Orbitale bezeichnet.

Anmerkung: **Spinpaarungsenergie** heißt diejenige Energie, die notwendig ist, um *zwei* Elektronen mit antiparallelem Spin in *einem* Orbital unterzubringen.

6.9.2 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im tetraedrischen Feld

Für die Besetzung der Orbitale mit Elektronen gibt es auch im tetraedrischen Feld für die Elektronenzahlen **3, 4, 5** und **6** prinzipiell zwei Möglichkeiten. Es werden jedoch normalerweise nur high-spin-Komplexe gebildet.

6.9.3 Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von Übergangselementkomplexen im sichtbaren Bereich können durch Elektronenübergänge zwischen den e_g - und t_{2g} -Orbitalen erklärt werden.

Beispiel: Die violette Farbe des $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kations wird durch den Übergang $t_{2g}^1 \xrightarrow{h\nu} e_g^1$ verursacht. Δ_0 hat für diesen Übergang einen Wert von $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei 500 nm. Lösungen von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbieren vorwiegend grünes und gelbes Licht und lassen blaues und rotes Licht durch, weshalb die Lösung violett ist.

Beachte: Man erhält ein Bandenspektrum, weil durch die Lichtabsorption auch viele Atombewegungen in dem Komplexmolekül angeregt werden.

6.9.4 Jahn-Teller-Effekt

Nach einem Theorem (Lehrsatz) von *Hermann A. Jahn* und *Edward Teller* (1937) ist ein **nichtlineares** Molekül mit einem **entarteten Elektronenzustand instabil**. Als Folge davon ändert sich die Molekülgeometrie so, dass die Entartung aufgehoben wird.

Auswirkungen dieses Theorems werden als **Jahn-Teller-Effekt** bezeichnet.

Schöne Beispiele für die Gültigkeit dieses Theorems finden sich bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit d^4 - bzw. d^9 -Konfiguration (Cr^{2+} -, Mn^{3+} - bzw. Cu^{2+} -Ionen). Hier werden die symmetrischen Strukturen bei Komplexen mit *teilweise* besetzten, entarteten Niveaus der Zentralteilchen verzerrt.

Beispiele:

Bei sechsfach koordinierten Komplexen des Cu^{2+} -Ions wird die oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralion durch Verlängern der beiden Bindungen in Richtung der z-Achse zu einer quadratischen (tetragonalen) **Bipyramide** verzerrt, vgl. Abb. 89. Das Cu^{2+} -Ion hat dann **vier** nächste Nachbarn, die es **planar-quadratisch** umgeben. In wässriger Lösung besetzen zwei H_2O -Moleküle die beiden axialen Positionen in der quadratischen Bipyramide in einem relativ weiten Abstand. Ein *Beispiel* ist der Amminkomplex: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bzw. korrekter $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist analog gebaut.

Erklärung:

Die Cu^{2+} -Ionen haben die Elektronenkonfiguration **3 d^9** . Unter dem Einfluss eines symmetrischen oktaedrischen Ligandenfeldes sind die beiden e_g -Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ entartet. Beide Orbitale sind mit insgesamt *drei* Elektronen zu besetzen.

Wird nun z.B. das d_{z^2} -Orbital doppelt besetzt, so resultiert eine größere Elektronendichte in Richtung der z-Achse, was eine Abstoßung der Liganden in Richtung der z-Achse bewirkt. Hieraus resultiert eine Streckung des Oktaeders in Richtung der z-Achse. Auch bei doppelter Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals wird eine Verzerrung des regulären Oktaeders erfolgen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse im MnF_3 -Molekül, das MnF_6^{3-} -Struktureinheiten enthält. Das Mn^{3+} -Ion hat die Elektronenkonfiguration **3 d^4** . Ein anderes *Beispiel* mit 3 d^4 -Konfiguration ist $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Der Energiegewinn, der bei Besetzung energetisch abgesenkter Orbitale entsteht, heißt **Jahn-Teller-Stabilisierung**.

6.9.5 Vorzüge und Nachteile der Kristallfeld-Theorie

Die Verwendung von Punktladungen oder auch Dipolen als Ersatz für die realen Liganden ermöglicht die Erklärung der Absorptionsspektren, des magnetischen Verhaltens oder des Jahn-Teller-Effekts der Komplexe.

Für die Beschreibung der Bindung in Komplexen wie Carbonylen ist das elektrostatische Modell zu einfach.

6.10 MO-Theorie der Bindung in Komplexen

Die MO-Theorie liefert die **beste** Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Komplexen. Sie ist insofern eine Weiterentwicklung der Kristallfeld-Theorie, als sie eine Überlappung der Atomorbitale der Liganden mit den Orbitalen des Zentraltteilchens ähnlich der VB-Theorie mitberücksichtigt.

Man kann auch sagen: VB- und Kristallfeld-Theorie liefern Teilaspekte der allgemeineren MO-Theorie der Komplexe. Abb. 91 gibt ein Beispiel dafür.

Erläuterung der Abb. 91:

Die MO-Diagramme sind analog zu den Beispielen auf S. 82 konstruiert. Von jedem Liganden wird jeweils nur ein AO berücksichtigt. Dieses enthält das Elektronenpaar des Liganden, das zur Bindung (σ -Bindung) benutzt wird.

Die AO der Liganden haben (meist) eine niedrigere Energie als die AO des Zentraltteilchens. Demzufolge haben die bindenden MO (meist) mehr den Charakter der AO der Liganden und die Bindungen haben einen gewissen ionischen Anteil.

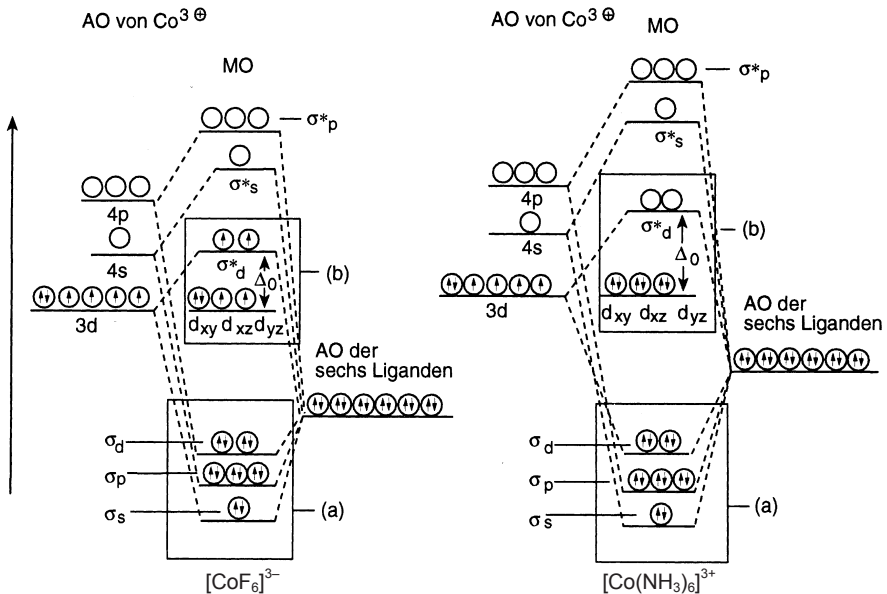


Abb. 91. MO-Diagramm von $[\text{CoF}_6]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

6.10.1 Bildung der Molekülorbitale

Um die sechs Bindungen in den oktaedrischen Komplexen zu bilden, werden aus den geometrisch günstigen AO des Zentralteilchens (s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) und den AO der Liganden **sechs bindende MO (σ)** und **sechs antibindende MO (σ^*)** gebildet.

Die bindenden MO werden von den Elektronen der Liganden besetzt. Dies stimmt mit der Beschreibung der VB-Theorie überein (Teilbild (a) in Abb. 91). Von den sechs antibindenden MO liegen die beiden σ_d^* -MO energetisch tiefer als σ_s^* und σ_p^* , weil sie durch Kombination des $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -AO mit Liganden-AO entstanden. Ihre Energiewerte liegen daher mehr im Bereich der Energiewerte dieser AO.

Die MO-Diagramme enthalten auch die entarteten MO d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} . Diese MO bestehen im Wesentlichen aus den AO des Zentralteilchens, da die entsprechenden AO nicht in Richtung der Liganden ausgerichtet sind. In ihrer Energie bleiben sie praktisch unbeeinflusst. Es sind sog. **nichtbindende MO**.

6.10.2 Verteilung der Elektronen des Zentralteilchens

Die Elektronen des Zentralteilchens befinden sich in den nichtbindenden MO (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) und wie im Falle des $[\text{CoF}_6]^{3-}$ in den beiden antibindenden MO σ_d^* .

Teilbild (b) in Abb. 91 entspricht der Kristallfeld-Theorie der Übergangskomplexe.

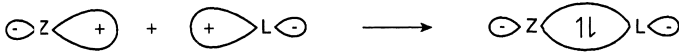
6.11 HSAB-Konzept bei Komplexen

Die Bildung von Komplexen kann man auch mit dem HSAB-Konzept erklären. Dieses Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen von *Ralph G. Pearson* ist auf S. 247 behandelt.

6.12 σ - und π -Bindung in Komplexen

Ob nur σ - oder ob σ - und π -Bindungen ausgebildet werden, hängt von der Elektronenkonfiguration der Liganden und des Zentralteilchens ab.

Fall a : Der Ligand L ist ein reiner **σ -Donor**. Ein besetztes σ - oder s-Orbital des Liganden wird mit einem unbesetzten s-AO bzw. Hybrid-AO mit s-Anteil des Zentralteilchens Z kombiniert. Das gebildete MO wird von den Elektronen des Liganden besetzt. Der Ligand wirkt als **harte Base**, das Zentralteilchen als **harte Säure**, s. hierzu S. 247. Stabile Komplexe bilden sich mit Liganden wie $[\text{NH}_3]$, $[\text{NR}_3]$ und Zentralteilchen mit mittleren bis hohen Oxidationsstufen.



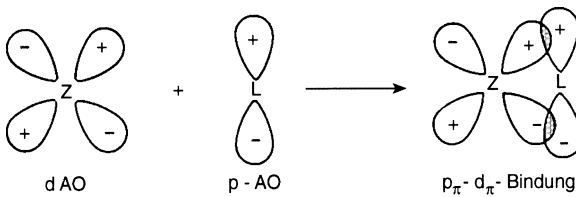
Fall b : Liganden wie NR_2^- , F^- , H_2O , OH^- , OR^- können als **σ -** und **π -Donoren** wirken, falls das Zentralteilchen eine hohe Oxidationsstufe und geeignete AO besitzt.

Beispiel: ein Metall mit einem leeren d-AO.

Der Ligand wirkt als harte ($\sigma + \pi$)-Base, das Zentralteilchen als harte ($\sigma + \pi$)-Säure.

1) **Bildung der σ -Bindung:** s. Fall a.

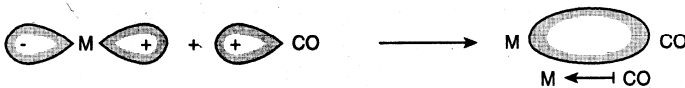
2) **Bildung der π -Bindung:**



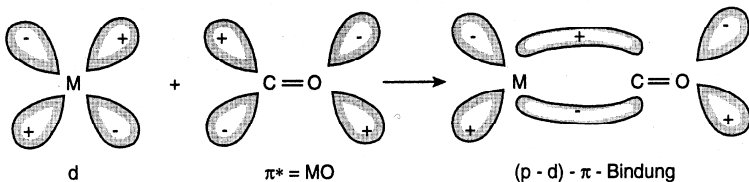
Fall c: Bindung in Carbonylen

Liganden können auch gleichzeitig als **σ -Donor** und **π -Akzeptor** wirken, falls geeignete Orbitale vorhanden sind. *Beispiele* sind: CO , CN^- , N_2 , NO . Solche Liganden werden gelegentlich auch als **π -Säuren** bezeichnet

Betrachten wollen wir das Zustandekommen der Bindung in **Carbonylen** (Abb. 92).



Bildung der **σ -Bindung** (vereinfacht)

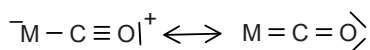


Bildung der **π -Bindung**

Abb. 92. Schema zur Bildung von σ - und π -Bindung in Carbonylen

In den Carbonylen bildet das CO-Molekül ($|\bar{\text{C}} \equiv \text{O}^+|$) zunächst mit dem freien Elektronenpaar am C-Atom eine schwache **σ -Donor-Bindung** zu dem Metallatom aus; dieses besitzt ein unbesetztes s-AO oder Hybrid-AO mit s-Anteil. Es entsteht ein Ligand-Metall- σ -MO, in das das Elektronenpaar des Liganden eingebaut wird. Dadurch gehen Elektronen vom Liganden zum Metall über: $\text{L} \rightarrow \text{M}$.

Die Stabilität der Bindung und die Bindungsabstände (Auswertung der Schwingungsspektren (= IR-Spektren)) zeigen, dass sich die Bindungsverhältnisse durch mesomere Grenzstrukturen beschreiben lassen:



Verstärkt wird also die Bindung zwischen Metall und Ligand durch eine zusätzliche **π -Akzeptor-Bindung**. Es kommt zur Überlappung eines d-AO des Metalls mit dem unbesetzten π^* -MO des CO-Moleküls.

Das Zustandekommen dieser Bindung kann man so erklären:

Die Elektronendichte, die durch die σ -Donor-Bindung auf das Metall übertragen wurde, wird an den Liganden zurückgegeben (= Rückbindung; „back-bonding“, „back-donation“). Hierdurch verstärkt sich die Fähigkeit des Liganden, eine σ -Donor-Bindung auszubilden; dies erhöht wiederum die Elektronendichte am Metall.

Ergebnis: Die Bindungsanteile verstärken sich gegenseitig; daher heißt der Bindungsmechanismus **synergetisch**.

Allgemein wird ein solcher Mechanismus bei Liganden beobachtet, die ein besetztes Orbital mit σ -Symmetrie und unbesetzte Orbitale von p-, d- oder π^* -Symmetrie haben, **und** wenn Symmetrie und Energie dieser Orbitale mit der Symmetrie und Energie der Orbitale des Zentralteilchens übereinstimmen.

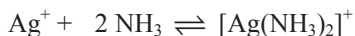
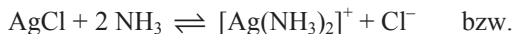
Die Liganden CO, CN^- , N_2 , NO bilden die σ -Donor-Bindung mit dem höchsten besetzten σ -MO und die π -Bindung mit dem tiefsten unbesetzten π^* -MO mit dem Metall aus.

Die Liganden wirken hier als weiche Säuren **und** weiche Basen. Metalle in niederen Oxidationsstufen sind hierfür geeignete Bindungspartner (= Metalle als weiche Säuren **und** weiche Basen).

Anmerkung: Auch Metall-Olefin-Komplexe haben σ -Donor- **und** π -Akzeptor-Bindungen.

6.13 Komplexbildungsreaktionen

Komplexbildungsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Fügt man z.B. zu festem AgCl wässrige Ammoniaklösung (NH_3 -Lösung) hinzu, so geht das AgCl in Lösung, weil ein wasserlöslicher Diammin-Komplex entsteht:



Die Massenwirkungsgleichung für diese Reaktion ist:

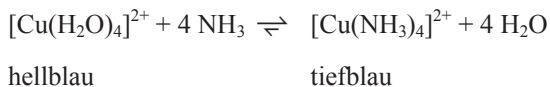
$$\frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)} = K = 10^8; \quad (\lg K = 8; \quad \text{p}K = -\lg K = -8)$$

K heißt hier **Komplexbildungskonstante** oder **Stabilitätskonstante**. Ihr reziproker Wert ist die **Dissoziationskonstante** oder **Komplexzerfallskonstante**.

Ein großer Wert für **K** bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt, und dass der Komplex stabil ist.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist bei den einzelnen Ligandenaustauschreaktionen sehr verschieden. Komplexe sind **kinetisch stabil**, wenn die Abspaltung oder der Austausch der Liganden nicht oder nur sehr langsam erfolgen. *Beispiel:* $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. **Kinetisch instabile** (labile) Komplexe zerfallen rasch oder tauschen Liganden schnell aus. *Beispiel:* $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Gibt man zu einem Komplex ein Molekül oder Ion hinzu, das imstande ist, mit dem Zentralteilchen einen **stärkeren** Komplex zu bilden, so werden die ursprünglichen Liganden aus dem Komplex herausgedrängt:



Das Gleichgewicht liegt bei dieser Reaktion auf der rechten Seite.

$$\lg K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \approx 13 \quad (\text{p}K = -13!)$$

Komplexbildung in wässriger Lösung ist immer eine Substitutionsreaktion, weil die gelösten Kationen immer als Aquakomplexe vorliegen. Die Komplexbildung erfolgt stufenweise. Mit geeigneten Methoden lassen sich bisweilen verschiedene Spezies in der Lösung nachweisen.

Die Komplexbildungskonstanten werden von Stufe zu Stufe kleiner. Ursachen sind sterische Hinderung der Liganden, *Coulombsche* Abstoßung bei negativ geladenen Liganden, statistische Faktoren. Tabelle 17 enthält — wie allgemein üblich — die Stabilitätskonstanten für die gesamte Reaktion (Bruttoreaktion).

Beachte: Komplexe sind dann **thermodynamisch stabil**, wenn für ihre Bildung die Änderung der Freien Enthalpie den Ausschlag gibt. (ΔG besitzt einen negativen Wert). Da ΔG^0 von der Gleichgewichtskonstante K_c abhängt ($\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c$), ist somit der Wert der Stabilitätskonstante ein Maß für die Stabilität.

Tabelle 17. Stabilitätskonstanten einiger Komplexe in Wasser

Komplex	lg K	Komplex	lg K
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	8	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	13
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	21	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	6
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	30
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	30	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	19
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	20	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	22	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	31
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	24
$[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$	18,6		

6.14 Formelschreibweise von Komplexen

In den Formeln für neutrale Komplexe wird das Symbol für das Zentralatom an den Anfang gesetzt. Anschließend folgen die anionischen, neutralen und kationischen Liganden. Die Reihenfolge der Liganden ergibt sich aus der alphabetischen Reihenfolge der Symbole für die Liganden. Bei den geladenen Komplexen gilt folgende Reihenfolge:

Kationischer Komplex: [] Anion; *anionischer Komplex:* Kation []

6.15 Nomenklatur von Komplexen

Für die Benennung von einfachen Komplexen gelten folgende Regeln:

- Ist der Komplex **ionisch** gebaut, wird das Kation zuerst genannt.
- Die Zahl der Liganden wird durch griechische Zahlwörter gekennzeichnet: **di**-(2), **tri**-(3), **tetra**-(4), **penta**-(5), **hexa**-(6) usw. Die Zahl der Liganden steht vor ihrem Namen.
- Die Namen **neutraler** Liganden bleiben meist unverändert; einige haben spezielle Namen. *Beispiele:* H_2O : aqua; NH_3 : ammin; CO: carbonyl; NO: nitrosyl usw.
- Die Namen **anionischer** Liganden leiten sich vom Namen des betreffenden Atoms oder der Gruppe ab. Sie enden alle auf -o. *Beispiele:* F^- : fluoro; Cl^- : chloro; Br^- : bromo; O^{2-} : oxo; S^{2-} : thio; OH^- : hydroxo; CN^- : cyano; SCN^- :

thiocyanato (rhodano); SO_4^{2-} : sulfato; NO_2^- : nitro bzw. nitrito (s. Bindungs-isomerie); $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: thiosulfato; I^- : iodo; N_3^- : nitrido.

Kohlenwasserstoffreste werden als Radikale ohne besondere Endung bezeichnet. Liganden, die sich von org. Verbindungen durch Abspaltung eines Protons ableiten, erhalten die Endung -ato (phenolato-).

- e) Abkürzungen für längere Ligandennamen, insbesondere bei organischen Liganden sind erlaubt.

Beispiele:

Anionische Gruppen (es sind die Säuren angegeben):

Hacac	Acetylaceton, 2,4-pentandion
Hbg	Biguanid $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$
H_2dmg	Dimethylglyoxim, Diacetyldioxim, 2,3-Butandion-dioxim
H_4edta	Ethylendiamintetraessigsäure
H_2ox	Oxalsäure

Neutrale Gruppen:

dien	Diethylentriamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
en	Ethylendiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
py	Pyridin
ur	Harnstoff

- f) In der Benennung des Komplexes folgt der Name des Zentralteilchens den Namen der Liganden. Ausnahmen bilden die Carbonyle: *Beispiel:* $\text{Ni}(\text{CO})_4$ = Nickeltetracarbonyl. **Enthält ein Komplex gleichzeitig anionische, neutrale und kationische Liganden, werden die anionischen Liganden zuerst genannt, dann die neutralen und anschließend die kationischen.**
- g) **Komplexanionen** erhalten die Endung -at an den Namen bzw. den Wortstamm des lateinischen Namens des Zentralteilchens angehängt.
- h) Die Oxidationszahl des Zentralteilchens folgt häufig als römische Zahl in Klammern seinem Namen.
- i) Bei Liganden komplizierter Struktur wird ihre Anzahl anstatt durch di-, tri-, tetra- usw. durch bis-(2), tris-(3), tetrakis-(4) gekennzeichnet.
- j) Ein Brückenligand wird durch das Präfix μ gekennzeichnet.

- k) Sind Liganden über π -Systeme an das Zentralteilchen gebunden, kann zur Kennzeichnung dieser Bindung vor den Liganden der Buchstabe η gestellt werden.
- l) **Geladene Komplexe werden in eckige Klammern geschrieben.** Die Angabe der Ladung erfolgt rechts oben an der Schluss-Klammer. Komplexladung = Ladung des Zentralteilchens + Ligandenladungen.
- m) In manchen Komplex-Anionen wird der Name des *Zentralatoms* von seinem latinisierten Namen abgeleitet. *Beispiele:* Au-Komplex: aurat; Ag-Komplex: argentat; Fe-Komplex: ferrat; Co-Komplex: cobaltat; Ni-Komplex: niccolat; Cu-Komplex: cuprat; Pt-Komplex: platinat; Hg-Komplex: mercurat; Zn-Komplex: zincat.
- n) Die Zahl der Kationen bzw. Anionen welche zum Ladungsausgleich von Komplexionen dienen, bleibt unberücksichtigt.

6.15.1 Beispiele zur Nomenklatur

$K_4[Fe(CN)_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(II)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Hexaquachrom(III)-chlorid; (Hexaaqua...)
$[Co(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Dichlorotetraquacobalt(III)-chlorid
$[Ag(NH_3)_2]^+$	Diamminsilber(I)-Kation
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	Bis(thiosulfato)argentat(I)
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Hexamminchrom(III)-chlorid; (Hexaammin...)
$[Cr(NH_2-(CH_2)_2-NH_2)_3]Br_3$	
$= [Cr(en)_3]Br_3$	Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-bromid
$[HgI_3]^-$	Triiodomercurat(II)-Anion
$\left[(NH_3)_2Pt \begin{array}{c} \diagup Cl \diagdown \\ \diagdown Cl \diagup \end{array} Pt(NH_3)_2 \right]^{2+}$	Di- μ -chlorobis(diammin)platin(II)-Kation
$Cr(C_6H_6)_2$	Bis(η -benzol)chrom

7 Zustandsformen der Materie (Aggregatzustände)

Die Materie kommt in **drei Zustandsformen** (klassische Aggregatzustände) vor: **gasförmig**, **flüssig** und **fest**. Die strukturelle Ordnung nimmt in dieser Reihenfolge zu. Gasteilchen bewegen sich frei im Raum, Gitteratome schwingen nur noch um ihre Ruhelage. Weitere nicht klassische Aggregatzustände werden in Kapitel 7.4 besprochen. Die Namen der Übergänge der Aggregatzustände findet man in Tabelle 18.

7.1 Fester Zustand

Feste Stoffe sind entweder **amorph** oder **kristallin**. Bisweilen befinden sie sich auch in einem Übergangszustand.

Der amorphe Zustand ist energiereicher als der kristalline. Amorphe Stoffe sind **isotrop**, d.h. ihre physikalischen Eigenschaften sind unabhängig von der Raumrichtung. *Beispiel:* Glas.

Tabelle 18. Änderung des Aggregatzustands

von↓ nach→	Feststoff	Flüssigkeit	Gas
Feststoff	–	Schmelzen am Schmelzpunkt (Schmelzwärme)	Sublimation/Sublimieren am Sublimationspunkt (Sublimationswärme)
Flüssigkeit	Erstarren/Gefrieren am Gefrierpunkt (Erstarrungswärme)	–	Verdunsten (ohne Sieden) Verdampfung/Sieden am Siedepunkt (Verdampfungswärme)
Gas	Resublimation/Resublimierung/Solidifikation am Resublimationspunkt (Resublimationswärme)	Kondensation am Kondensationspunkt (Kondensationswärme)	–

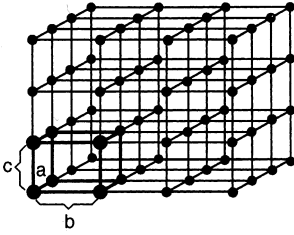


Abb. 93. Ausschnitt aus einem Raumgitter, das aus Elementarzellen aufgebaut ist

7.1.1 Kristalline Stoffe

In kristallinen Stoffen sind die Bestandteile (Atome, Ionen oder Moleküle) in Form eines regelmäßigen räumlichen Gitters (Raumgitter) so angeordnet, dass sie in drei — nicht in einer Ebene gelegenen — Richtungen mit einem für jede Richtung charakteristischen, sich immer wiederholenden Abstand aufeinander folgen.

Ein Kristall ist eine periodische Anordnung von Gitterbausteinen.

Zerlegt man ein Raumgitter, erhält man als kleinste sinnvolle Einheit die sog. **Elementarzelle** (Elementarkörper). Abb. 93 zeigt eine kubische Elementarzelle. Durch Aneinanderfügen von Elementarzellen in allen drei Raumrichtungen ($\equiv$ Parallelverschiebung = Translation) kann man das Raumgitter aufbauen.

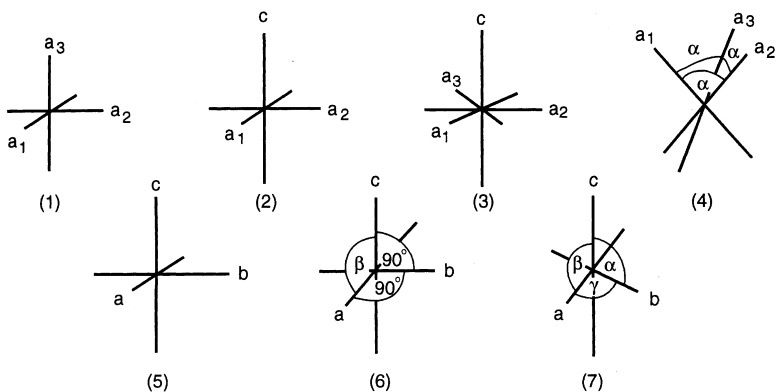
7.1.2 Kristallsysteme

Um die gegenseitige Lage der Gitterpunkte in der Elementarzelle beschreiben zu können, passt man der Elementarzelle ein Koordinatensystem an, dessen drei Achsen (a, b, c) durch einen Gitterpunkt gehen und in den Richtungen der Kanten der Elementarzelle verlaufen. Als Kanten wählt man zweckmäßigerweise solche Gittergeraden, auf denen die Abstände identischer Punkte möglichst klein sind, die gegebenenfalls senkrecht aufeinander stehen und/oder in denen die Translationsbeträge aus Symmetriegründen einander gleich sind.

Zur Beschreibung der verschiedenen Elementarzellen benötigt man insgesamt sieben Achsenkreuze mit verschiedenen Achsenlängen und verschiedenen Winkeln zwischen je zwei Achsen. Kristallgitter, die sich auf ein solches Achsenkreuz beziehen lassen, fasst man zu einem **Kristallsystem** zusammen. Demzufolge kennt man **sieben** Kristallsysteme (Abb. 94) Als Maßstab auf einer Achse wählt man eine Identitätsperiode, d.i. der Abstand zwischen zwei identischen Punkten. Die Richtungen des Achsenkreuzes werden als **kristallographische Achsen** bezeichnet.

7.1.3 Raumgruppen; Bravais-Gitter

Das Raumgitter in Abb. 93 erhielten wir durch Translation der Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen; es entstand also durch symmetrische Wiederholung. Prüft man allgemein kristallisierte Stoffe auf Symmetrieelemente, findet man *Drehachsen*, *Symmetriezentrum* und *Spiegelebene* als einfache Symmetrieelemente sowie die *Drehspiegelachse* als zusammengesetztes Symmetrieelement. Zusammen mit Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen lassen sich insgesamt **230** symmetrisch unterschiedliche Anordnungen von Gitterpunkten konstruieren. Eine solche Anordnungsmöglichkeit heißt **Raumgruppe**. Alle Raumgruppen lassen sich aus jeweils einem von **14** Gittertypen (**Bravais-Gitter**, gefunden vom franz. Physiker *Auguste Bravais* (1849), Abb. 95) aufbauen.



System	Achsenlänge	Achsenwinkel
(1) kubisch	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(2) tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(3) hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\angle a_1/a_2 = a_2/a_3 = a_3/a_1 = 120^\circ$ $\angle a_n/c = 90^\circ$
(4) rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
(5) ortho(rhombisch)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(6) monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
(7) triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	$\alpha = \angle b/c$	$\beta = \angle a/c$
		$\gamma = \angle a/b$

Abb. 94. Achsenkreuze und Kristallsysteme

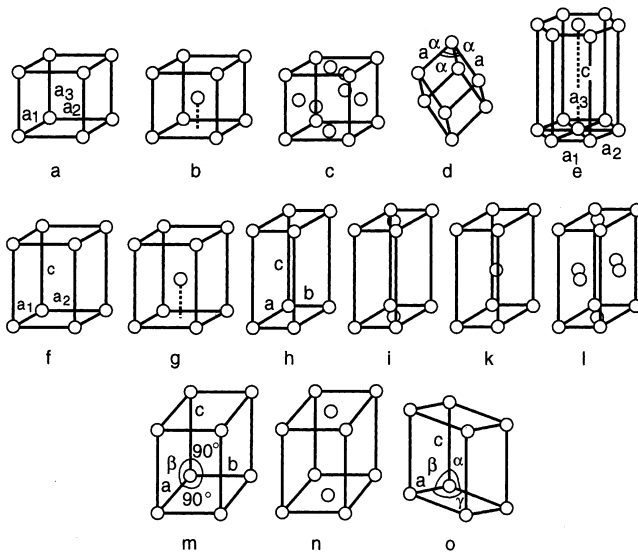
7.1.4 Kristallklassen

Da an einem Großkristall nicht alle möglichen Symmetrieelemente in Erscheinung treten, gibt es nur **32** Kristalltypen mit verschiedener Symmetrie. Diese nennt man **Kristallklassen**. Von den meisten von ihnen sind natürliche oder synthetische Belegbeispiele bekannt.

7.1.5 Eigenschaften von kristallinen Stoffen

Das Gitter bestimmt die äußere Gestalt und die physikalischen Eigenschaften des kristallinen Stoffes. Durch den Gitteraufbau sind einige physikalische Eigenschaften wie Lichtbrechung richtungsabhängig, d.h. kristalline Stoffe sind **anisotrop**.

Sie sind im Allgemeinen auch schwer deformierbar und spröde. Lassen sich Kristalle ohne Zersetzung genügend hoch erhitzen, bricht das **Kristallgitter** zusammen, d.h. die Substanz schmilzt (z.B. Schmelzen von Eis). Das gleiche geschieht



a = kubisch, einfach
b = kubisch, innenzentriert
c = kubisch, flächenzentriert
d = rhomboedrisch
e = hexagonal
f = tetragonal, einfach
g = tetragonal, innenzentriert

h = rhombisch, einfach
i = rhombisch, basisflächenzentriert
k = rhombisch, innenzentriert
l = rhombisch, allseitig flächenzentriert
m = monoklin, einfach
n = monoklin, flächenzentriert
o = triklin

Abb. 95. Die 14 Bravais-Gitter. (Nach Hiller)

beim Lösen eines Kristalls in einem Lösemittel. Beim Eindampfen, Eindunsten oder Abkühlen von Lösungen bzw. Schmelzen kristallisierbarer Substanzen kristallisieren diese meist wieder aus. Hierbei wird das Kristallgitter wieder aufgebaut. Über die Löslichkeit eines Stoffes s. S. 175.

Kristallwasser: Viele Salze wie z.B. CaSO_4 , CuSO_4 , NaSO_4 oder NaCO_3 binden beim Auskristallisieren aus wässriger Lösung Wasser mit festen Mengenverhältnissen. Beim Erhitzen (Zerfall des Kristalls) wird das Wasser wieder abgegeben. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, usw.

7.1.6 Schmelz- und Erstarrungspunkt; Schmelzenthalpie

Geht ein fester Stoff beim Erhitzen ohne Zersetzung in den flüssigen Zustand über, schmilzt er. Erhitzt man z.B. einen kristallinen Stoff, bewegen sich mit zunehmender Energie die Gitterbausteine mit wachsendem Abstand um ihre Gleichgewichtslage, bis schließlich das Gitter zusammenbricht.

Die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung fest $\rightarrow$ flüssig erfolgt, und bei der sich flüssige und feste Phasen im Gleichgewicht befinden, heißt **Schmelzpunkt** (Schmp.) oder **Festpunkt** (Fp.). Der Schmelzpunkt ist eine spezifische Stoffkonstante und kann deshalb als Reinheitskriterium benutzt werden. Er ist druckabhängig und steigt normalerweise mit zunehmendem Druck an (wichtige Ausnahme: Wasser).

Die Energie, die man zum Schmelzen eines Feststoffes braucht, heißt **Schmelzwärme** bzw. **Schmelzenthalpie** (für $p = \text{konst.}$). Auch sie ist eine spezifische Stoffkonstante und beträgt z.B. beim Eis $332,44 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so verlieren ihre Teilchen kinetische Energie. Wird ihre Geschwindigkeit so klein, dass sie durch Anziehungskräfte in einem Kristallgitter fixiert werden können, beginnt die Flüssigkeit zu erstarren. **Der normale Erstarrungspunkt** (auch Gefrierpunkt) **einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der sich flüssige und feste Phase bei einem Gesamtdruck von 1 bar im Gleichgewicht befinden.**

Die Temperatur eines Zweiphasensystems (flüssig/fest) bleibt so lange konstant, bis die gesamte Menge fest oder flüssig geworden ist.

Die Energie, die während des Erstarrungsvorganges frei wird, ist die **Erstarrungswärme** bzw. **Erstarrungsenthalpie**. Ihr Absolutbetrag entspricht der Schmelzenthalpie.

Die Höhe von Schmelz- und Erstarrungspunkt hängt von den Bindungskräften zwischen den einzelnen Gitterbausteinen ab.

Weitere Beispiele für Eigenschaften kristalliner Stoffe werden bei den einzelnen Gittertypen besprochen.

7.1.7 Gittertypen

Unterteilt man die Raumgitter nach der Art ihrer Bausteine, erhält man folgende Gittertypen:

a) **Atomgitter:**

1) Bausteine: **Atome**; Bindungsart: kovalent, s. S. 80. Eigenschaften: hart, hoher Schmelzpunkt; *Beispiel*: Diamant.

2) Bausteine: **Edelgasatome**; Bindungsart: *van der Waalssche* Bindung, s. S. 118; Eigenschaften: tiefer Schmelz- und Siedepunkt.

b) **Molekülgitter:**

1) Bausteine: **Moleküle**; Bindungsart: *van der Waalssche* Bindung, s. S. 118; Eigenschaften: tiefer Schmelz- und Siedepunkt; *Beispiele*: Benzol, Kohlendioxid.

2) Bausteine: **Moleküle**; Bindungsart: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, s. S. 116; Wasserstoffbrückenbindung, s. S. 116; *Beispiele*: H₂O, HF.

c) **Metallgitter:**

Bausteine: **Metallionen** und **Elektronen**; Bindungsart: metallische Bindung, s. S. 101; Eigenschaften: thermische und elektrische Leitfähigkeit, metallischer Glanz, duktil usw. *Beispiel*: Natrium, Calcium, Kupfer, Silber, Gold.

d) **Ionengitter:**

Bausteine: **Ionen**; Bindungsart: elektrostatisch, s. S. 75; Eigenschaften: elektrische Leitfähigkeit (Ionenleitfähigkeit) in Lösung und Schmelze; hart, hoher Schmelzpunkt. *Beispiel*: Natriumchlorid (Kochsalz).

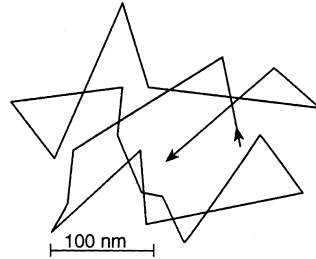
7.2 Gasförmiger Zustand

Von den chemischen Elementen sind unter Normalbedingungen nur die Nichtmetalle H₂, O₂, N₂, Cl₂, F₂ und die Edelgase gasförmig. Gewisse kovalent gebaute Moleküle (meist mit kleiner Molekülmasse) sind ebenfalls gasförmig, wie NH₃, CO und HCl. Manche Stoffe können durch Temperaturerhöhung und/oder Druckverminderung in den gasförmigen Zustand überführt werden.

Gase bestehen aus einzelnen Teilchen (Atomen, Ionen, Molekülen), die sich in relativ großem Abstand voneinander in schneller Bewegung (thermische Bewegung, *Brownsche Molekularbewegung*, nach Robert Brown, 1827) befinden.

Die einzelnen Gasteilchen bewegen sich gleichmäßig verteilt in alle Raumrichtungen. Einzelne herausgegriffene Teilchen bewegen sich unter unregelmäßigen

Abb. 96. Bahn eines Gasteilchens (schematisch). Bei Zimmertemperatur wäre das Molekül die gezeichnete Strecke in ungefähr $5 \cdot 10^{-8}$ s abgelaufen



Zusammenstößen in verschiedene Richtungen mit unterschiedlichen Weglängen (Abb. 96). Sie diffundieren in jeden Teil des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes und verteilen sich darin **statistisch**. Gase sind in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar, wobei homogene Gemische entstehen. Sie haben ein geringes spezifisches Gewicht und sind kompressibel, d.h. durch Druckerhöhung verringert sich der Abstand zwischen den einzelnen Gasteilchen. Gase lassen sich durch Druckerhöhung und/oder Abkühlen verflüssigen oder kristallisieren.

Stoßen Gasteilchen bei ihrer statistischen Bewegung auf die Wand des sie umschließenden Gefäßes, üben sie auf diese Gefäßwand Druck aus:

$$\text{Druck} = \text{Kraft/Fläche (N/m}^2\text{)}$$

Der gasförmige Zustand lässt sich durch allgemeine Gesetze beschreiben. Besonders einfache Gesetzmäßigkeiten ergeben sich, wenn man „ideale Gase“ betrachtet.

Ideales Gas: Die Teilchen eines idealen Gases bestehen aus Massenpunkten und besitzen somit keine räumliche Ausdehnung (kein Eigenvolumen). Ein solches Gas ist praktisch unendlich verdünnt, und es gibt keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen.

Reales Gas: Die Teilchen eines realen Gases besitzen ein Eigenvolumen. Es existieren Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen, und der Zustand eines idealen Gases wird nur bei großer Verdünnung näherungsweise erreicht.

7.2.1 Gasgesetze — für „ideale Gase“

Die folgenden Gasgesetze gelten streng nur für ideale Gase.

7.2.1.1 Gesetz von *Boyle* und *Mariotte*

$$p \cdot V = \text{konstant} \quad (\text{für } T = \text{konstant})$$

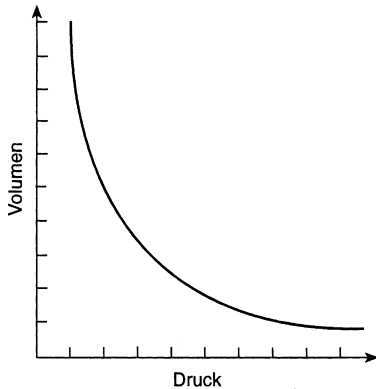


Abb. 97a. Druck-Volumen-Kurve eines idealen Gases (Gesetz von *Boyle-Mariotte*)

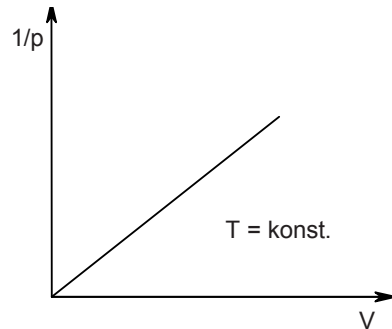


Abb. 97b. (*Isotherme*)

Bei konstanter Temperatur T ist für eine gleich bleibende Gasmenge das Produkt aus Druck p und Volumen V konstant. Das bedeutet: Steigender Druck führt zu kleinerem Volumen und umgekehrt.

Die Druck-Volumen-Kurve ist der positive Ast einer **Hyperbel** (Abb. 97).

Trägt man V gegen $1/p$ auf, erhält man für jede Temperatur eine **Gerade** die durch den Koordinatenursprung geht. Die Steigung der Geraden entspricht der Konstanten.

Dieses Gesetz wurde unabhängig von zwei Physikern entdeckt, dem Iren *Robert Boyle* (1662) und dem Franzosen *Edme Mariotte* (1676)

7.2.1.2 Gesetz von *Gay-Lussac*

Dieses Gesetz beschreibt: a) bei konstantem Druck die Volumenänderung einer bestimmten Gasmenge in Abhängigkeit von der Temperatur oder b) bei konstantem Volumen die Druckänderung des Gases in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\text{a) } V_t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (\text{für } p = \text{konstant})$$

$$\text{b) } p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (\text{für } V = \text{konstant})$$

(V_0 bzw. p_0 ist der Druck bzw. das Volumen bei 0°C , t = Temperatur in $^\circ\text{C}$)

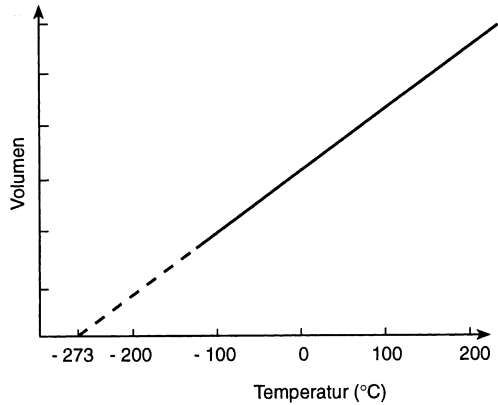


Abb. 98. Temperatur-Volumen-Kurve eines idealen Gases (Isobare, $p = \text{konstant}$)

Daraus folgt:

- Bei einer Temperaturerhöhung um 1°C dehnt sich das Gas bei konstantem Druck (= *isobar*) um $1/273,15$ seines Volumens bei 0°C V_0 aus (= *lineare* Abhängigkeit).
- Bei einer Temperaturerhöhung um 1°C steigt der Druck bei konstantem Volumen (= *isochor*) um $1/273,15$ seines Druckes bei 0°C .

Die graphische Darstellung von a) ergibt eine Gerade (Abb. 98). Diese schneidet die Abszisse bei $-273,15^\circ\text{C}$. D.h.: **Alle idealen Gase haben bei $-273,15^\circ\text{C}$ das Volumen Null.** Diese Temperatur bezeichnet man als den **absoluten Nullpunkt**.

Hierauf baut sich die Temperaturskala von *Lord Kelvin* (1848). Die **absolute Temperatur T (K) = $273,15^\circ\text{C} + t$ ($^\circ\text{C}$).**

Setzt man T (K) anstelle von t ($^\circ\text{C}$) in die Formeln a) und b) ein, erhält man:

$$V_T = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{bzw.:} \quad p_T = p_0 \frac{T}{T_0}$$

Dieser Zusammenhang wurde 1787 von *Jacques Charles* und 1802 von *Joseph Louis Gay-Lussac* erkannt.

7.2.1.3 Allgemeine Gasgleichung

Durch Kombination der Gesetze 1) und 2) erhält man

$$p \cdot V = p_0 \frac{T}{T_0} V_0 \quad \text{oder} \quad p \cdot V = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

Bezieht man die vorstehende Gleichung auf **ein Mol** Gas und setzt demnach für $V_0 = 22,414 \text{ L}$ (s. hierzu S. 58), $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ und $T_0 = 273,15 \text{ K}$, ergibt sich

$$\begin{aligned} p \cdot V &= \frac{22,414 \cdot 1,013}{273,15} \cdot T; & R &= \frac{22,414 \cdot 1,013}{273,15} \\ & & &= 0,083143 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & & &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

oder

$$p \cdot V = R \cdot T \quad R = \text{allgemeine Gaskonstante}$$

Betrachtet man **n Mole** eines Gases, wobei n der Quotient aus der Masse des Gases und seiner Atom- bzw. Molekülmasse ist, erhält man (mit $V = v/n$) die allgemeine Beziehung:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (\text{allgemeine Gasgleichung})$$

Beispiele:

- 1) Welches Volumen nehmen 10 g Kohlenmonoxid (CO) unter Normalbedingungen ein, wenn man CO als ideales Gas betrachtet?

$$p = 1 \text{ bar}, \quad T = 0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}, \quad \text{Molekülmasse von CO} = 28,0.$$

$$\text{Lösung: } 10 \text{ g CO entsprechen } 10,0/28 = 0,357 \text{ mol.}$$

Einsetzen in $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ ergibt:

$$\begin{aligned} (1 \text{ bar}) \cdot v &= (0,357 \text{ mol}) \cdot (0,0821 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (273 \text{ K}) \\ \text{oder } v &= 8,00 \text{ Liter.} \end{aligned}$$

- 2) Wie viel g H_2SO_4 können höchstens aus 60 L SO_2 und 30 L O_2 erhalten werden, wenn die beiden Gase bei 45°C und 1,5 bar vorliegen?



2 mol SO_2 reagieren mit 1 mol O_2 und ergeben 2 mol H_2SO_4 , d.h. aus 1 mol SO_2 erhält man 1 mol H_2SO_4 . Die angegebenen Werte müssen mittels der Gasgesetze auf Normalbedingungen umgerechnet werden:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2}$$

$$\text{eingesetzt: } \frac{1 \cdot x}{273} = \frac{1,5 \cdot 60}{318}; \quad x = 76,2 \text{ L SO}_2$$

Da sich in 22,41 Liter 1 mol SO_2 befinden, enthalten 76,2 Liter SO_2 insgesamt $76,2/22,4 = 3,4$ mol SO_2 . Dies entspricht 3,4 mol H_2SO_4 oder $3,4 \cdot 98 = 333,7$ g H_2SO_4 , wobei 98 die Molmasse von H_2SO_4 ist.

Gasmischungen:

- a) **Gesamtvolumen v :** Werden verschiedene Gase mit den Volumina $v_1, v_2, v_3, \dots$ von gleichem Druck p und gleicher Temperatur T vermischt, ist das Gesamtvolumen v (bei gleich bleibendem p und T) gleich der Summe der Einzelvolumina:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \sum v_i \quad (v_i = \text{Partialvolumina}).$$

- b) **Gesamtdruck p :** Dieser ergibt sich aus der Addition der Partialdrücke (Einzeldrücke) der Gase im Gasgemisch:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$$

Setzen wir das in die allgemeine Gasgleichung ein, erhalten wir das 1805 von *John Dalton* formulierte Gesetz:

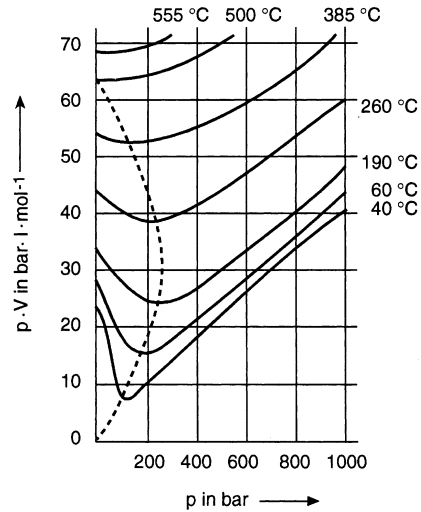
$$p = \sum p_i = \sum n_i \cdot \frac{R \cdot T}{v} \quad \text{\textit{Daltonsches Gesetz}}$$

7.2.2 Das Verhalten realer Gase

Infolge der Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Teilchen zeigen reale Gase Abweichungen vom Gesetz von *Boyle* und *Mariotte*. Bei hohen Drücken beobachtet man unterschiedliche Abhängigkeit des Produktes $p \cdot V$ vom Druck p .

Als klassisches *Beispiel* betrachten wir die Druck-Volumen-Kurven von Kohlendioxid CO_2 bei verschiedener, aber jeweils konstanter Temperatur (= Isotherme) (s. Abb. 99).

Das Produkt $p \cdot V$ nimmt zunächst mit steigendem Druck ab, weil sich die Gasteilchen einander so weit nähern, bis Abstoßungskräfte zwischen ihnen wirksam werden. Reale Gase haben nämlich ein Eigenvolumen und sind nicht unbegrenzt komprimierbar. Bei weiterer Druckerhöhung bleibt das Volumen daher annähernd konstant. Die Minima der Isothermen werden mit steigender Temperatur immer flacher. Diejenige Temperatur, bei der das Minimum erstmals verschwindet, heißt **Boyle-Temperatur** des Gases. Bei ihr folgt die Isotherme in einem relativ großen Bereich dem Gesetz von *Boyle* und *Mariotte*. Die *Boyle-Temperatur* von CO_2 ist 500°C .

Abb. 99. $p \cdot V$ - p -Diagramm von CO_2

Das Verhalten vieler realer Gase und — qualitativ — vieler Flüssigkeiten bei nicht zu hohen Drücken lässt sich z.B. durch eine von *Johannes D. van der Waals* (1873) angegebene Näherungsgleichung beschreiben:

7.2.3 Zustandsgleichung realer Gase

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{oder}$$

$$(p + n^2 \cdot a/v^2) \cdot (v - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a und b sind für jedes Gas spezifische Konstanten, die experimentell ermittelt werden müssen.

Dimension von a : $p \cdot v^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

Dimension von b : $v \cdot \text{mol}^{-1}$

a/v^2 = Binnendruck (Kohäsionsdruck); er berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.

b = Covolumen; diese Volumenkorrektur berücksichtigt das Eigenvolumen der Teilchen. Bei kugelförmigen Teilchen ist b das vierfache Eigenvolumen.

Beachte: Die Zustandsgleichung gilt nur für homogene Systeme.

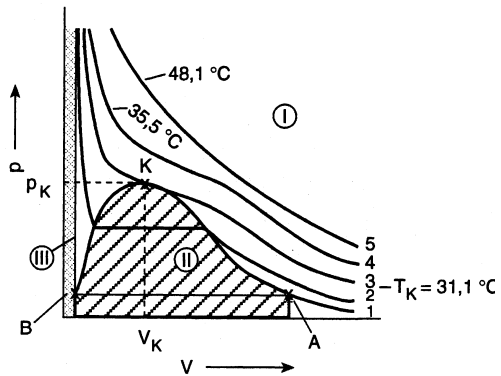


Abb. 100. p,V-Isotherme des Kohlendioxids

7.2.4 Kritische Daten eines Gases

Abb. 100 zeigt das Druck-Volumen-Diagramm von Kohlendioxid.

Auswertung des Diagramms:

Die Isothermen zeigen einen recht unterschiedlichen Verlauf. *Isotherme (5)* zeigt einen Verlauf wie bei einem idealen Gas. *Isotherme (3)* besitzt in Punkt K einen Wendepunkt.

Punkt **K** heißt **kritischer Punkt**. Bestimmt wird dieser Punkt durch den kritischen Druck p_K , das kritische Volumen V_K und die kritische Temperatur T_K (Tabelle 19). Im kritischen Punkt verschwindet die Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit. Gas und Flüssigkeit lassen sich nicht mehr unterscheiden.

Anmerkung: Aus der experimentellen Bestimmung der kritischen Daten eines Gases durch Isothermenmessungen lassen sich die Konstanten a und b der *van der Waalsschen* Zustandsgleichung ermitteln.

Beachte: Oberhalb des kritischen Punktes K kann keine Flüssigkeit existieren. Daraus folgt: **Oberhalb des kritischen Punktes lassen sich keine Gase mehr verflüssigen.**

$$V_K = 3b; \quad T_K = 8a/27b \cdot R; \quad p_K = a/27b^2$$

$$\text{oder} \quad a = 27R^2 \cdot T_K^2 / 64p_K \quad \text{und} \quad b = R \cdot T_K / 8p_K$$

Isotherme (1) zeigt, dass bei Punkt A der Druck konstant bleibt und das Volumen abnimmt, bis Punkt B erreicht ist. D. h. bei Punkt A beginnt die Verflüssigung des Gases; bei Punkt B ist alles Gas verflüssigt. Zwischen den Punkten A und B liegen Gas und Flüssigkeit nebeneinander vor.

Tabelle 19. Kritische Daten von Gasen

Substanz	p_K [bar]	T_K [°C]
H ₂	13,0	-240
O ₂	50,3	-119
N ₂	33,9	-147
CO ₂	73,7	+31

7.2.5 Diffusion von Gasen

Diffusion eines Gases nennt man seine Bewegung infolge Wärmebewegung (*Brownsche Molekularbewegung*) aus einem Bereich höherer Konzentration in einen Bereich niedrigerer Konzentration. **Effusion** heißt die Diffusion in den leeren Raum.

Wir bringen in den Behälter A der Versuchsanordnung (Abb. 101) Stickstoff und in den Behälter B Sauerstoff und öffnen den Hahn zwischen A und B. Nach einer bestimmten Zeit befindet sich in den Behältern A und B gleichviel Sauerstoffgas und Stickstoffgas. Das bedeutet: Beide Gase haben sich durchmischt, d.h. sie sind in das jeweils andere Gefäß diffundiert.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ($v_{\text{Diff.}}$) ist abhängig von der Atom- bzw. Molekülmasse des Gases und der Temperatur:

$$v_{\text{Diff.}} \approx \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

T = absolute Temperatur; M = Atom- bzw. Molekülmasse

Die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase verhalten sich demnach umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Massen (Gesetz von Graham, 1831 formuliert vom britischen Chemiker und Physiker Thomas Graham):

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$$

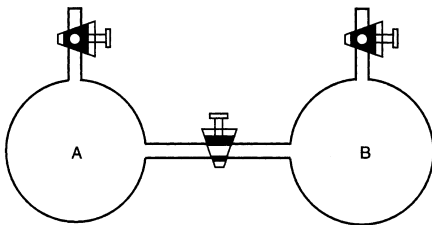


Abb. 101. Versuchsanordnung zur Demonstration der Diffusion

Anwendung findet diese Gesetzmäßigkeit bei der Substanztrennung durch Gasdiffusion.

Beispiel: Trennung von $^{235}_{92}\text{U}/^{238}_{92}\text{U}$ über die Fluoride $^{235}_{92}\text{UF}_6$ und $^{238}_{92}\text{UF}_6$.

7.3 Flüssiger Zustand

Der flüssige Zustand bildet den Übergang zwischen dem gasförmigen und dem festen Zustand. Eine Flüssigkeit besteht aus Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle), die noch relativ frei beweglich sind. Anziehungskräfte, welche stärker sind als in Gasen, führen bereits zu einem gewissen Ordnungszustand (Nahordnung). Die Teilchen rücken so dicht zusammen, wie es ihr Eigenvolumen gestattet. Die Anziehungskräfte in Flüssigkeiten nennt man **Kohäsionskräfte**. Ihre Wirkung heißt Kohäsion.

Eine Auswirkung der Kohäsion ist z.B. die Zerreißfestigkeit eines Flüssigkeitsfilms. Flüssigkeiten sind viskos, d.h. sie setzen dem Fließen Widerstand entgegen. Im Gegensatz zu Gasen sind sie volumenstabil, kaum kompressibel und besitzen meist eine Phasengrenzfläche (Oberfläche, Abb. 102). Da Teilchen, die sich in der Oberflächenschicht befinden, einseitig nach innen gezogen werden, wird eine möglichst kleine Oberfläche angestrebt. Ein Maß für die Kräfte, die eine Oberflächenverkleinerung bewirken, ist die **Oberflächenspannung σ** . Sie ist definiert als Quotient aus Zuwachs an Energie und Zuwachs an Oberfläche:

$$\sigma = \frac{\text{Zuwachs an Energie}}{\text{Zuwachs an Oberfläche}} \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$$

Zur Messung der Oberflächenspannung s. Lehrbücher der Physik.

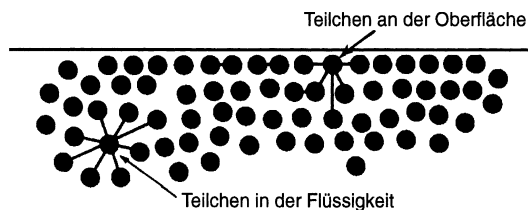


Abb. 102. Unterschiedliche Kräfte, die auf ein Teilchen an der Oberfläche und innerhalb einer flüssigen Phase wirken.

7.3.1 Dampfdruck einer Flüssigkeit

Die Teilchen einer Flüssigkeit besitzen bei einer gegebenen Temperatur unterschiedliche Geschwindigkeiten, d.h. verschiedene kinetische Energie. Durch Zusammenstöße mit anderen Teilchen ändert sich ihre kinetische Energie ständig. Die meisten besitzen jedoch eine **mittlere kinetische Energie**. Die Energieverteilung ist temperaturabhängig. S. hierzu S. 171.

Teilchen in der Nähe der Oberfläche können die Flüssigkeit verlassen, wenn ihre kinetische Energie ausreicht, die Anziehungskräfte zu überwinden. Sie wechseln in den Gasraum (Gasphase) über der Flüssigkeit über. Bei diesem Prozess wird der Flüssigkeit Energie in Form von Wärme entzogen (Verdunstungskälte). Den Vorgang nennt man **Verdampfen**. Den Druck, den die verdampften Teilchen z.B. gegen eine Gefäßwand, den Atmosphärendruck usw. ausüben, nennt man **Dampfdruck**. Diejenige Energie, die nötig ist, um **ein Mol** einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur zu verdampfen, heißt **molare Verdampfungswärme** bzw. **Verdampfungsenthalpie** (für $p = \text{konst.}$). Kondensiert (verdichtet) sich umgekehrt Dampf zur flüssigen Phase, wird eine zahlenmäßig gleiche Wärmemenge wieder frei. Sie heißt dann **Kondensationsenthalpie** (für $p = \text{konst.}$).

Je höher die Konzentration der Teilchen in der Gasphase wird, umso häufiger stoßen sie miteinander zusammen, kommen mit der Oberfläche der flüssigen Phase in Berührung und werden von ihr eingefangen.

Im Gleichgewichtszustand verlassen pro Zeiteinheit so viele Teilchen die Flüssigkeit, wie wieder kondensieren. Die Konzentration der Teilchen in der Gasphase (Dampfraum) ist konstant. Der Gasdruck, den die verdampfende Flüssigkeit dann besitzt, heißt **Sättigungsdampfdruck**.

Jede Flüssigkeit hat bei einer bestimmten Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck. Er nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Änderung des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die Dampfdruckkurven (Abb. 103).

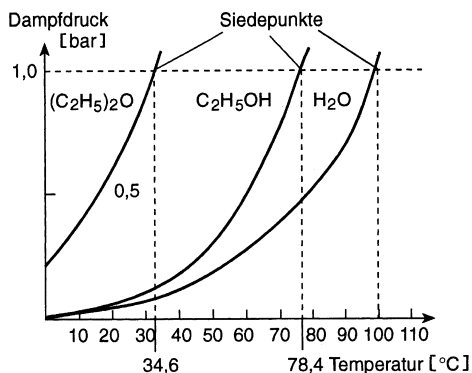


Abb. 103. Dampfdrücke von Wasser, Ethanol und Ether als Funktion der Temperatur

7.3.2 Siedepunkt

Ist der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem Außendruck, so siedet die Flüssigkeit. Die zugehörige Temperatur heißt **Siedepunkt (Sdp.)** oder **Kochpunkt (Kp.)** der Flüssigkeit. **Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der der Dampfdruck gleich 1,013 bar ist** (Atmosphärendruck, Abb. 103). Die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit bleibt — die nötige Energiezufuhr vorausgesetzt — konstant, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist.

Definitionsgemäß ist der normale Siedepunkt von Wasser 100 °C. Der Siedepunkt ist eine **spezifische Stoffkonstante** und kann als Reinheitskriterium benutzt werden.

Wird der Außendruck z.B. durch Evakuieren eines Gefäßes geringer, sinkt auch der Siedepunkt. Der Druck wird dann in mbar angegeben.

7.3.3 Gefrierpunkt

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so verlieren die Teilchen kinetische Energie. Wird ihre Geschwindigkeit so klein, dass sie durch Anziehungskräfte in einem Kristallgitter fixiert werden können, beginnt die Flüssigkeit zu gefrieren.

Der normale Gefrierpunkt (auch Schmelzpunkt (Schmp.) oder Festpunkt (Fp.) genannt) einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der sich flüssige und feste Phase bei einem Gesamtdruck von 1,013 bar im Gleichgewicht befinden.

Die Temperatur eines Zweiphasensystems (flüssig/fest) bleibt so lange konstant, bis die gesamte Menge fest oder flüssig ist.

7.3.4 Durchschnittsgeschwindigkeit von Atomen und Molekülen

Atome und Moleküle von Gasen und Flüssigkeiten bewegen sich trotz gleicher Temperatur und gleicher Masse unterschiedlich schnell (Wärmebewegung,

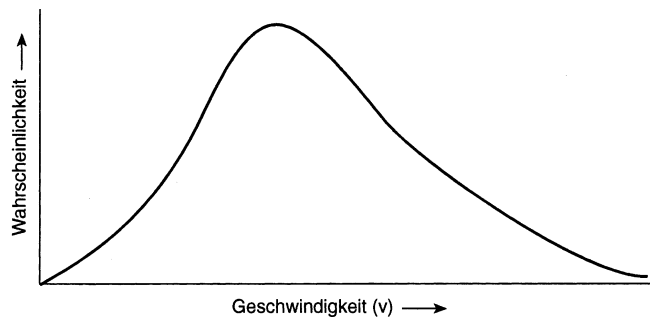


Abb. 104.
Geschwindigkeits-
verteilung von Teil-
chen bei der Tempe-
ratur T

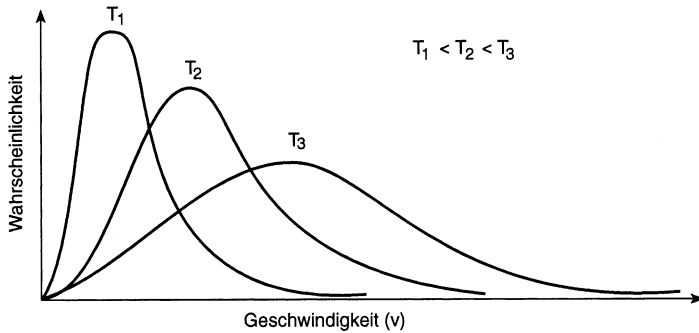


Abb. 105. Geschwindigkeitsverteilung von Atomen oder Molekülen bei verschiedenen Temperaturen. Die Fläche unterhalb der Verteilungskurve gibt die Wahrscheinlichkeit an, Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen $v = 0$ und $v = \infty$ zu finden.

Brownsche Molekularbewegung. Die Teilchen (Atome, Moleküle) sind auf alle Raumrichtungen statistisch gleichmäßig verteilt. Die Geschwindigkeitsverteilung vieler Teilchen zeigt Geschwindigkeiten zwischen Null und Unendlich (Abb. 104). Die mathematische Formulierung dieses Sachverhalts wurde 1860 von *James Clerk Maxwell* angegeben.

Betrachtet man sehr viele Teilchen, so haben die meisten von ihnen eine mittlere Geschwindigkeit = Durchschnittsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Teilchen hängt von der Temperatur ab (nicht vom Druck!). Erhöht man die Temperatur, erhalten mehr Teilchen eine höhere Geschwindigkeit. Die gesamte Geschwindigkeitsverteilungskurve verschiebt sich nach höheren Geschwindigkeiten, Abb. 105.

Beachte: Leichte Teilchen haben eine höhere Durchschnittsgeschwindigkeit als schwere Teilchen.

Beispiel: Die Durchschnittsgeschwindigkeit für Wasserstoffgas (H_2 -Teilchen) ist mit $1760 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20°C viermal so groß wie diejenige von Sauerstoffgas (O_2 -Teilchen).

7.4 Nicht klassische Aggregatzustände

Neben den drei klassischen Aggregatzuständen gibt es weitere, die zum Teil nur unter extremen Bedingungen auftreten (von niedriger nach hoher Temperatur sortiert):

- Das **Bose-Einstein-Kondensat**: Hierbei handelt es sich um eine Menge extrem kalter Atome, die den gleichen quantenmechanischen Zustand einnehmen.

men und sich deshalb nicht mehr voneinander unterscheiden. Es ist im Prinzip ein Atomhaufen, der sich wie ein riesiges Atom verhält. Theoretisch wurde dieser Zustand schon 1924 von *Satyendranath Bose* und *Albert Einstein* vorhergesagt.

- **Fermionen-Kondensation:** Ein superkalter Zustand von Fermionen, welche sich von den Bosonen (ganzzahliger Spin) durch ihren halbzahligen Spin unterscheiden.
- **Das Suprafluid:** Es gibt keinerlei innere Reibung mehr, das heißt interne Strömungen fließen permanent weiter.
- **Der mesomorphe Zustand:** Er nimmt eine Zwischenposition zwischen den Aggregatzuständen fest und flüssig ein. Man kennt verschiedene Ausprägungen beispielsweise bei Flüssigkristallen (*Friedrich Reinitzer* 1888, *Otto Lehmann* 1889) oder plastischen Kristallen.
- **Der überkritische Zustand** tritt bei Überschreiten des kritischen Punktes auf und ist ein Mischzustand zwischen flüssig und gasförmig.
- **Das Atomgas:** In ihm bestehen keine Moleküle mehr, da die permanenten Stöße die Bindungen brechen. Allerdings sind die Elektronen noch fest gebunden.
- **Der Plasmazustand:** Er tritt beispielsweise im Lichtbogen, in Sternen und in Kernfusionsreaktoren auf. Bei sehr hohen Temperaturen werden die Atome in Atomkern und -hülle zerlegt, freie Elektronen entstehen.

7.4.1 Plasma

Einen gasförmigen Zustand, in dem freie Elektronen und ionisierte Atome vorkommen, bezeichnet man als Plasma.

Dieser Zustand kann bei hohen Temperaturen (thermischer Zerfall) erreicht werden, aber zum Beispiel auch durch starke elektrische Felder (Blitz, Gasentladungslampe). Bei hohen Temperaturen (≈ 5000 K) zerfallen Gase nahezu komplett in ein Plasma, aber auch bei niederen Temperaturen kommen freie Elektronen und ionisierte Atome (auch in Festkörpern oder Flüssigkeiten) nachweislich vor. Es gibt daher keinen Phasenübergang zum Plasma. Daher ist auch umstritten, ob ein Plasma überhaupt zu den Aggregatzuständen gerechnet werden kann. Das Plasma wird nicht durch einen Phasenübergang aus dem Gas erzeugt wie etwa Wasser aus Eis, sondern durch Reaktion, nämlich durch den Zerfall eines neutralen Atoms in ein Ion und ein Elektron. Es kann sich dann ein Gleichgewicht zwischen neutralen Atomen und Ionen einstellen, das durch die sogenannte **Saha-Gleichung** (indischer Astrophysiker *Meghnad Saha*, 1920) beschrieben wird.

Bei noch höheren Temperaturen können die Atomkerne gänzlich freigelegt werden, was bei der Kernfusion wichtig ist.

Grundsätzlich verhält sich ein Plasma aber wie ein Gas, nur mit Elektronen und Kationen oder Atomkernen als kleinsten Teilchen. Dadurch ist das Plasma ein guter elektrischer Leiter.

8 Mehrstoffsysteme

Lösungen

8.1 Definition des Begriffs Phase

Unter einer **Phase** versteht man einen Substanzbereich, in dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften homogen sind. Der Substanzbereich wird durch Grenzflächen, die Phasengrenzen, von anderen Bereichen abgetrennt. Zwischen zwei Phasen ändern sich verschiedene Eigenschaften sprunghaft.

Beispiele für Phasen: Wasser, Wasserdampf, Eis; Flüssigkeiten, die nicht miteinander mischbar sind, bilden ebenfalls Phasen, z.B. Wasser/Ether.

Beachte: Gase und Gasmischungen bilden nur eine Phase.

Zwei- und Mehrphasensysteme werden nach dem Aggregatzustand der homogenen Bestandteile unterschieden. *Beispiele:* Suspensionen, Emulsionen, Aerosole, fest-feste Gemische wie Granit etc.

8.1.1 Zustandsdiagramme

Eine graphische Darstellung, die alle Phasen und ihre Übergänge gleichzeitig wiedergibt, heißt **Phasendiagramm** oder **Zustandsdiagramm**.

Als Beispiel betrachten wir das Phasendiagramm des Wassers, Abb. 106.

Auswertung des Diagramms: Die drei Kurven A, B, C teilen den Druck- und Temperaturbereich in drei Gebiete. Innerhalb dieser Gebiete ist jeweils nur eine Phase beständig. Die Kurven sind eine Folge von Messpunkten, in denen jeweils zwei Phasen nebeneinander existieren. Die Koordinaten der Punkte sind der Druck und die Temperatur. In Punkt T existieren alle drei Phasen nebeneinander, sind also miteinander im Gleichgewicht. Dieser Punkt heißt daher **Tripelpunkt**.

Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei einem Druck von 6,1 mbar und einer Temperatur von 0,0099 °C.

Weitere Zustandsdiagramme finden sich auf den S. 108, 109, 111 und 195 ff.

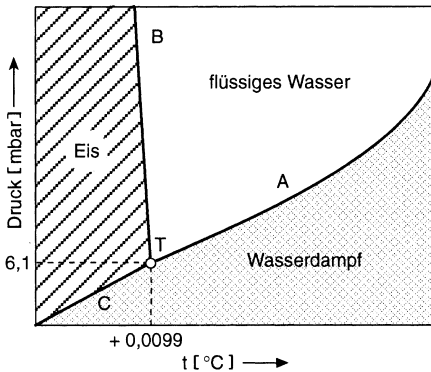


Abb. 106. Zustandsdiagramm des Wassers (schematisch). A = Dampfdruckkurve (von Wasser); B = Schmelzkurve (von Eis); C = Sublimationskurve (Dampfdruckkurve von Eis); T = Tripelpunkt

8.1.2 Gibbssche Phasenregel

Die **Gibbssche Phasenregel** (Phasengesetz, nach *Josiah W. Gibbs*, 1878) macht Aussagen allgemeiner Natur über solche heterogene Systeme, die sich im Gleichgewichtszustand (= energieärmster Zustand) befinden:

Addiert man zu der Zahl der **Komponenten (Ko)** die Zahl 2, erhält man die Summe aus der Zahl der **Phasen (Ph)** und der **Freiheitsgrade (F)**:

$$\mathbf{Ko + 2 = Ph + F} \quad \text{oder} \quad \mathbf{F = Ko - Ph + 2}$$

Erläuterung: Die Zahl der Komponenten (Ko) ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile (Stoffe), die zum Aufbau des Systems bzw. seiner Gleichgewichtszustände erforderlich sind und im Gleichgewichtszustand die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase festlegen.

Die Zahl der Phasen (Ph) ist die Zahl der physikalisch trennbaren Bestandteile des Systems.

Die Zahl der Freiheitsgrade (Freiheiten, F) ist die Zahl der beliebig variierbaren Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Konzentration), über die man verfügen kann, um den Gleichgewichtszustand herzustellen.

8.1.2.1 Beispiele für das Gibbssche Phasengesetz

1. Heterogenes System Wasser/Wasserdampf: Zahl der Phasen (Ph) = 2; Zahl der Komponenten (Ko) = 1 (nämlich Wasser).

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 2 + F \quad \text{oder} \quad F = 1$$

Da 2 Phasen vorliegen, existiert nur ein Freiheitsgrad (F). Das System heißt **univariant**.

Ein Freiheitsgrad bedeutet, dass man nur eine Zustandsgröße, z.B. die Temperatur unabhängig von anderen Zustandsvariablen verändern kann, ohne die Zahl der Phasen zu verändern. Der Druck ist jetzt durch den Sättigungsdampfdruck eindeutig festgelegt.

2. System: Eis/Wasser/Dampf; $Ph = 3$; $Ko = 1$

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 3 + F$$

Daraus folgt $F = 0$. Es existiert kein Freiheitsgrad. Das System heißt **nonvariant**. Die 3 Phasen können nur in einem Punkt im Gleichgewicht sein, den man **Trippelpunkt** nennt.

Variiert man z.B. am Tripelpunkt die Temperatur, so ist dies gleichbedeutend mit der Einführung eines Freiheitsgrades. Als Folge davon verschwindet bei Temperaturerhöhung die feste Phase (Eis) und bei Temperaturniedrigung die flüssige Phase (Wasser).

3. System: Wasserdampf; $Ph = 1$; $Ko = 1$

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 1 + F; \quad F = 2$$

Das System heißt **divariant**, denn Druck und Temperatur können unabhängig voneinander variiert werden. (Beachte: Die Konzentration ist durch den Druck bestimmt: $p = c \cdot R \cdot T$)

8.2 Mehrstoffsysteme

Mehrstoffsysteme können homogen oder heterogen sein.

Heterogene (uneinheitliche) **Gemische** besitzen eine variable Zusammensetzung aus homogenen (einheitlichen) Stoffen. Sie können durch physikalische Methoden in die homogenen Bestandteile zerlegt werden.

Homogene Stoffe liegen dann vor, wenn man keine Uneinheitlichkeit erkennen kann. Homogene Stoffe werden auch als **Phasen** bezeichnet; heterogene Stoffe sind demnach mehrphasige Systeme (zu dem Begriff System s. S. 249).

Homogene Stoffe können Lösungen (homogene Gemische) aus Reinsubstanzen oder bereits Reinsubstanzen selbst sein (z.B. Wasser, Kohlenstoff). Der Begriff Lösung ist hier sehr weit gefasst. Es gibt flüssige Lösungen (z.B. Natriumchlorid in Wasser gelöst), feste Lösungen (z.B. Metalllegierungen), gasförmige Lösungen (z.B. Luft). Der in einer Lösung überwiegend vorhandene Bestandteil heißt **Lösungsmittel**. Die anderen Komponenten sind die **gelösten Stoffe**.

Homogene Gemische lassen sich durch physikalische Methoden in die reinen Stoffe zerlegen. *Beispiel:* Eine klare Lösung von Natriumchlorid in Wasser kann man in die Komponenten Wasser und festes Natriumchlorid trennen, wenn man das Wasser verdampft und den Wasserdampf wieder verdichtet (kondensiert).

Ein reiner Stoff (**Reinsubstanz**) ist dadurch charakterisiert, dass jeder Teil der Substanz die gleichen unveränderlichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung hat. *Beispiel:* Wasser.

Die Entscheidung darüber, ob Reinsubstanzen, reine Verbindungen oder reine Elemente vorliegen, kann man aufgrund von **Reinheitskriterien** treffen.

Reine Substanzen, Verbindungen und Elemente haben ganz bestimmte, nur für sie charakteristische Eigenschaften, z.B. Emissions- und Absorptionsspektren, Siedepunkt, Schmelzpunkt, chromatographische Daten und Brechungsindex.

8.3 Lösungen

Sehr viele Stoffe lösen sich in Flüssigkeiten ohne chemische Reaktion: Es entstehen **Lösungen**. Ist in einer Lösung der aufgelöste Stoff so weitgehend verteilt, dass von ihm nur noch Einzelteilchen (Atome, Ionen, Moleküle) in der als Lösemittel dienenden Flüssigkeit vorliegen, handelt es sich um „echte“ **Lösungen**. Die Größenordnung der Teilchen liegt zwischen 0,1 und 3 nm. Sie sind daher unsichtbar und befinden sich in lebhafter *Brownscher Bewegung* (s. S. 172). Die Teilchen des gelösten Stoffes erteilen der Lösung einen osmotischen Druck, verursachen eine Dampfdruckerniedrigung und als Folge davon eine Schmelzpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung gegenüber dem reinen Lösemittel. Daneben gibt es die **kolloidalen Lösungen**. Dort ist die Größenordnung der Teilchen 10–100 nm, s. hierzu S. 198.

8.3.1 Eigenschaften von Lösemitteln (Lösungsmitteln)

Lösemittel heißt die in einer Lösung überwiegend vorhandene Komponente. Man unterscheidet polare und unpolare Lösemittel.

Das wichtigste **polare** Lösemittel ist das **Wasser**. Es ist ein bekanntes Beispiel für ein mehratomiges Molekül mit einem Dipolmoment. Ein Molekül ist dann ein **Dipol** und besitzt ein Dipolmoment, wenn es aus Atomen verschieden großer Elektronegativität aufgebaut ist, **und** wenn die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen nicht zusammenfallen (Ladungsasymmetrie). Der Grad der Unsymmetrie der Ladungsverteilung äußert sich im (elektrischen) **Dipolmoment** μ . μ ist das Produkt aus **Ladung e** und **Abstand r** der Ladungsschwerpunkte: $\mu = e \cdot r$. Einheit: *Debye D*; $1 D = 0,33 \cdot 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$.

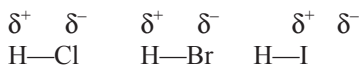
Je polarer eine Bindung ist, umso größer ist ihr Dipolmoment. Unpolare Moleküle wie H_2 , Cl_2 , N_2 besitzen kein Dipolmoment.

Beispiele für Moleküle mit einem Dipolmoment:

Ein *zwei*atomiges Dipolmolekül ist z.B. oberhalb 90 °C das Fluorwasserstoff-Molekül HF:



Andere Beispiele sind:



Enthält ein Molekül Mehrfachbindungen, ist die Abschätzung des Dipolmoments nicht mehr einfach. *Beispiel:* Kohlenmonoxid. Es besitzt ein sehr kleines Dipolmoment. Der positive Pol liegt beim O-Atom: $|\bar{\text{C}} \equiv \overset{+}{\text{O}}|$.

Besitzt ein Molekül *mehrere* polare Atombindungen, setzt sich das Gesamtdipolmoment des Moleküls — in erster Näherung — als **Vektorsumme** aus den Einzeldipolmomenten jeder Bindung zusammen.

Im **Wassermolekül** sind beide O—H-Bindungen polarisiert. Das Sauerstoffatom besitzt eine negative und die Wasserstoffatome eine positive Teilladung (**Parti-alladung**). Das Wassermolekül hat beim Sauerstoff einen negativen Pol und auf der Seite der Wasserstoffatome einen positiven Pol (Abb. 107).

Am Beispiel des H₂O-Moleküls wird auch deutlich, welche Bedeutung die räumliche Anordnung der Bindungen für die Größe des Dipolmoments besitzt. Ein linear gebautes H₂O-Molekül hätte kein Dipolmoment, weil die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen.

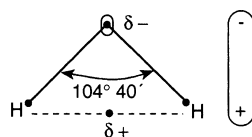
Flüssigkeiten aus Dipolmolekülen besitzen eine große **Dielektrizitätskonstante ϵ** . ϵ ist ein Maß dafür, wie sehr die Stärke eines elektrischen Feldes zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Teilchen durch die betreffende Substanz verringert wird; d.h. die **Coulombsche Anziehungskraft K** ist für zwei entgegengesetzt geladene Ionen um den ϵ -ten Teil vermindert:

$$K = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}$$

(ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums, s. S. 72). *Beachte:* ϵ ist temperaturabhängig.

Abb. 107. Wasser als Beispiel eines elektrischen Dipols

δ^+ und δ^- geben die Ladungsschwerpunkte an



Beispiele für polare Lösemittel mit den Werten für ϵ sind:

H₂O: 80,2/20 °C; n-Hexan: 1,89/20 °C; Cyclohexan: 2,0/20 °C; Benzol: 2,3/20 °C; Xylol: ca. 2,4/25 °C; Diethylether: 4,3/20 °C; Eisessig: 6,15/20 °C; Tetrahydrofuran: 7,4/20 °C; Dichlormethan: 9,1/20 °C; flüss. NH₃: 17,0/–33 °C; Ethanol: 24,3/25 °C; Methanol: 32,6/20 °C; Nitrobenzol: 34,8/20 °C; Nitromethan: 35,9/30 °C; Acetonitril: 37,5/20 °C; Ethylenglycol: 37,7/25 °C; Dimethylsulfoxid: 48,9/20 °C; Ameisensäure: 58,5/16 °C; N-Methylformamid: 182/25 °C.

Die polaren Lösemittel lösen hauptsächlich Stoffe mit **hydrophilen** (wasserfreundlichen) Gruppen wie –OH, –COOH und –OR. Unpolare Moleküle, z.B. Kohlenwasserstoff-Moleküle wie CH₃–(CH₂)₁₀–CH₃, sind in polaren Lösemitteln nahezu unlöslich und werden **hydrophob** (wasserfurchtend) genannt. Diese Substanzen lösen sich jedoch in **unpolaren** Lösemitteln. Dazu gehören u.a. Benzol (C₆H₆), Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Petrolether, und Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄).

Bisweilen nennt man Kohlenwasserstoffe auch **lipophil** (fettliebend), weil sie sich in Fetten lösen und umgekehrt.

Die Erscheinung, dass sich Verbindungen in Substanzen von ähnlicher Struktur lösen, war bereits den Alchimisten bekannt: *similia similibus solvuntur* (Ähnliches löst sich in Ähnlichem).

8.4 Echte Lösungen

8.4.1 Lösungsvorgänge

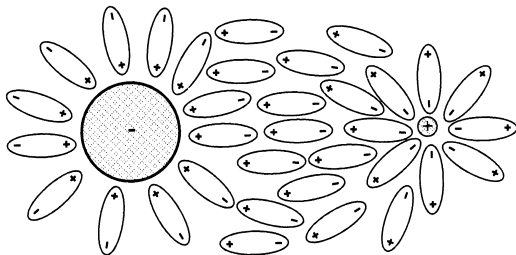
Die Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit hängt von der Änderung der **Freien Enthalpie** des betrachteten Systems ab, die mit dem Lösungsvorgang verbunden ist (s. S. 258):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Polare Substanzen sind entweder aus Ionen aufgebaut oder besitzen eine polarierte Elektronenpaarbindung.

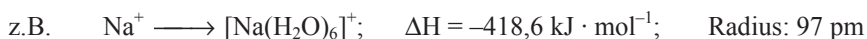
Betrachten wir als Beispiel die Lösung von einem Natriumchloridkristall in Wasser: Die Wasserdipole lagern sich mit ihren Ladungsschwerpunkten an der Kristalloberfläche an entgegengesetzt geladene Ionen an (Abb. 108). Hierbei werden die Ionen aus dem Gitterverband herausgelöst. Die Dielektrizitätskonstante ϵ des Wassers ist ca. 80, d.h. die Coulombsche Anziehungskraft ist in Wasser nur noch 1/80 der Coulomb-Kraft im Ionenkristall. Die Wassermoleküle umhüllen die heraus gelösten Ionen (Hydrathülle, allgemein Solvathülle). Man sagt, das Ion ist **hydratisiert** (allgemein: **solvatisiert**). Der Vorgang ist mit einer Energieänderung verbunden. Sie heißt im Falle des Wassers **Hydrationsenergie** bzw. **-enthalpie** und allgemein **Solvationsenergie** bzw. **-enthalpie** (manchmal auch Hydratations-

Abb. 108. Schematische Darstellung solvatisierter Ionen



und Solvatationsenthalpie). Sie entspricht dem ΔH in der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung. Über Enthalpie, *Gibbs-Helmholtz*sche Gleichung s. S. 258.

Die Solvationsenthalpie hängt von der Ladungskonzentration der Ionen ab, d.h. sie ist der Ionenladung direkt und dem Ionenradius umgekehrt proportional. Für gleich hoch geladene Ionen nimmt sie mit wachsendem Radius ab. Kleine hochgeladene Kationen und Anionen sind demnach stark solvatisiert:



Ionen sind in Wasser stets mit einer Hydrathülle umgeben (Aqua-Komplexe). Die Solvationsenthalpie ist weiter abhängig von der Polarität des Lösemittels und sie ist der Temperatur umgekehrt proportional.

Ist die Solvationsenthalpie ΔH größer als die Gitterenergie U_G (s. S. 74), so ist der Lösungsvorgang **exotherm**, d.h. es wird Wärme frei (Lösungswärme, Lösungsenthalpie) und ΔH ist negativ. *Beispiel:* MgCl_2 , AgF . Ist die Solvationsenthalpie kleiner als die Gitterenergie, wird Energie verbraucht. Da sie der Umgebung entzogen wird, kühlt sich die Lösung ab. Der Lösungsprozess ist **endotherm** (*Beispiel:* NH_4Cl in Wasser). Aus der Definitionsgleichung der Änderung der Freien Enthalpie geht hervor, dass die Freiwilligkeit des Lösungsvorganges auch von der Entropie bestimmt wird. Tabelle 20 zeigt den Zusammenhang zwischen ΔG , ΔH und $T \cdot \Delta S$ beim Lösen einiger Ionenverbindungen ($T = 25^\circ\text{C}$).

Im Allgemeinen nimmt bei einem Lösungsvorgang die Entropie zu, denn aus dem hoch geordneten Zustand im Kristall wird der weniger geordnete Zustand der Lösung. Die Entropie ist daher meist positiv. Eine große Entropiezunahme kann dazu führen, dass ein endothermer Vorgang, wie z.B. das Auflösen von NH_4Cl in Wasser, freiwillig abläuft.

In einigen Fällen kommt es auch zu einer Entropieabnahme beim Lösungsprozess, und zwar dann, wenn die Hydrathülle einen höheren Ordnungszustand darstellt als der Kristall (*Beispiel:* MgCl_2 in Wasser).

Tabelle 20. Zusammenhang zwischen ΔG , ΔH und $T \cdot \Delta S$ beim Lösen einiger Ionenverbindungen ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Lösungsvorgang: $\text{AB} + (x + y) \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^+ \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{B}^- \cdot y \text{H}_2\text{O}$

Verbindungen	$\Delta H [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$T \cdot \Delta S [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta G [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
BaSO ₄	+19,4	-30,6	+50
NaCl	+3,6	+12,8	-9,2
AgF	-20,3	-5,8	-14,5
AgCl	+65,3	+9,6	+55,7
AgBr	+84,5	+14,1	+70,4
AgI	+112,4	+20,7	+91,7
AlF ₃	-210,8	-129,3	-81,5
MgCl ₂	-155,1	-29,0	-129,8
NH ₄ Cl	+15,1	+21,8	-6,7

8.4.2 Löslichkeit

In allen Fällen stellt sich bei einem Lösungsvorgang in einer gegebenen Lösemittelmenge ein Gleichgewicht ein; d.h. jeder Stoff hat eine **spezifische maximale Löslichkeit**. Die Löslichkeit ist in Tabellenwerken meist in mol/kg Lösung und g/100 g Lösemittel (H₂O) für eine bestimmte Temperatur angegeben. *Beispiel:* AgNO₃: 4,02 mol/kg Lösung oder 215,3 g/100g H₂O bei 20 °C.

Bei Elektrolyten ist die Löslichkeit c durch die Größe des Löslichkeitsproduktes L_p gegeben (vgl. S. 285). *Beispiel:* BaSO₄.

$$c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = L_{p\text{BaSO}_4}$$

Da aus BaSO₄ beim Lösen gleichviel Ba²⁺-Ionen und SO₄²⁻-Ionen entstehen, ist $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$ oder $c(\text{Ba}^{2+})^2 = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Daraus ergibt sich eine Löslichkeit von $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BaSO₄.

Für größenordnungsmäßige Berechnungen der molaren Löslichkeit c eines Elektrolyten A_mB_n eignet sich folgende allgemeine Beziehung:

$$c_{\text{A}_m\text{B}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{L_{p\text{A}_m\text{B}_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

$$c_{\text{A}_m\text{B}_n} = \text{molare Löslichkeit der Substanz } \text{A}_m\text{B}_n \text{ in } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Beispiele:

1:1-Elektrolyt:

$$\text{AgCl: } L_{p\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$c_{\text{AgCl}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2:1-Elektrolyt:

$$\text{Mg(OH)}_2: \text{Lp}_{\text{Mg(OH)}_2} = 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

$$c_{\text{Mg(OH)}_2} = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit beschreibt die Gibbs-Helmholtz-sche Gleichung. Dort sind Temperatur und Entropieänderung direkt miteinander verknüpft; d.h. mit der Temperatur ändert sich der Einfluss des Entropiegliedes $T \cdot \Delta S$.

Lösen unpolarer Substanzen: Wird ein unpolarer Stoff in einem unpolaren Lösemittel gelöst, so wird der Lösungsvorgang außer von zwischenmolekularen Wechselwirkungen hauptsächlich von dem Entropieglied bestimmt:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S$$

8.4.3 Chemische Reaktionen bei Lösungsvorgängen

Häufig werden beim Lösen von Substanzen in Lösemitteln chemische Reaktionen beobachtet. Die Substanzen sind dann in diesen Lösemitteln nicht unzersetzt löslich. Zum Beispiel löst sich Phosphorpentachlorid (PCl_5) in Wasser unter Bildung von Orthophosphorsäure (H_3PO_4) und Chlorwasserstoff (HCl):



Diese Reaktion, die zur Zerstörung des PCl_5 -Moleküls führt, wobei kovalente P–Cl-Bindungen gelöst werden, nennt man **Hydrolyse**.

Allgemein: Als Hydrolyse bezeichnet man die Umsetzung von Verbindungen mit Wasser als Reaktionspartner.

8.5 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen nichtflüchtiger Substanzen

8.5.1 Dampfdruckerniedrigung über einer Lösung

Der Dampfdruck über einer Lösung ist bei gegebener Temperatur kleiner als der Dampfdruck über dem reinen Lösemittel. *Je konzentrierter die Lösung, desto größer ist die Dampfdruckerniedrigung (-depression) Δp .* (Abb. 109)

Es gilt das **Raoult'sche Gesetz** (François Marie Raoul, 1830–1901):

$$\Delta p = E \cdot n \quad (\text{für sehr verdünnte Lösungen})$$

n ist die Anzahl der in einer gegebenen Menge Flüssigkeit gelösten Mole des Stoffes (Konzentration). $n \cdot N_A$ ist die Zahl der gelösten Teilchen.

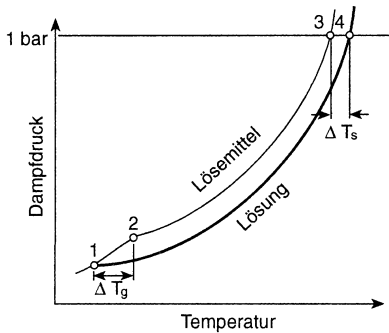


Abb. 109. Dampfdruckkurve einer Lösung und des reinen Lösemittels (H_2O).

- 1 = Schmelzpunkt der Lösung;
- 2 = Schmelzpunkt des reinen Lösemittels;
- 3 = Siedepunkt des reinen Lösemittels;
- 4 = Siedepunkt der Lösung

Beachte: Elektrolyte ergeben mehr als N_A -Teilchen pro Mol; so gibt 1 Mol NaCl insgesamt $N_A \cdot \text{Na}^+$ -Ionen + $N_A \cdot \text{Cl}^-$ -Ionen, $\Delta p = x_2 E \cdot n_{\text{NaCl}}$. n wird immer auf 1000 g Lösemittel bezogen. E ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt **molale Dampfdruckerniedrigung**. Diese ist gleich Δp , wenn in 1000 g Lösemittel 1 Mol Stoff gelöst wird.

Bei Verwendung des Stoffmengenanteils (Molenbruchs) (s. S. 61) gilt: Die Dampfdruckerniedrigung Δp ist gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck p_0 des reinen Lösemittels und dem Stoffmengenanteil x_2 des gelösten Stoffes:

$$\Delta p = x_2 \cdot p_0 \quad (\text{für verdünnte Lösungen})$$

Der Dampfdruckerniedrigung entsprechen eine Siedepunkterhöhung und eine Gefrierpunktniedrigung.

8.5.2 Siedepunkterhöhung

Lösungen haben einen höheren Siedepunkt als das reine Lösemittel. Für die Siedepunkterhöhung ΔT_s gilt:

$$\Delta T_s = E_s \cdot n \quad (E_s = \text{molale Siedepunkterhöhung})$$

Beispiele für E_s zeigt Tabelle 21.

8.5.3 Gefrierpunktniedrigung

Lösungen haben einen tieferen Gefrierpunkt als das reine Lösemittel. Für die Gefrierpunktniedrigung ΔT_g gilt:

$$\Delta T_g = E_g \cdot n \quad (E_g = \text{molale Gefrierpunktniedrigung})$$

Beispiele für E_g zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21. Beispiele für E_s und E_g [in Kelvin]

Substanz	E_s	E_g
Wasser	0,515	1,853
Methanol	0,84	
Ethanol	1,20	
Benzol	2,57	5,10
Eisessig	3,07	3,9

Beachte: Auf der Gefrierpunktniedrigung beruht die Anwendung der Auftausalze für vereiste Straßen und die Verwendung einer Eis/Kochsalz-Mischung als Kältemischung ($-21\text{ }^{\circ}\text{C}$).

8.5.4 Diffusion in Lösung

Bestehen in einer Lösung Konzentrationsunterschiede, so führt die Wärmebewegung der gelösten Teilchen dazu, dass sich etwaige Konzentrationsunterschiede allmählich ausgleichen. Dieser Konzentrationsausgleich heißt **Diffusion**. Die einzelnen Komponenten einer Lösung verteilen sich in dem gesamten zur Verfügung stehenden Lösungsvolumen völlig gleichmäßig. Der Vorgang ist mit einer Entropiezunahme verbunden. Infolge stärkerer Wechselwirkungskräfte zwischen den Komponenten einer Lösung ist die Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen geringer als in Gasen.

8.5.5 Osmose

Trennt man z.B. in einer Versuchsanordnung, wie in Abb. 110 angegeben (*Pfeffersche Zelle*), eine Lösung und reines Lösemittel durch eine Membran, die nur für die Lösemittelteilchen durchlässig ist (halbdurchlässige = semipermeable Wand), so diffundieren Lösemittelteilchen in die Lösung und verdünnen diese. (Zunahme der Entropie des Systems s. S. 256). Diesen Vorgang nennt man **Osmose**.

Durch Osmose vergrößert sich die Lösungsmenge und die Lösung steigt so lange in dem Steigrohr hoch, bis der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule dem „Überdruck“ in der Lösung gleich ist. Der durch Osmose in einer Lösung entstehende Druck heißt **osmotischer Druck (π)**. Er ist ein Maß für das Bestreben einer Lösung, sich in möglichst viel Lösemittel zu verteilen. Formelmäßige Wiedergabe findet es in der **van't Hoff-Gleichung** (*Jacobus Henricus van't Hoff*, 1886):

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{oder mit } c = n/V: \quad \pi = c \cdot R \cdot T$$

(V = Volumen)

Für seine Verdienste erhielt *van't Hoff* 1901 den ersten Nobelpreis für Chemie.

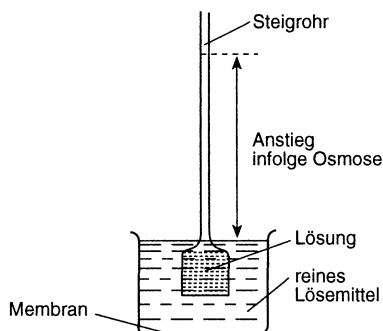


Abb. 110. Anordnung zum Nachweis des osmotischen Drucks

Der osmotische Druck ist direkt proportional der Teilchenzahl, d.h. der molaren Konzentration c des gelösten Stoffes ($c = n/V$) und der Temperatur T .

Der osmotische Druck ist unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes:

1 mol irgendeines Nichtelektrolyten hat bei 0 °C in 22,414 Liter Wasser einen osmotischen Druck von 1,013 bar. Elektrolyte, die in zwei Teilchen zerfallen wie NaCl, haben den zweifachen osmotischen Druck einer gleich konzentrierten, undissoziierten Substanz.

Das **van't Hoffsche Gesetz der Osmose** gilt streng nur im Konzentrationsbereich bis $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bei größeren Konzentrationen verringern Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen den berechneten osmotischen Druck.

Lösungen verschiedener Zusammensetzung, die den gleichen osmotischen Druck verursachen, heißen **isotonische Lösungen**. Die physiologische Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) hat den gleichen osmotischen Druck wie Blut. Sie ist blutisotonisch. (Hypertonische Lösungen haben einen höheren osmotischen Druck und hypotonische Lösungen einen tieferen osmotischen Druck als eine Bezugslösung.)

Äquimolare Lösungen verschiedener Nichtelektrolyte zeigen unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes den gleichen osmotischen Druck, die gleiche Dampfdruckerniedrigung und somit die gleiche Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung.

Beispiel: 1 Liter Wasser enthält ein Mol irgendeines Nichtelektrolyten gelöst. Diese Lösung hat bei 0 °C den osmotischen Druck 22,69 bar. Sie gefriert um 1,86 °C tiefer und siedet um 0,52 °C höher als reines Wasser.

Das **Raoult'sche Gesetz** ist auch die Grundlage für mehrere Methoden zur Bestimmung der Molmasse, z.B. Kryoskopie, Ebullioskopie, osmometrische Bestimmungsverfahren.

8.5.6 Dialyse

Die **Dialyse** ist ein physikalisches Verfahren zur Trennung gelöster niedermolekularer von makromolekularen oder kolloiden Stoffen. Sie beruht darauf, dass makromolekulare oder kolloiddisperse (10–100 nm) Substanzen nicht oder nur schwer durch halbdurchlässige Membranen („Ultrafilter“, tierische, pflanzliche oder künstliche Membranen) diffundieren.

Die **Dialysegeschwindigkeit** v , d.h. die Abnahme der Konzentration des durch die Membran diffundierenden molekulardispers (0,1–3 nm) gelösten Stoffes pro Zeiteinheit ($v = -dc/dt$), ist in jedem Augenblick der Dialyse der gerade vorhandenen Konzentration c proportional:

$$v = \lambda \cdot c$$

λ heißt **Dialysekoeffizient**. Er hat bei gegebenen Bedingungen (Temperatur, Flächengröße der Membran, Schichthöhe der Lösung, Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran) für jeden gelösten Stoff einen charakteristischen Wert.

Für zwei Stoffe A und B mit der Molekülmasse M_A bzw. M_B gilt die Beziehung:

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Abb. 111 zeigt einen einfachen Dialyseapparat (Dialysator).

Die echt gelösten (molekulardispersen) Teilchen diffundieren unter dem Einfluss der *Brownschen* Molekularbewegung durch die Membran und werden von dem strömenden Außenwasser abgeführt.

Die Dialyse hat u.a. in der Chemie, Pharmazie und Medizin eine große Bedeutung als Reinigungsverfahren hochmolekularer Stoffe. So werden beispielsweise hochmolekulare Eiweißlösungen durch Dialyse gereinigt und in Einzelfractionen aufgetrennt (Enzymchemie).

Auch im menschlichen Organismus spielen Dialysevorgänge eine wichtige Rolle. Ionen und kleinere Moleküle gelangen aus dem Blut in die Gewebsflüssigkeiten,

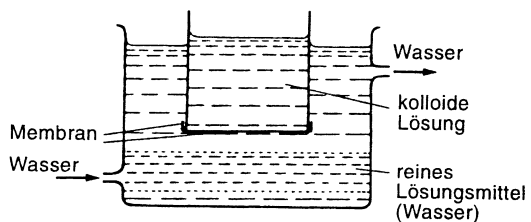


Abb. 111. Dialyseapparat (Dialysator)

während die kolloidalen Bestandteile des Blutes innerhalb des Kapillarsystems verbleiben. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist die künstliche Niere. Mit ihr werden unerwünschte niedermolekulare Stoffe mittels einer Membran aus dem Blut entfernt. Diabetiker profitieren seit 1945 (*Wilhelm Kolff*) durch die Blutreinigung mittels Dialyse.

8.5.7 Lösungsgleichgewichte

Man spricht von einem Lösungsgleichgewicht, wenn sich bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen ein Gleichgewicht einstellt. Man unterscheidet *drei Fälle*:

8.5.7.1 Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen

Nach dem **Nernstschen Verteilungssatz** (*Walther Nernst*, 1891) ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes, der sich zwischen zwei Phasen verteilt, im Gleichgewichtszustand konstant. Bedingung ist: konstante Temperatur und gleicher Molekularzustand in beiden Phasen. *Beispiel*: Verteilt sich ein Stoff physikalisch zwischen den Phasen a und b, so gilt im Gleichgewicht:

$$\frac{c_{\text{Phase a}}}{c_{\text{Phase b}}} = k$$

Die Konstante **k** heißt **Verteilungskoeffizient**. Der Verteilungssatz spielt bei der Trennung von Substanzgemischen eine große Rolle. Weiß man z.B., dass eine Verbindung X den Wert $k = 1$ für ein Wasser-Ether-Gemisch hat, so ergibt sich daraus, dass bei einmaligem Ausschütteln von 50 ml Lösung mit 50 ml Ether nur noch 50 % der ursprünglichen Menge von X in der wässrigen Lösung vorhanden sind.

8.5.7.2 Verteilung zwischen einer Gasphase und der Lösung

Für die Konzentration eines gelösten Gases in einer Flüssigkeit gilt das sog. **Henry-Daltonsche Gesetz**. Es geht aus dem Nernstschen Verteilungssatz hervor. Ersetzt man darin die Konzentration eines Stoffes in der Gasphase durch den Druck ($c = p/RT$), dann ergibt sich:

$$\frac{c_{\text{Gas}}}{c_{\text{Lösung}}} = k_1 \quad \text{oder} \quad \frac{p_{\text{Gas}}}{c_{\text{Lösung}}} = k_2$$

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit hängt also bei gegebener Temperatur vom Partialdruck des Gases in dem über der Lösung befindlichen Gasraum ab. Der Proportionalitätsfaktor **k** heißt **Löslichkeitskoeffizient** (Absorptionskoeffizient).

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur gilt: Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist der Temperatur umgekehrt proportional. *Beispiel*: Seltersflasche.

8.5.7.3 Verteilung zwischen einer festen Phase und der Lösung

S. hierzu S. 109.

8.5.8 Elektrolytlösungen

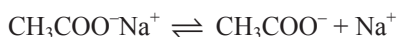
8.5.8.1 Elektrolytische Dissoziation

Zerfällt ein Stoff in wässriger Lösung oder in der Schmelze mehr oder weniger vollständig in Ionen, sagt man, er dissoziiert. Der Vorgang heißt **elektrolytische Dissoziation** und der Stoff **Elektrolyt**. Lösungen und Schmelzen von Elektrolyten leiten den elektrischen Strom durch Ionenwanderung. Dabei wandern die positiv geladenen Ionen zur Kathode (Kationen) und die negativ geladenen Ionen zur Anode (Anionen). **Lösungen** bzw. **Schmelzen von Elektrolyten** heißen zum Unterschied zu den Metallen (Leiter erster Art) **Leiter „zweiter Art“ (= Ionenleiter)**.

Für Elektrolyte gilt das Gesetz der Elektroneutralität:

In allen Systemen (Ionenverbindungen, Lösungen) ist die Summe der positiven Ladungen gleich der Summe der negativen Ladungen.

Als *Beispiel* betrachten wir die Dissoziation von Natriumacetat, dem Natriumsalz der Essigsäure. $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$:



Wenden wir das Massenwirkungsgesetz (s. S. 279) an, ergibt sich:

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{Na}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+)} = K$$

K heißt **Dissoziationskonstante**. Ihre Größe ist ein Maß für die Stärke des Elektrolyten.

Häufig benutzt wird auch der **Dissoziationsgrad α** :

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration dissoziierter Substanz}}{\text{Konzentration gelöster Substanz vor der Dissoziation}}$$

Man gibt α entweder in Bruchteilen von 1 (z.B. 0,5) oder in Prozenten (z.B. 50 %) an. α multipliziert mit 100 ergibt in Prozent den Bruchteil der dissoziierten Substanz. *Beispiel*: $\alpha = 0,5$ oder $\frac{1}{2}$ bedeutet: 50 % ist dissoziiert.

Je nach der Größe von K bzw. α unterscheidet man starke und schwache Elektrolyte.

Starke Elektrolyte sind zu fast 100 % dissoziiert, d.h. α ist etwa gleich 1 ($\alpha \approx 1$).

Beispiele: starke Säuren wie die Mineralsäuren HCl , HNO_3 , H_2SO_4 usw.; starke Basen wie Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumhydroxid (KOH); typische Salze wie die Alkali- und Erdalkalihalogenuide.

Schwache Elektrolyte sind nur wenig dissoziiert ($< 10\%$). Für sie ist α sehr viel kleiner als 1 ($\alpha \ll 1$). *Beispiele:* die meisten organischen Säuren.

Echte Elektrolyte sind bereits in festem Zustand aus Ionen aufgebaut.

Beispiel: NaCl .

Potentielle Elektrolyte dissoziieren bei der Reaktion z.B. mit dem Lösemittel.

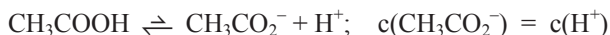
Beispiel: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$.

Mehrstufig dissoziierende Elektrolyte können in mehreren Stufen dissoziieren.

Beispiele hierfür sind Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Kohlensäure (H_2CO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4), s. S. 232.

8.5.9 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Betrachten wir die Dissoziation von CH_3COOH und bezeichnen die CH_3COOH -Konzentration vor der Dissoziation mit c , dann ist $\alpha \cdot c$ die Menge der dissoziierten Substanz und $(1-\alpha) \cdot c$ die Menge an undissoziierter CH_3COOH im Gleichgewicht. Wir schreiben nun für die Dissoziation das MWG und ersetzen die Ionenkonzentrationen durch die neuen Konzentrationsangaben:



$$\frac{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_c$$

Mit $(1-\alpha) \cdot c$ für $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ und $\alpha \cdot c$ für $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ und $c(\text{H}^+)$ ergibt sich:

$$\frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1-\alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1-\alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} = K_c$$

Die blau gedruckte Gleichung ist bekannt als das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz** (*Wilhelm Ostwald*, 1888). Es gilt streng nur für schwache Elektrolyte.

Aus dem *Ostwaldschen* Verdünnungsgesetz geht hervor:

Bei abnehmender Konzentration c , d.h. zunehmender Verdünnung, nimmt der Dissoziationsgrad α zu.

Der Wert für α nähert sich bei unendlicher Verdünnung dem Wert 1. Daraus folgt: Selbst schwache Elektrolyte, wie z.B. Essigsäure (CH_3COOH), dissoziieren bei hinreichender Verdünnung praktisch vollständig.

Beachte: α ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu.

8.5.10 Elektrodenprozesse (s. auch Kap. 9)

Taucht man in eine Elektrolytlösung oder Elektrolytschmelze zwei Elektroden (z.B. Platinbleche) und verbindet diese mit einer Stromquelle geeigneter Stärke, so wandern die positiven Ionen (Kationen) an die Kathode (negativ polarisierte Elektrode) und die negativen Ionen (Anionen) an die Anode (positiv polarisierte Elektrode). Der Vorgang heißt **Elektrophorese**.

Bei genügend starker Polarisierung der Elektroden können Kationen Elektronen von der Kathode abziehen und sich entladen. Sie werden reduziert. An der Anode können Anionen ihre Überschussladung (Elektronen) abgeben und sich ebenfalls entladen. Sie werden oxidiert. Einen solchen Vorgang nennt man **Elektrolyse**.

Elektrolyse heißt die Gesamtheit der chemischen Veränderungen (Oxidation, Reduktion, Zersetzung) einer Substanz beim Hindurchfließen eines elektrischen Gleichstroms.

Beachte: An der Kathode erfolgen Reduktionen, an der Anode Oxidationen.

Für die Elektrolyse einer Substanz ist eine bestimmte Mindestspannung zwischen den Elektroden erforderlich. Sie heißt **Zersetzungsspannung**. Für einfache, bekannte Beispiele kann man den theoretischen Wert der Zersetzungsspannung der Differenz der Normalpotenziale aus der Spannungsreihe entnehmen (s. S. 209). Bisweilen sorgen besondere Widerstände für eine anomale Erhöhung der theoretischen Zersetzungsspannung. Man spricht dann von einer sog. **Überspannung**. Besonders häufig werden Überspannungen beobachtet, wenn bei der Elektrolyse Gase entstehen, die dann die Elektrodenoberfläche bedecken und die Elektrodenreaktion kinetisch hemmen.

8.5.11 Beispiele für Elektrolysen

8.5.11.1 Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (Abb. 112) (Chloralkalielektrolyse)

In einer wässrigen Lösung von NaCl liegen hydratisierte Na^+ -Kationen und Cl^- -Anionen vor.

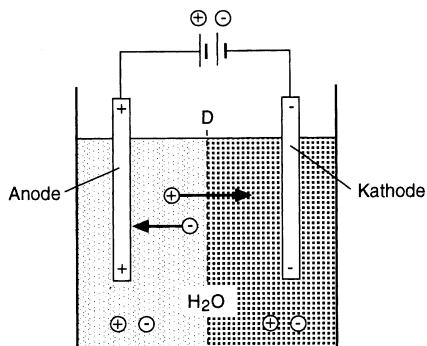


Abb. 112. (+) = Na^+ ; (-) = Cl^- ; D = Diaphragma

Anmerkung: Bei dieser Versuchsanordnung müssen Kathodenraum und Anodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt werden, damit die Reaktionsprodukte nicht sofort miteinander reagieren

a) „Diaphragma-Verfahren“



An der Anode geben die Cl^- -Ionen je ein Elektron ab. Zwei entladene (neutrale) Chloratome vereinigen sich zu einem Chlormolekül. Anode: Retortenkohle; Achesongraphit; Titan/Rutheniumdioxid.



An der Kathode werden Elektronen auf Wasserstoffatome der Wassermoleküle übertragen. Es bilden sich elektrisch neutrale H-Atome, die zu H_2 Molekülen kombinieren. Aus den Wassermolekülen entstehen ferner OH^- -Ionen. Man erhält **kein** metallisches Natrium! Weil Wasserstoff ein positiveres Normalpotenzial als Na hat, wird Wasser zersetzt. Kathode: Eisen.



Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung entstehen Natronlauge (NaOH), Chlorgas (Cl_2) und Wasserstoffgas (H_2).

b) „Amalgam-Verfahren“

Hier werden Anoden- und Kathodenvorgang in getrennten Zellen durchgeführt.

An der *Hg-Kathode* in der einen Zelle besitzt Wasserstoff eine hohe Überspannung und wird dadurch unedler; er bekommt ein negativeres Redoxpotenzial als

Natrium. Damit wird die Reduktion von Na^+ zu Na^0 möglich. Das metallische Natrium bildet mit Quecksilber ein Amalgam (0,4 %ig).

In der zweiten Zelle ist Quecksilber als *Anode* geschaltet. Hier wird das Amalgam zu 20–50 %iger NaOH-Lösung und Wasserstoff zersetzt:



Man erhält reine (chlorid-freie) NaOH.

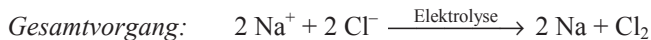
8.5.11.2 Elektrolyse einer Natriumchlorid-Schmelze (Abb. 113) (Schmelzelektrolyse)



Es besteht kein Unterschied zur Chloralkalielektrolyse.



An der Kathode nimmt ein Na^+ -Kation ein Elektron auf und wird zum neutralen Na-Atom reduziert. An der Kathode entsteht metallisches Natrium.



Es entstehen metallisches Natrium und Chlorgas.

Weitere *Beispiele* für Elektrolysen sind die Schmelzelektrolyse einer Mischung aus Al_2O_3 und Na_3AlF_6 (Kryolith) zur **Herstellung von Aluminium**; die **Wasserelektrolyse** (Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff); die **elektrolytische Raffination (Reinigung)** von **Kupfer** (Abb. 114).

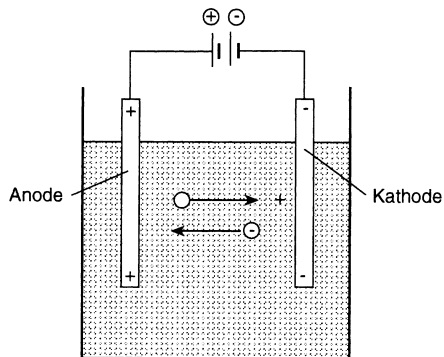


Abb. 113. Schmelzelektrolyse von NaCl. (+) = Na^+ ; (–) = Cl^-

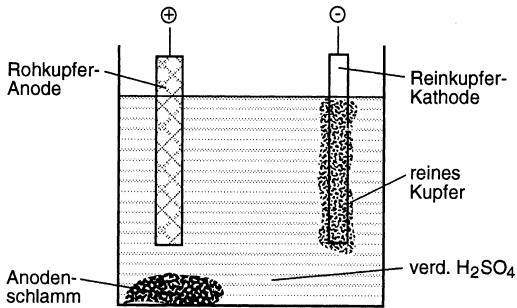


Abb. 114. Kupfer-Raffination

Hierbei verwendet man eine Rohkupfer-Anode und eine Reinkupfer-Kathode in verd. H_2SO_4 als Lösemittel. Bei der Elektrolyse gehen aus der Anode außer Kupfer nur die unedlen Verunreinigungen wie Zn und Fe als Ionen in Lösung. Die edlen Verunreinigungen Ag, Au setzen sich als „Anodenschlamm“ ab. An der Kathode scheidet sich reines Kupfer ab.

Andere Beispiele für Elektrodenprozesse finden sich auf S. 206.

8.6 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen flüchtiger Substanzen

1. Dampfdruck über der Lösung: Der Dampfdruck ist die Summe der Partialdrücke der Komponenten.
2. Siedediagramme binärer Lösungen bei konstantem Druck:

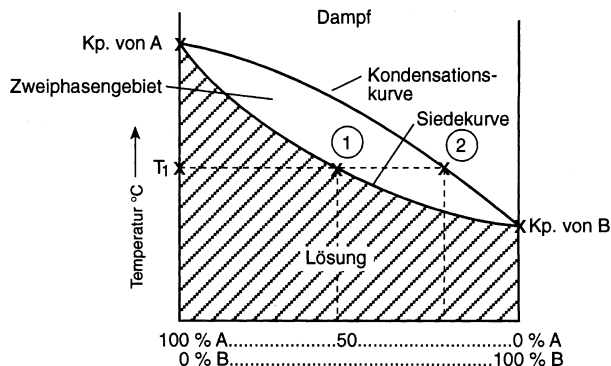
8.6.1 Ideale Lösungen

Bei idealen Lösungen gilt für jede Komponente das **Raoult'sche Gesetz**. Das Mischen der Komponenten ist ein rein physikalischer Vorgang. Die Dampfdruckkurve ist eine Gerade.

Beispiele sind Mischungen weitgehend inerter und verwandter Substanzen wie die Gemische Benzol–Toluol, Methanol–Ethanol, flüssiger Stickstoff – flüssiger Sauerstoff.

Erhitzt man eine Lösung zum Sieden, beobachtet man keinen Siedepunkt, sondern ein **Siedeintervall**. Untersucht man die Zusammensetzung der Lösung und ihres Dampfes bei der jeweiligen Siedetemperatur, erhält man ein **Siedediagramm**, das dem in Abb. 115 ähnlich ist.

Abb. 115. Siedediagramm einer idealen Lösung bei $p = \text{konst.}$



Erläuterung des Siedediagramms:

Die **Siedekurve** (Siedelinie) trennt die flüssige Phase, die **Kondensationskurve** (Taulinie) die gasförmige Phase von einem Zweiphasengebiet, in dem beide Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren.

Beachte: Für die reinen Komponenten fallen die Kurven zusammen.

Erhitzt man z.B. eine Lösung der Zusammensetzung $A:B = 1$ bei konstantem äußeren Druck, beginnt sie zu sieden, wenn ihr Dampfdruck dem äußeren Druck gleich ist. Die zugehörige Temperatur ist die Siedetemperatur T_1 . Trägt man T_1 als Ordinate und das Konzentrationsverhältnis A/B als Abszisse auf, ergibt sich als Schnittpunkt Punkt (1). Die Punkte auf der Kondensationskurve geben die Zusammensetzung des Dampfes an, der bei der betreffenden Temperatur mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Die Zusammensetzung des Dampfes bei der Temperatur T_1 entspricht derjenigen von Punkt (2) auf der Kondensationskurve. Im Dampf ist also die Komponente mit dem tieferen Siedepunkt angereichert. Beim Erhitzen einer Lösung reichert sich demzufolge die Lösung mit dem höher siedenden Bestandteil an. Erhitzt man eine Lösung längere Zeit zum Sieden, erhält man daher immer höhere Siedetemperaturen. Wird der Dampf über der Lösung nicht entfernt, ist der Siedevorgang beendet, wenn der Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die zu Anfang vorhandene Lösung. Dies ist der Fall, wenn die gesamte Lösung verdampft ist.

Beachte: Das Mengenverhältnis der Komponenten in der Lösung und der Dampfphase ist verschieden.

Praktisch ausgenutzt wird dies bei der **fraktionierten Destillation**.

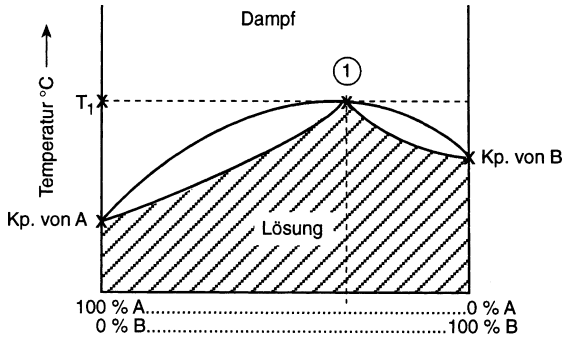


Abb. 116. Siedediagramm einer nichtidealen Lösung mit einem *Maximum* für $p = \text{konst.}$

8.6.2 Nichtideale Lösungen

Man unterscheidet zwei Fälle von nichtidealen Lösungen.

Fall a: Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten sind größer als zwischen den Teilchen der reinen Komponenten. Dies führt zu einer negativen Lösungsenthalpie und einer Volumenkontraktion. Die Dampfdruckkurve besitzt bei einer bestimmten Temperatur ein *Minimum*. Diesem entspricht im Siedediagramm Abb. 116 ein *Maximum*.

Beispiel: System Aceton – Chloroform.

Fall b: Es existieren stärkere Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der einzelnen Komponenten als zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten. Gegenüber einer fiktiven idealen Lösung dieser Komponenten beobachtet

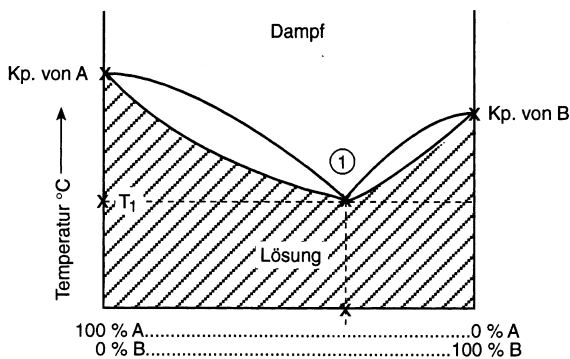


Abb. 117. Siedediagramm einer nichtidealen Lösung mit einem *Minimum* für $p = \text{konst.}$

man eine positive Lösungsenthalpie und eine Volumenexpansion. Die Dampfdruckkurve ist nicht linear, sie zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein *Maximum*. Diesem Maximum entspricht im Siedediagramm Abb. 117 ein *Minimum*.

Beispiel: System Aceton – Schwefelkohlenstoff.

Anmerkung: Der ausgezeichnete Punkt (1) in Abb. 116 und 117 gibt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches an.

In *beiden extremen Punkten* fallen Siedekurve und Kondensationskurve zusammen. Die zugehörige Lösung verhält sich wie ein reiner Stoff. Sie hat einen **Siedepunkt**. Dampf und Lösung besitzen die gleiche Zusammensetzung. Eine Lösung mit diesen Eigenschaften heißt konstant siedendes oder **azeotropes Gemisch (Azeotrop)**.

Beispiele für azeotrope Gemische bei 1 bar:

Wasser (4 %) –	Ethanol (96 %);	Sdp. 78,2 °C
Wasser (8,83 %) –	Benzol (91,17 %);	Sdp. 69,3 °C
Wasser (79,8 %) –	HCl-Gas (20,2 %);	Sdp. 108,6 °C
Chloroform (78,5 %) –	Aceton (21,8 %);	Sdp. 64,4 °C

Beachte: Ein azeotropes Gemisch lässt sich nicht durch Destillation bei konstantem Druck trennen.

8.6.3 Mischungslücke

Werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der einzelnen Komponenten sehr viel stärker als zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten, ist entweder überhaupt keine Mischung möglich oder die Lösung (Mischung) zerfällt manchmal in einem bestimmten Konzentrationsbereich in ein *heterogenes System*. Der betreffende Konzentrationsbereich heißt **Mischungslücke**.

In der Mischungslücke liegen zwei flüssige Phasen nebeneinander vor, die jeweils eine der beiden Komponenten im gesättigten Zustand gelöst enthalten. Da im Bereich der Mischungslücke eine Konzentrationsänderung zu einer Veränderung des Mengenverhältnisses der beiden gesättigten Phasen führt, ist der Dampfdruck über beiden Phasen konstant. Auch im Siedediagramm ergibt sich für die Mischungslücke eine konstante Siedetemperatur.

Beispiel: System Phenol – Wasser (Abb. 118).

Beachte: Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur (Punkt K) liegt eine homogene Lösung mit völliger Mischbarkeit vor.

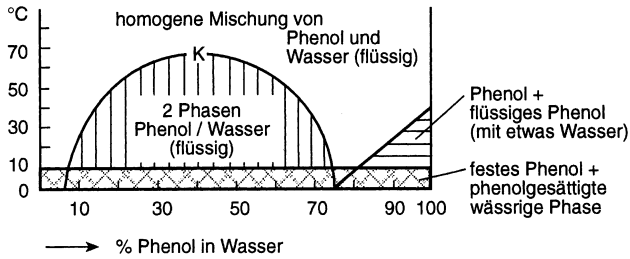


Abb. 118. Phasendiagramm des Systems Wasser – Phenol. Oberhalb von 66°C sind Phenol und Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

8.7 Kolloide Lösungen, kolloiddisperse Systeme

In einem kolloiddispersen System (Kolloid) sind Materieteilchen der Größenordnung 10–100 nm in einem Medium, dem *Dispersionsmittel*, verteilt (dispergiert). Dispersionsmittel und dispergierter Stoff können in beliebigem Aggregatzustand vorliegen. Echte Lösungen (molekulardisperse Lösungen) und kolloiddisperse Systeme zeigen daher trotz gelegentlich ähnlichen Verhaltens deutliche Unterschiede.

Dies wird besonders augenfällig beim *Faraday-Tyndall-Effekt*. Während eine echte Lösung „optisch leer“ ist, streuen kolloide Lösungen eingestrahktes Licht nach allen Richtungen, und man kann seitlich zum eingestrahkten Licht eine leuchtende Trübung erkennen. Benannt nach den britischen Physikern *Michael Faraday* (1791–1867) und *John Tyndall* (1820–1893).

Der Tyndall-Effekt wird auch im Alltag häufig beobachtet. Ein *Beispiel* liefern Sonnenstrahlen, die durch Staubwolken oder Nebel fallen. Ihren Weg kann man infolge der seitlichen Lichtstreuung beobachten (Abb. 119).

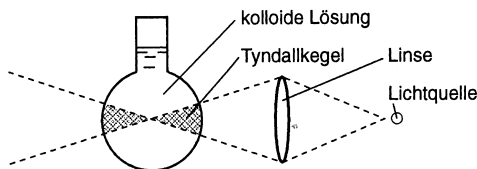


Abb. 119. Experiment zum Nachweis des Tyndall-Effektes

8.7.1 Einteilung der Kolloide

Kolloide Systeme können Dispersionsmittel und dispergierten Stoff in verschiedenem Aggregatzustand enthalten. Entsprechend unterscheidet man:

Aerosol: Dispersionsmittel: Gas; dispergierter Stoff: fest; *Beispiel:* Rauch

Dispersionsmittel: Gas; dispergierter Stoff: flüssig; *Beispiel:* Nebel

Sol, Suspension: Dispersionsmittel: flüssig; dispergierter Stoff: fest; *Beispiel:* Dispersionsanstrichfarben

Emulsion: Dispersionsmittel: flüssig; dispergierter Stoff: flüssig; *Beispiel:* Milch (Fetttröpfchen in Wasser), Hautcreme (Öl in Wasser oder Wasser in Öl)

Schaum: Dispersionsmittel: fest; dispergierter Stoff: Gas; *Beispiel:* Seifenschaum, Schlagsahne, verschäumte Polyurethane (s. Bd. II)

Bisweilen unterteilt man Kolloide nach ihrer Gestalt in *isotrope Kolloide* oder *Sphärokolloide* und *anisotrope* (nicht kugelförmige) *Kolloide* oder *Linearkolloide*.

Besitzen die Kolloidteilchen etwa die gleiche Größe, spricht man von einem *monodispersen System*. *Polydispers* heißt ein System, wenn die Teilchen verschieden groß sind.

Weit verbreitet ist die Einteilung von Kolloiden aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmittel. Kolloide mit starken Wechselwirkungen mit dem Lösemittel heißen **lyophil** (Lösemittel liebend). Auf Wasser bezogen nennt man sie **hydrophil**. Lyophile Kolloide enthalten entweder große Moleküle oder Aggregate (Micellen) kleinerer Moleküle, die eine Affinität zum Lösemittel haben. Sie sind oft sehr stabil. *Beispiele:* natürlich vorkommende Polymere oder polymerähnliche Substanzen wie Proteine, Nucleinsäuren, Seifen, Detergentien oder Emulgatoren (s. Bd. II).

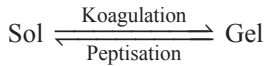
Lyophob oder speziell **hydrophob** heißen Kolloide, die mit dem Lösemittel keine oder nur geringe Wechselwirkungen zeigen. Sie sind im neutralen Zustand im Allgemeinen instabil. Durch Wechselwirkung mit dem Lösemittel können sie bisweilen positiv oder negativ aufgeladen werden, z.B. durch Anlagerung von Ionen wie H^+ , OH^- usw. Dies führt zu einer Stabilisierung des kolloiden Zustandes, weil sich gleichsinnig geladene Teilchen abstoßen und ein Zusammenballen verhindert wird.

Ballen sich die einzelnen Teilchen eines Kolloidsystems zusammen, flocken sie aus. Der Vorgang heißt Koagulieren bzw. **Koagulation**. Da hierbei die Oberfläche verkleinert wird, ist die Koagulation ein exergonischer Vorgang ($\Delta G < 0$). Der zur Koagulation entgegen gesetzte Vorgang heißt **Peptisation**.

8.7.2 Isoelektrischer Punkt (I. P.)

Isoelektrischer Punkt (I.P.) heißt der pH-Wert, bei dem die Anzahl der positiven und negativen Ladungen gerade gleich groß ist. Erreicht ein kolloiddisperses System diesen Zustand, wird das System instabil und die Kolloidteilchen flocken aus.

Durch das Ausflocken von Kolloidteilchen entsteht aus einem **Sol** ein **Gel**, ein oft puddingartiger Zwischenzustand:



Durch Zugabe sog. **Schutzkolloide** wie z.B. Gelatine, Eiweißstoffe, lösliche Harze kann das Ausflocken manchmal verhindert werden. Die Kolloidteilchen sind dann nämlich von einer Schutzhülle umgeben, welche die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vermindert oder unterdrückt.

9 Redoxsysteme

9.1 Oxidationszahl

Die Oxidationszahl ist ein wichtiger Hilfsbegriff besonders bei der Beschreibung von Redoxvorgängen.

Die **Oxidationszahl** eines Elements ist die Zahl der formalen Ladungen eines Atoms in einem Molekül, die man erhält, wenn man sich das Molekül aus Ionen aufgebaut denkt. Sie darf nicht mit der Partialladung verwechselt werden, die bei der Polarisierung einer Bindung oder eines Moleküls entsteht, s. S. 179.

Die Oxidationszahl ist eine ganze Zahl. Ihre Angabe geschieht in der Weise, dass sie

- a) mit vorangestelltem Vorzeichen als arabische oder römische Zahl über das entsprechende Elementsymbol geschrieben wird: Na, Na⁺¹ oder Fe, Fe^{II}, Fe^{III}.
- b) oft auch als römische Zahl in Klammern hinter das Elementsymbol oder den Elementnamen geschrieben wird: Eisen-(III)-chlorid, Fe(III)-chlorid, FeCl₃.

9.1.1 Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahl

1. Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist Null.
2. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions entspricht seiner Ladung.
3. In Molekülen ist die Oxidationszahl des Elements mit der kleineren Elektronegativität (s. S. 49) positiv, diejenige des Elements mit der größeren Elektronegativität negativ.
4. Die algebraische Summe der Oxidationszahlen der Atome eines neutralen Moleküls ist Null.
5. Die Summe der Oxidationszahlen der Atome eines Ions entspricht seiner Ladung.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs in Verbindungen ist +1 (nur in Hydriden ist sie -1).
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs in Verbindungen ist -2 (Ausnahmen sind: Peroxide, Sauerstofffluoride und das O₂⁺-Kation).

[illegible]

Anmerkung: Häufig benutzt man auch gleichbedeutend mit dem Begriff Oxidationszahl die Begriffe **Oxidationsstufe** und (elektrochemische) **Wertigkeit** oder **Valenz** eines Elements s. S. 47.

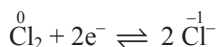
In vielen Fällen lassen sich die Oxidationszahlen der Elemente aus dem Periodensystem ablesen. Die Gruppennummer („klassische Einteilung der Elemente“) gibt meist die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elements an (s. Tabelle 22). Eine Ausnahme bilden die Elemente der 1. Nebengruppe.

9.2 Reduktion und Oxidation

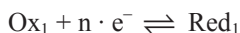
Reduktion heißt jeder Vorgang, bei dem ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül) Elektronen aufnimmt. Hierbei wird die Oxidationszahl des reduzierten Teilchens kleiner.

Reduktion bedeutet also Elektronenaufnahme (Erniedrigung der Oxidationszahl).

Beispiel:

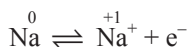


allgemein:



Oxidation heißt jeder Vorgang, bei dem einem Teilchen (Atom, Ion, Molekül) Elektronen entzogen werden. Hierbei wird die Oxidationszahl des oxidierten Teilchens größer.

Beispiel:



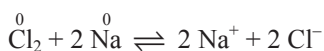
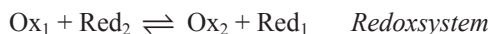
allgemein:



Oxidation bedeutet Elektronenabgabe (Erhöhung der Oxidationszahl).

Diese Bezeichnungen gehen auf Zeiten zurück, in denen die Aufnahme von Sauerstoff „Oxydation“ und die Abgabe von Sauerstoff „Reduktion“ genannt wurden (*Antoine Laurent de Lavoisier*).

Ein Teilchen kann nur dann Elektronen aufnehmen (abgeben), wenn diese von anderen Teilchen abgegeben (aufgenommen) werden. Reduktion und Oxidation sind also stets miteinander gekoppelt:



Zwei miteinander kombinierte Redoxpaare nennt man ein **Redoxsystem**.

Reaktionen, die unter Reduktion und Oxidation irgendwelcher Teilchen verlaufen, nennt man **Redoxreaktionen** (Redoxvorgänge). Ihre Reaktionsgleichungen heißen **Redoxgleichungen**.

Allgemein kann man formulieren: **Redoxvorgang = Elektronenverschiebung**.

Die formelmäßige Wiedergabe von Redoxvorgängen wird erleichtert, wenn man zuerst für die *Teilreaktionen* (Halbreaktionen, Redoxpaare) formale *Teilgleichungen* schreibt. Die Gleichung für den gesamten Redoxvorgang erhält man dann durch Addition der Teilgleichungen. Da Reduktion und Oxidation stets miteinander gekoppelt sind, gilt:

Die Summe der Ladungen (auch der Oxidationszahlen) und die Summe der Elemente müssen auf beiden Seiten einer Redoxgleichung gleich sein!

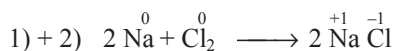
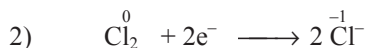
Ist dies nicht unmittelbar der Fall, muss durch Wahl geeigneter Koeffizienten (Faktoren) der Ausgleich hergestellt werden.

Vielfach werden Redoxgleichungen ohne die Begleit-Ionen vereinfacht angegeben = *Ionengleichungen*.

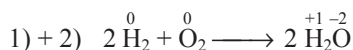
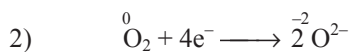
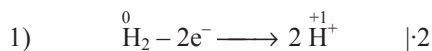
Beispiele für Redoxpaare: Na/Na^+ ; $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$; $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

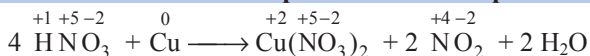
Beispiele für Redoxgleichungen:

Verbrennen von Natrium in Chlorgasatmosphäre

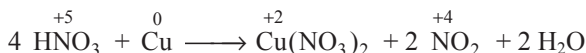
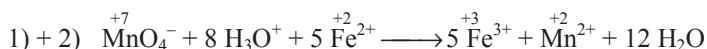
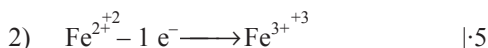
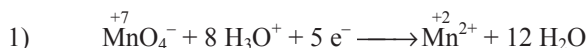


Verbrennen von Wasserstoff mit Sauerstoff



Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit Kupfer

Meist gibt man nur die Oxidationszahlen der Elemente an, die oxidiert und reduziert werden:

**Reaktion von Permanganat-MnO₄⁻- und Fe²⁺-Ionen in saurer Lösung**

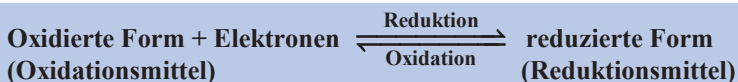
Bei der Reduktion von MnO₄⁻ zu Mn²⁺ werden 4 Sauerstoffatome in Form von Wasser frei, wozu man 8 H₃O⁺-Ionen braucht. Deshalb stehen auf der rechten Seite der Gleichung 12 H₂O-Moleküle.

Solche Gleichungen geben nur die Edukte und Produkte der Reaktionen sowie die Massenverhältnisse an. Sie sagen nichts über den Reaktionsverlauf (Reaktionsmechanismus) aus.

Reduktionsmittel sind Substanzen (Elemente, Verbindungen), die Elektronen abgeben oder denen Elektronen entzogen werden können. Sie werden hierbei **oxidiert**. *Beispiele:* Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff.

Oxidationsmittel sind Substanzen (Elemente, Verbindungen), die Elektronen aufnehmen und dabei andere Substanzen oxidieren. Sie selbst werden dabei **reduziert**. *Beispiele:* Sauerstoff, Ozon (O₃, besondere Form (Modifikation) des Sauerstoffs), Chlor, Salpetersäure, Kaliumpermanganat (KMnO₄).

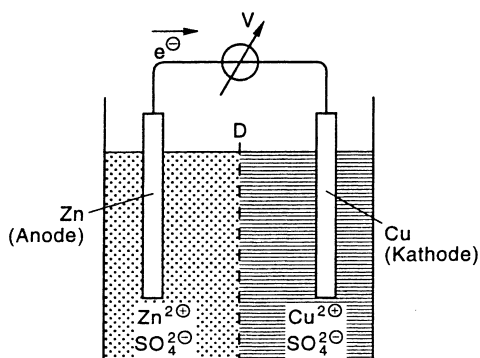
Ein **Redoxvorgang** lässt sich allgemein formulieren:



Redoxreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Die Lage des Gleichgewichts hängt von den jeweiligen Werten der Redoxpotenziale ab.

9.3 Normalpotenziale von Redoxpaaren

Lässt man den Elektronenaustausch einer Redoxreaktion so ablaufen, dass man die Redoxpaare (Teil- oder Halbreaktionen) räumlich voneinander trennt, sie je-



D = Diaphragma

V = Voltmeter

→

 e^- = Richtung der Elektronenwanderung

Als Kathode wird diejenige Elektrode bezeichnet, an der Elektronen in die Elektrolytlösung eintreten. An der Kathode erfolgt die Reduktion.

An der Anode verlassen die Elektronen die Elektrolytlösung. An der Anode erfolgt die Oxidation.

Abb. 120. Daniell-Element

doch elektrisch und elektrolytisch leitend miteinander verbindet, ändert sich am eigentlichen Reaktionsvorgang nichts.

Ein Redoxpaar bildet zusammen mit einer „Elektrode“ (= Elektronenleiter), z.B. einem Platinblech zur Leitung der Elektronen, eine sog. **Halbzelle** (Halbkette).

Die Kombination zweier Halbzellen nennt man eine **Zelle**, Kette, Galvanische Zelle, **Galvanisches Element** oder *Volta-Element* (*Alessandro Volta*, 1799/1800). (Galvanische Zellen finden als ortsunabhängige Stromquellen mannigfache Verwendung, z.B. in Batterien oder Akkumulatoren.)

Bei Redoxpaaren Metall/Metall-Ion kann das betreffende Metall als „Elektrode“ dienen.

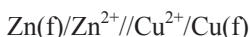
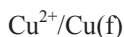
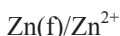
Allgemein ist eine **Elektrode** definiert als eine Phasengrenzfläche eines Zweiphasensystems, an der sich Redox-Gleichgewichte einstellen können. „Aktive“ Elektroden beteiligen sich durch Auflösung oder Abscheidung an der Zellreaktion. „Inerte“ Elektroden werden durch die Zellreaktion nicht verändert.

Ein Beispiel für eine aus Halbzellen aufgebaute Zelle ist das *Daniell-Element* (*John Frederic Daniell*, 1836, Abb. 120).

Die Reaktionsgleichungen für den Redoxvorgang im *Daniell-Element* sind:



oder in Kurzschreibweise (f = fest):



Die Schrägstriche symbolisieren die Phasengrenzen; doppelte Schrägstriche trennen die Halbzellen.

In der Versuchsanordnung erfolgt der Austausch der Elektronen über die Metallelektroden Zn bzw. Cu, die leitend miteinander verbunden sind. Die elektrolytische Leitung wird durch das **Diaphragma D** hergestellt. D ist eine semipermeable Wand und verhindert eine Durchmischung der Lösungen von Anoden- und Kathodenraum. Anstelle eines Diaphragmas wird oft eine **Salzbrücke** („**Stromschlüssel**“) benutzt. Ein Durchmischen von *Anolyt* und *Katholyt* muss verhindert werden, damit der Elektronenübergang zwischen der Zn- und Cu-Elektrode über die leitende Verbindung erfolgt.

Bei einem „Eintopfverfahren“ scheidet sich Kupfer direkt an der Zinkelektrode ab. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Zementation**. Durch das Diaphragma bzw. die Salzbrücke wird die elektrische Neutralität der Lösungen im Anoden- und Kathodenraum aufrechterhalten. Der Salzschlüssel kann z.B. NO_3^- und NH_4^+ , Na^+ , K^+ -Ionen enthalten, welche je nach Bedarf in die beiden Halbzellen wandern.

Schaltet man zwischen die Elektroden in Abb. 120 ein Voltmeter, so registriert es eine Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den beiden Halbzellen. Die stromlos gemessene Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle wird **elektromotorische Kraft (EMK, Symbol E)** genannt. Sie ist die *maximale* Spannung der Zelle. Die Existenz einer Potentialdifferenz in Abb. 120 zeigt: Ein Redoxpaar hat unter genau fixierten Bedingungen ein ganz bestimmtes elektrisches Potenzial, das **Redoxpotenzial**.

Die Redoxpotenziale von Halbzellen sind die Potenziale, die sich zwischen den Komponenten eines Redoxpaares ausbilden, z.B. zwischen einem Metall und der Lösung seiner Ionen. Sie sind einzeln nicht messbar, d.h. es können nur *Potentialdifferenzen* bestimmt werden.

Kombiniert man aber eine Halbzelle mit immer der gleichen **standardisierten** Halbzelle, so kann man die Einzelspannung der Halbzelle in Bezug auf das Einzelpotenzial (Redoxpotenzial) der Bezugs-Halbzelle, d.h. in einem **relativen** Zahlenmaß, bestimmen.

Als standardisierte Bezugselektrode hat man die Normalwasserstoffelektrode gewählt und ihr willkürlich das **Potenzial Null** zugeordnet.

Die **Normalwasserstoffelektrode (NWE)** ist eine Halbzelle. Sie besteht aus einer Elektrode aus Platin (mit elektrolytisch abgeschiedenem, fein verteiltem Platin überzogen), die bei 25 °C von Wasserstoffgas unter einem konstanten Druck von

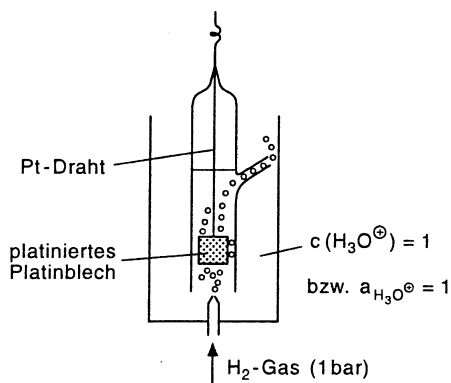
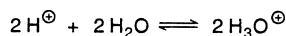
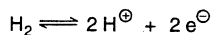


Abb. 121. Normalwasserstoffelektrode

Elektrodenvorgang:



1 bar umspült wird. Diese Elektrode taucht in die wässrige Lösung einer Säure vom $\text{pH} = 0$, d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein (Abb 121). Korrekter ist die Angabe $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ (über die Aktivität a s. S. 282). $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ gilt z.B. für eine 2 M HCl-Lösung

Werden die Potenzialdifferenzmessungen mit der Normalwasserstoffelektrode unter Normalbedingungen durchgeführt, so erhält man die **Normalpotenziale E^0** der betreffenden Redoxpaare. Diese E^0 -Werte sind die EMK-Werte einer Zelle, bestehend aus den in Tabelle 23 angegebenen Halbzellen und der Normalwasserstoffelektrode.

Normalbedingungen sind dann gegeben, wenn bei 25°C alle Reaktionspartner die **Konzentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$** haben (genau genommen müssen die Aktivitäten 1 sein). **Gase** haben dann die Konzentration 1, wenn sie unter einem Druck von 1,013 bar stehen. Für **reine Feststoffe** und **reine Flüssigkeiten** ist die Konzentration gleich 1.

Das Normalpotenzial eines Metalls ist also das Potenzial dieses Metalls (gegenüber der NWE) in einer 1 M Lösung seines Salzes bei 25°C (298,15 K).

Vorzeichengebung:

Redoxpaare, die Elektronen abgeben, wenn sie mit der Normalwasserstoffelektrode als Nullelektrode kombiniert werden, erhalten ein **negatives** Normalpotenzial zugeordnet. Sie wirken gegenüber dem Redoxpaar $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ **reduzierend**.

Redoxpaare, deren oxidierte Form (Oxidationsmittel) stärker oxidierend wirkt als das H_3O^+ -Ion, bekommen ein **positives** Normalpotenzial.

Ordnet man die Redoxpaare nach steigendem Normalpotenzial, erhält man die **elektrochemische Spannungsreihe** (Redoxreihe, Tabelle 23).

Tabelle 23. Redoxreihe („Spannungsreihe“) (Ausschnitt)

				E^0
oxidierende Wirkung nimmt zu ↓	Li	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,03
	K	·	$\text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,92
	Ca	·	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-2,76
	Na	·	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,71
	Mg	·	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-2,40
	Zn	·	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,76
	S^{2-}	·	$\text{S} + 2 \text{e}^-$	-0,51
	Fe	·	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,44
	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	·	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	0,00
	Cu^+	·	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	+0,17
	Cu	·	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,35
	4OH^-	·	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	+0,40*
	2I^-	·	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	+0,58
	Fe^{2+}	·	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,75
	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}^{3+}$	·	$\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^-$	+1,30
	2Cl^-	·	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	+1,36
	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	·	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^-$	+1,50
	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	·	$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	+2,07
	2F^-	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	+3,06**
Red (reduzierte Form)		Ox (oxidierte Form)		Normal- potenzial

reduzierende Wirkung nimmt ab
↓

* Das Normalpotenzial bezieht sich auf Lösungen vom pH 14 ($c(\text{OH}^-) = 1$). Bei pH 7 beträgt das Potenzial +0,82 V.

** in saurer Lösung, +2,87 V in basischer Lösung.

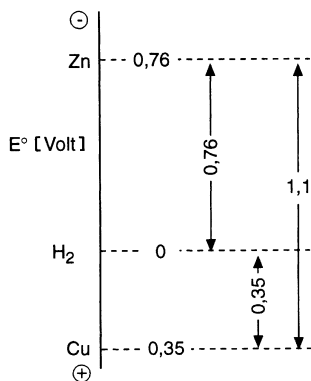
Die EMK (Zellpotenzial ΔE) einer beliebigen Zelle (unter Normalbedingungen) setzt sich aus den Einzelpotenzialen der Halbzellen zusammen und wird als Differenz $E_2^0 - E_1^0$ gefunden (Abb. 122). Dabei wird das Normalpotenzial des **schwächeren** Oxidationsmittels vom Normalpotenzial des **stärkeren** Oxidationsmittels abgezogen. Dies kann man aus der Angabe $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ eindeutig entnehmen. Das Verfahren ist zweckmäßig, weil die Reaktion nur in eine Richtung spontan (freiwillig) abläuft (Elektronenübergang vom Zn zum Cu). ΔE muss positiv sein!

Beispiel:

Für das *Daniell*-Element ergibt sich die EMK zu +1,1 Volt:

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ Volt}; \quad E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,35 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{Cu}/\text{Zn}}^0 = \Delta E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,35 - (-0,76) = +1,1 \text{ Volt}$$

Abb. 122. EMK als Differenz $E_2^0 - E_1^0$

9.3.1 Normalpotenzial und Reaktionsrichtung

Das Normalpotenzial eines Redoxpaares charakterisiert sein Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen in wässriger Lösung.

Je **negativer** das Potenzial ist, umso stärker wirkt die reduzierte Form des Redoxpaares reduzierend (Reduktionsmittel), und je **positiver** das Potenzial ist, umso stärker wirkt die oxidierte Form des Redoxpaares oxidierend (Oxidationsmittel).

Beachte: Die nicht freiwillig verlaufende Reaktion (= umgekehrte Reaktionsrichtung) kann bisweilen durch Aufwendung von elektrischer Energie erzwungen werden (Elektrolyse) s. S. 191.

In einem Redoxsystem wie $Ox_2 + Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$ kann das oxidierbare Teilchen Red_1 von dem Oxidationsmittel Ox_2 nur oxidiert werden, wenn das Potenzial des Redoxpaares Ox_2/Red_2 positiver ist als dasjenige des Redoxpaares Ox_1/Red_1 . Analoges gilt für eine Reduktion.

Aus der Kenntnis der Redoxpotenziale kann man voraussagen, ob ein bestimmter Redoxvorgang möglich ist.

Tabelle 24. Metallischer Charakter

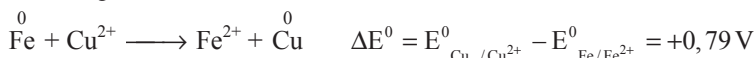
K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au	Pt
Leichtmetalle					Schwermetalle										Halbedelmetalle				
(unedel)					(unedel)										Edelmetalle				
					links										rechts				

Ein Blick auf die Tabelle 23 zeigt: Die reduzierende Wirkung der Redoxpaare nimmt von oben nach unten und in Tabelle 24 von links nach rechts ab. Die oxidierende Wirkung nimmt in der gleichen Richtung zu.

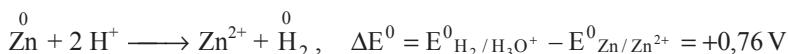
Redoxpaare mit negativem Redoxpotenzial stehen oberhalb bzw. links vom Wasserstoff, und Redoxpaare mit positivem Redoxpotenzial stehen unterhalb bzw. rechts vom Wasserstoff.

Besonderes Interesse beanspruchen die Normalpotenziale von Redoxpaaren, die aus Metallen und den Lösungen ihrer Ionen bestehen (Me/Me^{n+}).

- a) Metalle mit negativem Potenzial können die Ionen der Metalle mit positivem Potenzial reduzieren, d.h. die entsprechenden Metalle aus ihren Lösungen abscheiden. *Beispiel:*



- b) Lösen von Metallen in Säuren. Alle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe oberhalb bzw. links vom Wasserstoff stehen, lösen sich als „unedle“ Metalle in Säuren und setzen hierbei Wasserstoff frei. z.B.



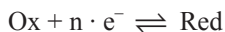
Hemmungserscheinungen wie Überspannung (z.B. verursacht durch Gasblasen auf der Metalloberfläche), Passivierung (Bildung einer dichten oxidischen Schutzschicht) verzögern bzw. verhindern bei manchen Metallen eine Reaktion mit Säuren. *Beispiele* hierfür sind Aluminium (Al), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Zink (Zn).

Die „edlen“ Metalle stehen unterhalb bzw. rechts vom Wasserstoff. Sie lösen sich nicht in Säuren wie HCl, jedoch teilweise in oxidierenden Säuren wie konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 .

9.4 Nernstsche Gleichung

Liegen die Reaktionspartner einer Zelle nicht unter Normalbedingungen vor, kann man mit einer von *Walther Nernst* 1889 formulierten Gleichung sowohl die EMK eines Redoxpaares (Halbzelle) als auch einer Zelle (Redoxsystem) berechnen.

1. Redoxpaar: Für die Berechnung des Potenzials E eines Redoxpaares lautet die Nernstsche Gleichung:



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}; \quad \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{F} = 0,059$$

Für $c(\text{Ox}) = 1$ und $c(\text{Red}) = 1$ folgt $E = E^0$

mit $T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$, $\ln x = 2,303 \lg x$, $F = 96522 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

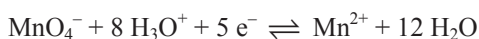
E^0 = Normalpotenzial des Redoxpaares aus Tabelle 23; R = allgemeine Gaskonstante, $R = 8,316 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T = Temperatur; F = Faraday-Konstante; n = Anzahl der bei dem Redoxvorgang verschobenen Elektronen.

$c(\text{Ox})$ symbolisiert das Produkt der Konzentration *aller* Reaktionsteilnehmer auf der Seite der oxidierten Form (Oxidationsmittel) des Redoxpaares. $c(\text{Red})$ symbolisiert das Produkt der Konzentrationen *aller* Reaktionsteilnehmer auf der Seite der reduzierten Form (Reduktionsmittel) des Redoxpaares. Die stöchiometrischen Koeffizienten treten als Exponenten der Konzentrationen auf.

Beachte: Bei korrekten Rechnungen müssen statt der Konzentrationen die Aktivitäten eingesetzt werden!

Beispiele:

- 1) Gesucht wird das Potenzial E des Redoxpaares $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$. Aus Tabelle 23 entnimmt man $E^0 = +1,5 \text{ V}$. Die vollständige Teilreaktion für den Redoxvorgang in der Halbzelle ist:



Die Nernstsche Gleichung lautet:

$$E = 1,5 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^{12}(\text{H}_2\text{O})}$$

$c^{12}(\text{H}_2\text{O})$ ist in E^0 enthalten, da $c(\text{H}_2\text{O})$ in verdünnter wässriger Lösung konstant ist und E^0 für wässrige Lösungen gilt.

Von einem anderen Standpunkt aus kann man auch sagen: Die Aktivität des Lösemittels in einer verdünnten Lösung ist annähernd gleich 1. Mit $c^{12}(\text{H}_2\text{O}) = 1$ erhält man:

$$E = 1,5 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

Man sieht, dass das Redoxpotenzial in diesem Beispiel stark pH-abhängig ist.

- 2) pH-abhängig ist auch das Potenzial des Redoxpaares $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$. Das Potenzial ist definitionsgemäß **Null** für $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 1,013 \text{ bar}$ (Normalwasserstoffelektrode). Über die Änderung des Potenzials einer Wasserstoffelektrode mit dem pH-Wert gibt die Nernstsche Gleichung Auskunft:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$E = 0 + 0,059 \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Für $\text{pH} = 7$, d.h. neutrales Wasser, ist das Potenzial: $-0,41 \text{ V}$!

2. Redoxsystem: $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$.

Für die EMK (ΔE) eines Redoxsystems ergibt sich aus der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_2^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} - E_1^0 - \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

oder

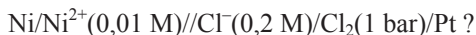
$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_2) \cdot c(\text{Red}_1)}{c(\text{Red}_2) \cdot c(\text{Ox}_1)}$$

E_2^0 bzw. E_1^0 sind die Normalpotenziale der Redoxpaare Ox_2/Red_2 bzw. Ox_1/Red_1 . E_2^0 soll positiver sein als E_1^0 , d.h. Ox_2/Red_2 ist das stärkere Oxidationsmittel.

Eine Reaktion läuft nur dann spontan von links nach rechts, wenn die Änderung der Freien Enthalpie $\Delta G < 0$ ist. Da die EMK der Zelle über die Gleichung $\Delta G = \pm n \cdot F \cdot \text{EMK}$ mit der Freien Enthalpie (Triebkraft) einer chemischen Reaktion zusammenhängt, folgt, dass die EMK ($= \Delta E$) größer als Null sein muss. (Zu dem Begriff **Freie Enthalpie** s. S. 254).

Beispiele:

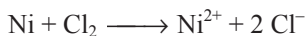
1) a) Wie groß ist das Potenzial der Zelle



b) Wie groß ist ΔG der Redoxreaktion ?

Lösung:

a) In die Redoxreaktion geht die Elektrizitätsmenge $2 \cdot F$ ein:



n hat deshalb den Wert 2. Die EMK der Zelle unter Normalbedingungen beträgt:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) - E^0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = +1,36 - (-0,25) = +1,61 \text{ V}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{Cl}_2) \cdot c(\text{Ni})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)} = +1,61 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1 \cdot 1}{0,01 \cdot 0,2^2} \\ &= 1,61 + 0,10 = 1,71 \text{ V} \end{aligned}$$

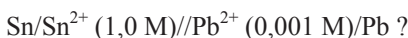
Für $c(\text{Cl}_2)$ und $c(\text{Ni})$ beachte die Normierungsbedingung, S. 208.

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{1}{K} \right) = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \lg K$$

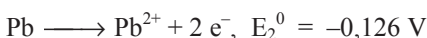
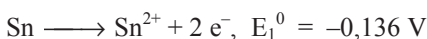
K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 25 °C.

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta G &= \pm n \cdot F \cdot \Delta E & \Delta G &= -2 \cdot 96522 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,71 \text{ V} \\ &= -330,1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} & (\text{da } 1 \text{ J} &= 1 \text{ Nm} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

2) Welchen Zahlenwert hat die EMK ($= \Delta E$) für die Zelle?



Lösung:



Die Reaktion der Zelle unter Normalbedingungen lautet:



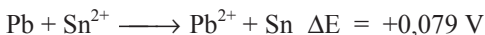
ΔE berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = 0,01 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{1,0} \\ &= 0,01 - 0,089 = -0,079 \text{ V} \end{aligned}$$

Aus dem Ergebnis geht hervor, dass die Zelle nicht in der angegebenen Weise arbeiten kann (ΔG wäre positiv!). Sie funktioniert aber in der umgekehrten Richtung, so dass wir schreiben können:



Damit ergibt sich die Redoxreaktion zu



Man sieht daraus, dass die Konzentrationen der Reaktionspartner die Richtung einer Redoxreaktion beeinflussen können.

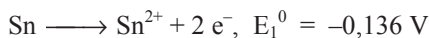
Beachte: Mit Konzentrationsänderungen durch **Komplexbildung** lässt sich ein Stoff „edler“ oder „unedler“ machen. Man kann damit den Ablauf von Redoxreaktionen in gewissem Umfang steuern.

- 3) Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante K_c für die Reaktion $\text{Sn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2$?

Bei 25 °C ($T = 298 \text{ K}$) gilt:

$$\lg K_c = \Delta E \cdot \frac{n}{0,059}$$

Lösung:



$$\lg K_{(25^\circ\text{C})} = [1,36 - (-0,136)] \frac{2}{0,059} = 50,5$$

$$K_{c(25^\circ\text{C})} = 10^{50,5}$$

9.5 Konzentrationskette

Die Abhängigkeit der EMK eines Redoxpaares bzw. eines Redoxsystems von der Konzentration (Aktivität) der Komponenten lässt sich zum Aufbau einer Zelle (Kette, galvanisches Element) ausnützen. Eine solche **Konzentrationskette** (Konzentrationszelle) besteht also aus den gleichen Stoffen in unterschiedlicher Konzentration.

Die Spannung der Kette lässt sich mit der *Nernstschen* Gleichung ermitteln.

9.6 Praktische Anwendung von galvanischen Elementen

Galvanische Elemente finden in **Batterien** (Primärelement) und **Akkumulatoren** (Sekundärelement) als Stromquellen vielfache Verwendung.

Anmerkung: *Primärelemente* können in der Regel nicht wieder „aufgeladen“ werden. D.h. die stromliefernde Reaktion ist meist nicht oder nicht genügend umkehrbar.

Beispiele:

9.6.1 Trockenbatterie (*Leclanché-Element*, Taschenlampenbatterie)

Anode (negativer Pol): Zinkblechzylinder; **Kathode** (positiver Pol): Braunstein (MnO_2), der einen inerten Graphitstab umgibt; **Elektrolyt**: konz. NH_4Cl -Lösung, oft mit Sägemehl angedickt ($\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$). Auch eine wässrige ZnCl_2 -Lösung wird verwendet.

Anodenvorgang: $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Kathodenvorgang: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$

Das Potenzial einer Zelle beträgt ca. 1,5 V.

Anmerkung: Die erwartete H_2 -Entwicklung wird durch die Anwesenheit von MnO_2 und mit Sauerstoff gesättigter Aktivkohle verhindert. H_2 wird zu H_2O oxidiert. Ist diese Oxidation nicht mehr möglich, bläht sich u.U. die Batterie auf und „läuft aus“.

9.6.2 Alkali-Mangan-Zelle

Die **alkaline-manganese-Zelle** ist eine Weiterentwicklung des *Leclanché*-Systems. Als Elektrolyt wird KOH-Lösung verwendet. Mit Lauge getränkte Zinkflitter bilden die Anode (negativer Pol). Die Elektrodenanordnung ist *umgekehrt* wie im *Leclanché*-Element. MnO_2 wird in zwei Stufen bis zu $\text{Mn}(\text{OH})_2$ umgesetzt. Man erreicht dadurch bis zu 50 % bessere Batterieleistungen.

Kathodenvorgang: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$

$\text{MnOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

9.6.3 Nickel-Cadmium-Batterie

Anodenvorgang: $\text{Cd} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$
(negativer Pol)

Kathodenvorgang: $\text{NiO}(\text{OH}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^-$
(positiver Pol)

Das Potenzial einer Zelle beträgt etwa 1,4 V.

9.6.4 Quecksilber-Batterie

Anode: Zn; *Kathode:* HgO/Graphitstab; Elektrolyt: feuchtes HgCl_2/KOH .

Anodenvorgang: $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$
(negativer Pol)

Kathodenvorgang: $\text{HgO} + 2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$
(positiver Pol)

Potenzial einer Zelle: ca. 1,35 V.

9.6.5 Brennstoffzellen

nennt man Versuchsanordnungen, in denen durch Verbrennen von H_2 , Kohlenwasserstoffen usw. *direkt* elektrische Energie erzeugt wird.

Beispiel: Redoxreaktion: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

9.6.5.1 Alkalische Zelle

Beide Reaktionsgase werden z.B. durch poröse „Kohleelektroden“ in konz. wässrige NaOH- oder KOH-Lösung eingegast. Die Elektroden enthalten als Katalysatoren z.B. Metalle der VIIIb-Gruppe des Periodensystems.

Anodenvorgang: $\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
(negativer Pol)

Kathodenvorgang: $2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{OH}^-$
(positiver Pol)

Bei der sog. *Sauren Zelle* verwendet man poröse Nickelplatten in verd. Schwefelsäure.

9.6.6 Akkumulatoren

sind regenerierbare galvanische Elemente, bei denen der Redoxvorgang, der bei der Stromentnahme abläuft, durch Anlegen einer äußeren Spannung (= Elektrolyse) umgekehrt werden kann.

Beispiele:

9.6.6.1 Bleiakku

Anode: Bleigitter, gefüllt mit Bleischwamm; **Kathode:** Bleigitter, gefüllt mit PbO_2 ; Elektrolyt 20–30 %ige H_2SO_4 .

Anodenvorgang: $\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ($\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4$)
(negativer Pol)

Kathodenvorgang: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$
(positiver Pol)

Das Potenzial einer Zelle beträgt ca. 2 V.

Beim *Aufladen* des Akkus wird aus PbSO_4 elementares Blei und PbO_2 zurückgebildet: $2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$

Beachte: Beim Entladen (Stromentnahme) wird H_2SO_4 verbraucht und H_2O gebildet. Dies führt zu einer Verringerung der Spannung. Durch Dichtemessungen der Schwefelsäure lässt sich daher der Ladungszustand des Akkus überprüfen.

9.6.6.2 Lithium-Ionenakku

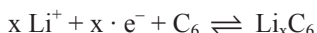
Grundprinzip: $\text{LiMO}_x + \text{C}_n \xrightleftharpoons[\text{Entladen}]{\text{Laden}} \text{Li}_{1-y}\text{MO}_x + \text{Li}_y\text{C}_n$

Negative Elektrode: M = Co, Mn, Ni; C = Graphit, Koks.

Positive Elektrode: Li^+ in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur wie z.B. Manganoxiden.

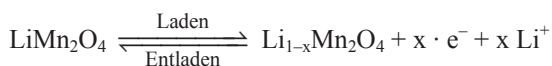
Negative Elektrode: Lithium bildet mit bestimmten Graphitsorten sog. Interkalationsverbindungen (Einlagerungsverbindungen). Dabei werden Li -Ionen in das Schichtgitter, bei gleichzeitiger Elektronenaufnahme und Abgabe, eingebracht. Das Ion wird formal entladen, es entsteht aber keine definierte chemische Verbindung.

Die Aufnahme und Abgabe von Li^+ -Ionen entspricht der Beziehung:



Während dieser Reaktion bleibt das Elektrodenpotenzial ziemlich konstant.

Positive Elektrode: Hier gibt es Einlagerungsverbindungen von Li^+ in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur, z.B. Manganoxiden.



In der galvanischen Zelle werden während des Lade- und Entladeprozesses nur Li^+ -Ionen absorbiert und freigesetzt. Diese pendeln zwischen den Elektroden.

Das System erreicht eine Zellspannung von ca. 3,6 V und eine Leistung von 120 Wh/kg und 270 Wh/L.

9.7 Elektrochemische Korrosion, Lokalelement

Die Bildung eines galvanischen Elements ist auch die Ursache für die **elektrochemische Korrosion**. Unter *Korrosion* eines Metalls versteht man allgemein seine Zerstörung durch chemische Reaktion. Berühren sich zwei Metalle in einer Elektrolytlösung wie z.B. CO_2 -haltigem Wasser (Regenwasser), entsteht an der Berührungsstelle ein sog. **Lokalelement**: Das unedle Metall (Anode) löst sich auf (korrodiert) und bildet mit OH^- -Ionen ein Oxidhydrat; an dem edlen Metall (Kathode) werden meist H_3O^+ -Ionen zu H_2 reduziert. Man kann die Bildung eines Lokalelements auch zum „kathodischen Korrosionsschutz“ verwenden. Als sog. *Opfer-, Aktiv- oder Schutzanode* (Pluspol) verwendet man z.B. Zn-, Mg-Legierungen.

Hierbei wird der zu schützende Werkstoff, der sich im Erdreich befindet (z.B. Stahltanks) oder von Wasser umgeben ist (z.B. Schiffsrümpfe, Schiffsschrauben), mit auswechselbaren Anoden z.B. Zn-, Mg-Legierungen leitend verbunden. Die Opfer-, Aktiv-, Schutzanode bildet den Pluspol einer galvanischen Zelle. Es fließt ein Strom zur Kathode und verhindert ihre Korrosion. Die Anode zersetzt sich allmählich unter Abgabe des Schutzstroms.

9.8 Elektrochemische Bestimmung von pH-Werten

9.8.1 Glaselektrode

Der pH-Wert kann für den Verlauf chemischer und biologischer Prozesse von ausschlaggebender Bedeutung sein. Elektrochemisch kann der pH-Wert durch folgendes Messverfahren bestimmt werden: Man vergleicht eine Spannung E_i , welche mit einer Elektrodenkombination in einer Lösung von bekanntem pH-Wert gemessen wird, mit der gemessenen Spannung E_a einer Probenlösung. Als Messelektrode wird meist die sog. **Glaselektrode** benutzt (Abb. 123). Sie besteht aus einem dickwandigen Glasrohr, an dessen Ende eine (meist kugelförmige) dünn-

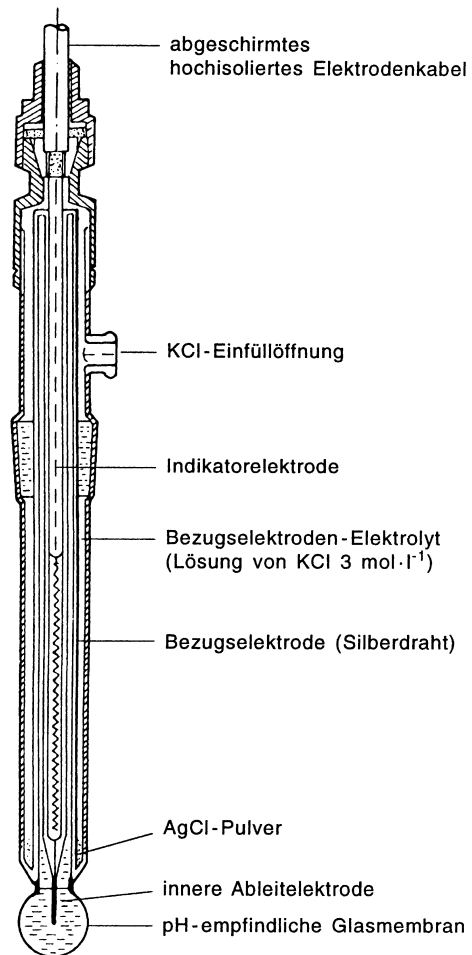


Abb. 123. Einstab-Glaselektrode

wandige Membran aus einer besonderen Glassorte angeschmolzen ist. Die Glaskugel ist mit einer Pufferlösung von bekanntem und konstantem pH-Wert gefüllt (*Innenlösung*). Sie taucht in die Probenlösung ein, deren pH-Wert gemessen werden soll (*Außenlösung*). An der Phasengrenze Glas/Lösung bildet sich eine Potenzialdifferenz ΔE (Potenzialsprung), die von der Acidität der Außenlösung abhängt.

Zur Messung der an der inneren (i) und äußeren (a) Membranfläche entstandenen Potenziale werden zwei indifferente **Bezugsselektroden** benutzt, wie z.B. zwei gesättigte Kalomelelektroden (Halbelement $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). Die innere Bezugselektrode ist in die Glaselektrode fest eingebaut. Die äußere Bezugselektrode taucht über eine KCl-Brücke (s. Abb. 123) in die Probenlösung. (Moderne Glaselektroden enthalten oft beide Elektroden in einem Bauelement kombiniert.)

Zusammen mit der Ableitelektrode bilden die Pufferlösung und die Probenlösung eine sog. *Konzentrationskette* (Konzentrationszelle). Für die EMK der Zelle (ΔE) ergibt sich mit der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta E = E_a - E_i = 0,059 \cdot \lg \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)_a}{c(\text{H}_3\text{O}^+)_i}$$

Da die H_3O^+ -Konzentration der Pufferlösung bekannt ist, kann man aus der gemessenen EMK den pH-Wert der Probenlösung berechnen bzw. an einem entsprechend ausgerüsteten Messinstrument (pH-Meter) direkt ablesen.

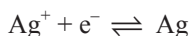
9.8.2 Elektroden 2. Art

In der Praxis benutzt man anstelle der Normalwasserstoffelektrode andere **Bezugsselektroden**, deren Potenzial auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen ist.

Besonders bewährt haben sich **Elektroden 2. Art**. Dies sind Anordnungen, in denen die Konzentration der potenzialbestimmenden Ionen durch die Anwesenheit einer schwerlöslichen, gleich ionigen Verbindung festgelegt ist.

Beispiele: **Kalomel-Elektrode** ($\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$) mit Hg_2Cl_2 (Kalomel), **Silber/Silberchlorid-Elektrode** (Ag/Ag^+).

Die potenzialbestimmende Reaktion bei der (Ag/AgCl)-Elektrode ist:



Für das Potenzial gilt:

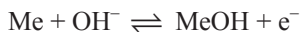
$$E = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = +0,81 \text{ V}$$

Die Aktivität a_{Ag^+} wird über das Löslichkeitsprodukt von AgCl durch die Aktivität der Cl^- -Ionen bestimmt.

9.8.3 Redoxelektroden

Außer der Glaselektrode gibt es andere Elektroden zur pH-Messung, die im Prinzip alle auf Redoxvorgängen beruhen. Die wichtigsten sind die **Wasserstoffelektrode** (s. S. 207), die **Chinhydronelektrode** (s. Bd. II) und **Metall-Metalloxydelektroden**, die teilweise industrielle Verwendung finden. Praktische Bedeutung haben vor allem die *Antimon-* und die *Bismutelektrode*. Das Potenzial wird durch folgende Gleichung bestimmt:

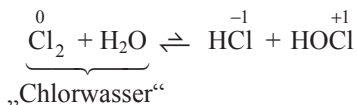


Über das Ionenprodukt des Wassers ergibt sich dann der gesuchte Zusammenhang zwischen dem Potenzial und dem pH-Wert.

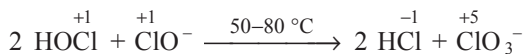
9.9 Spezielle Redoxreaktionen

Disproportionierungsreaktion heißt eine Redoxreaktion, bei der ein Element gleichzeitig in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe übergeht.

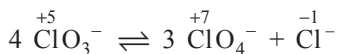
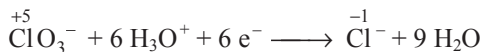
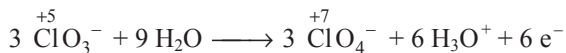
Leitet man z.B. Chlorgas in Wasser ein, bilden sich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht *Salzsäure* und *hypochlorige Säure HOCl*:



Beim Erwärmen von wässrigen HOCl-Lösungen bzw. der Lösungen ihrer Salze entstehen *HCl* und *Chlorsäure HClO₃* bzw. die entsprechenden Salze:



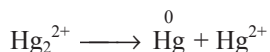
Durch Erhitzen von Chloraten wie KClO_3 auf ca. 400°C erhält man *Kaliumperchlorat KClO₄* und *Kaliumchlorid*:



Weitere Beispiele sind die Disproportionierung von *Salpetriger Säure* (HNO_2):



und die Disproportionierung von *Quecksilber(I)-Verbindungen*:



Komproportionierung oder **Synproportionierung** nennt man den zur Disproportionierung umgekehrten Vorgang. Hierbei bildet sich aus einer *höheren* **und** einer *tieferen* Oxidationsstufe eine *mittlere* Oxidationsstufe.

Beispiel:



Diese Reaktion wird großtechnisch zur Entschwefelung von Rauchgasen, z.B. in Kohlekraftwerken, angewandt (**Claus-Prozess**, *Carl Friedrich Claus*, 1883).

10 Säure-Base-Systeme

Die Vorstellungen über die Natur der Säuren und Basen haben sich im Laufe der Zeit zu leistungsfähigen Theorien entwickelt. Eine erste allgemein brauchbare Definition für Säuren stammt von *Robert Boyle* (1663). Weitere Meilensteine auf dem Weg zu den heutigen Theorien setzten u.a. *Antoine Laurent de Lavoisier*, *Justus von Liebig* und *Svante Arrhenius*. Die Säure-Base-Definition von *Arrhenius* ist auf Wasser beschränkt und nur noch von historischem Interesse: Säuren geben H^+ -Ionen ab, Basen geben OH^- -Ionen ab. Heute werden Säure-Base-Systeme vor allem durch die Theorien von *Johannes Nicolaus Brønsted* (1923) und *Thomas Lowry* sowie durch die Elektronentheorie von *Gilbert Newton Lewis* (1923) beschrieben.

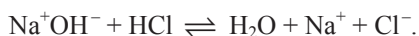
10.1 Brønstedsäuren und –basen; pH-Wert

Säuren sind — nach *Brønsted* — **Protonendonatoren** (Protonenspender). Das sind Stoffe oder Teilchen, die H^+ -Ionen abgeben können, wobei ein Anion A^- (= Base) zurückbleibt. *Beispiele:* Salzsäure HCl , Salpetersäure HNO_3 , Schwefelsäure H_2SO_4 , Essigsäure CH_3COOH , Schwefelwasserstoff H_2S . Außer diesen *Neutralsäuren* gibt es auch *Kationsäuren* und *Anionsäuren*.

Beachte: Diese Theorie ist nicht auf Wasser als Lösemittel beschränkt!

Basen sind **Protonenakzeptoren**. Das sind Stoffe oder Teilchen, die H^+ -Ionen aufnehmen können.

Beispiele: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$

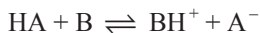


Kationbasen und *Anionbasen* werden auf S. 233 und 234 besprochen.

Salze sind Stoffe, die in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind. *Beispiele:* Na^+Cl^- , Ammoniumchlorid (NH_4^+Cl^-), Na_2SO_4 , CaSO_4 .

Eine Säure kann ihr Proton nur dann abgeben, d.h. als Säure reagieren, wenn das Proton von einer Base aufgenommen wird. Für eine Base liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die saure oder basische Wirkung einer Substanz ist also eine Funktion des jeweiligen Reaktionspartners, denn Säure-Base-Reaktionen sind **Protonenübertragungsreaktionen (Protolysen)**.

Protonenaufnahme bzw. -abgabe sind reversibel, d.h. bei einer Säure-Base-Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein. Es heißt **Säure-Base-Gleichgewicht** oder **Protolysegleichgewicht**:

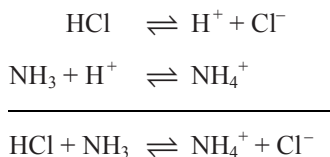


Mit den Säuren: HA und BH^+ und den Basen: B und A^- . Bei der Rückreaktion wirkt A^- als Base und BH^+ als Säure. Man bezeichnet A^- als die zu HA *korrespondierende* (konjugierte) Base. HA ist die zu A^- *korrespondierende* (konjugierte) Säure. HA und A^- nennt man ein **korrespondierendes** (konjugiertes) **Säure-Base-Paar**.

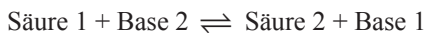
Für ein Säure-Base-Paar gilt: Je leichter eine Säure (Base) ihr Proton abgibt (aufnimmt), d.h. je stärker sie ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Base (Säure).

Die Lage des Protolysegleichgewichts wird durch die Stärke der beiden Basen (Säuren) bestimmt. Ist B stärker als A^- , so liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichung.

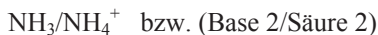
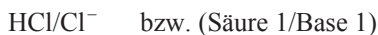
Beispiel:



allgemein:



Die Säure-Base-Paare sind:



Substanzen oder Teilchen, die sich einer starken Base gegenüber als Säure verhalten und von einer starken Säure H^+ -Ionen übernehmen und binden können, heißen **Ampholyte** (*amphotere* Substanzen). Welche Funktion ein Ampholyt ausübt, hängt vom Reaktionspartner ab. *Beispiele:* H_2O , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , H_2NCOOH .

Wasser, H_2O , ist als sehr schwacher amphoterer Elektrolyt in ganz geringem Maße dissoziiert:



H^+ -Ionen sind wegen ihrer im Verhältnis zur Größe hohen Ladung nicht existenzfähig. Sie liegen solvatisiert vor: $\text{H}^+ \cdot x \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_5\text{O}_2^+, \text{H}_7\text{O}_3^+, \text{H}_9\text{O}_4^+ = \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ etc. Zur Vereinfachung schreibt man nur das erste Ion **H_3O^+** (= **Hydronium-Ion**).

Man formuliert die Dissoziation von Wasser meist als **Autoprotolyse** (Wasser reagiert mit sich selbst):



Das Massenwirkungsgesetz ergibt für diese Reaktion:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} = K$$

$$\text{oder} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{K_W}$$

K ist die **Protolysekonstante** des Wassers. Ihr Zahlenwert ist:

$$K_{(293 \text{ K})} = 3,26 \cdot 10^{-18}$$

Da die Eigendissoziation des Wassers außerordentlich gering ist, kann die Konzentration des undissoziierten Wassers $c(\text{H}_2\text{O})$ als nahezu konstant angenommen und gleichgesetzt werden der Ausgangskonzentration $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (bei 20°C). (1 Liter H_2O wiegt bei 20°C 998,203 g; dividiert man durch $18,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ergeben sich für $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.)

Mit diesem Zahlenwert für $c(\text{H}_2\text{O})$ erhält man:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) &= 3,26 \cdot 10^{-18} \cdot 55,4^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ &= \mathbf{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = K_W} \end{aligned}$$

Die Konstante **K_W** heißt das **Ionenprodukt des Wassers**.

Für $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \mathbf{10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Anmerkungen: Der Zahlenwert von K_W ist abhängig von der Temperatur (Tabelle 25). Für genaue Rechnungen muss man statt der Konzentrationen die Aktivitäten verwenden, s. S. 282.

Tabelle 25. Temperaturabhängigkeit von K_W

K_W in $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	0,116	0,608	1,103	5,985	59,29
$^\circ\text{C}$	0	18	25	50	100

Reines Wasser reagiert neutral, d.h. weder sauer noch basisch.

Man kann auch allgemein sagen:

Eine wässrige Lösung reagiert dann *neutral*, wenn in ihr die Wasserstoffionenkonzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ den Wert $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hat.

Die Zahlen 10^{-14} oder 10^{-7} sind vom Typ $a \cdot 10^{-b}$. Bildet man hiervon den negativen dekadischen Logarithmus, erhält man:

$$-\lg a \cdot 10^{-b} = b - \lg a$$

Für den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der **Wasserstoffionenkonzentration** hat man aus praktischen Gründen das Symbol **pH** (von potentia hydrogenii) eingeführt. Den zugehörigen Zahlenwert bezeichnet man als den **pH-Wert** (1909 eingeführt vom Dänen *Søren Sørensen*) einer Lösung:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der H_3O^+ -Konzentration (genauer: H_3O^+ -Aktivität).

Analog gilt:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Der pH-Wert ist ein Maß für die „Acidität“ bzw. „Basizität“ einer verdünnten wässrigen Lösung.

Eine **neutrale** Lösung hat den pH-Wert 7 (bei $T = 22^\circ\text{C}$) **pH = 7**

In **sauren** Lösungen überwiegen die H_3O^+ -Ionen und es gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{oder} \quad \text{pH} < 7$$

In **alkalischen** (basischen) Lösungen überwiegt die OH^- -Konzentration. Hier ist:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{oder} \quad \text{pH} > 7$$

Anmerkung: „pH-neutral“ heißt, der pH-Wert ist 7. „Hautneutral“ bezeichnet den physiologischen pH-Wert der gesunden Haut von ca. 5,5. Blutplasma: pH = 7,4; Magensaft: pH = 1,4; Wein: pH = 2,8–3,8; Regen (Reinluftgebiete): pH = 5,6.

Benutzt man das Symbol p allgemein für den negativen dekadischen Logarithmus einer Größe (z.B. pOH, pK_w), lässt sich das Ionenprodukt von Wasser auch schreiben als:

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

Mit dieser Gleichung kann man über die OH^- -Ionenkonzentration auch den pH-Wert einer alkalischen Lösung errechnen (Tabelle 26).

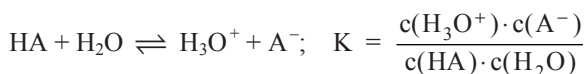
Tabelle 26. pH-Wert Berechnung

pH				pOH
0	1 M	starke Säure, z.B. 1 M HCl,	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^0 = 1$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$	14
1	0,1 M	starke Säure, z.B. 0,1 M HCl,	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-13}$	13
2	0,01 M	starke Säure, z.B. 0,01 M HCl,	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$	12
•				•
•				•
•				•
•				•
7	Neutralpunkt, reines Wasser, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$			7
•				•
•				•
•				•
•				•
12	0,01 M	starke Base, z.B. 0,01 M NaOH,	$c(\text{OH}^-) = 10^{-2}$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-12}$	2
13	0,1 M	starke Base, z.B. 0,1 M NaOH,	$c(\text{OH}^-) = 10^{-1}$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-13}$	1
14	1 M	starke Base, z.B. 1 M NaOH,	$c(\text{OH}^-) = 10^0$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14}$	0
pH				pOH

Beachte: Außerhalb der normalen pH-Skala gilt die Beziehung: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$ nicht mehr. In diesen Fällen muss man $\text{pH} = \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ setzen. S. hierzu S. 282. Manchmal findet man die Bezeichnungen „übersauer“ für $\text{pH} < 0$ und „überalkalisch“ für $\text{pH} > 14$.

10.2 Säure- und Basestärke

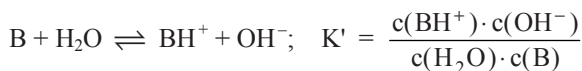
Wir betrachten die Reaktion einer **Säure HA** mit **H₂O**:



Solange mit verdünnten Lösungen der Säure gearbeitet wird, kann $c(\text{H}_2\text{O})$ als konstant angenommen und in die Gleichgewichtskonstante (Protolysekonstante) einbezogen werden:

$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{K_s} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (\text{manchmal auch } K_a, a \text{ von acid})$$

Für die Reaktion einer **Base B** mit **H₂O** gelten analoge Beziehungen:



$$K' \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_B = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

Die Konstanten K_S und K_B nennt man **Säure-** bzw. **Basekonstante**. Sie sind ein Maß für die Stärke einer Säure bzw. Base. Analog dem pH-Wert formuliert man den $\text{p}K_S$ bzw. $\text{p}K_B$ -Wert:

$$\text{p}K_S = -\lg K_S \quad \text{und} \quad \text{p}K_B = -\lg K_B$$

Zwischen den $\text{p}K_S$ - und $\text{p}K_B$ -Werten korrespondierender Säure-Base-Paare gilt die Beziehung:

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14 \quad (K_S \cdot K_B = 10^{-14})$$

Anmerkung: $\text{p}K_S$ bzw. $\text{p}K_B$ heißen auch *Säure-* bzw. *Baseexponent*. Sie sind nämlich der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von K_S und K_B .

10.2.1 Starke Säuren und starke Basen

Starke Säuren haben $\text{p}K_S$ -Werte < 1 , und **starke Basen** haben $\text{p}K_B$ -Werte < 0 , d.h. $\text{p}K_S$ -Werte > 14 (Tabelle 27).

In wässrigen Lösungen starker Säuren und Basen reagiert die Säure oder Base praktisch vollständig mit dem Wasser, d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ bzw. $c(\text{OH}^-)$ ist gleich der Gesamtkonzentration der Säure bzw. Base, $C_{\text{Säure}}$ bzw. C_{Base} .

Der **pH-Wert** ist daher leicht auszurechnen.

Beispiele:

Säure: gegeben: 0,01 M wässrige HCl-Lösung = $C_{\text{Säure}}$; gesucht: pH-Wert.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,01 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = 2$$

Base: gegeben: 0,1 M NaOH = C_{Base} ; gesucht: pH-Wert.

$$c(\text{OH}^-) = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pOH} = 1; \quad c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14};$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = 13$$

10.2.2 Schwache Säuren und schwache Basen

Bei **schwachen Säuren** bzw. **Basen** (Tabelle 27) kommt es nur zu unvollständigen Protolysen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem alle beteiligten Teilchen in messbaren Konzentrationen vorhanden sind.



Tabelle 27. Starke und schwache Säure-Base-Paare

pK _S	Säure	← korrespondierende →				Base	pK _B
≈ -10	sehr	HClO ₄	Perchlorsäure	ClO ₄ ⁻	Perchloration	sehr	≈ 24
-6	starke	HCl _{aq}	Salzsäure	Cl ⁻	Chloridion	schwache	20
-3	Säure	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	HSO ₄ ⁻	Hydrogen-sulfation	Base	17
-1,76	Die Stärke der Säure nimmt ab ↓	H ₃ O ⁺	Oxoniumion	H ₂ O	Wasser ¹⁾	Die Stärke der Base nimmt zu ↓	15,76
1,92		H ₂ SO ₃	Schweflige Säure	HSO ₃ ⁻	Hydrogen-sulfition		12,08
1,92		HSO ₄ ⁻	Hydrogen-sulfation	SO ₄ ²⁻	Sulfation		12,08
1,96		H ₃ PO ₄	Orthophosphorsäure	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogen-phosphation		12,04
4,76		HAc	Essigsäure	Ac ⁻	Acetation		9,25
6,52		H ₂ CO ₃	Kohlensäure	HCO ₃ ⁻	Hydrogen-carbonation		7,48
7		HSO ₃ ⁻	Hydrogen-sulfition	SO ₃ ²⁻	Sulfition		7
9,25		NH ₄ ⁺	Ammoniumion	NH ₃	Ammoniak		4,75
10,4		HCO ₃ ⁻	Hydrogen-carbonation	CO ₃ ²⁻	Carbonation		3,6
15,76	sehr	H ₂ O	Wasser	OH ⁻	Hydroxidion	sehr	-1,76
24	Säure	OH ⁻	Hydroxidion	O ²⁻	Oxidion	Base	-10

1) Wegen $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, um H⁺, OH⁻ und H₂O in die Tabelle aufnehmen zu können. Bei der Ableitung von K_W über die Aktivitäten ist pK_S(H₂O) = 14 und pK_S(H₃O⁺) = 0.

Aus Säure und H₂O entstehen gleich viele H₃O⁺- und A⁻-Ionen, d.h. c(A⁻) = c(H₃O⁺) = x. Die Konzentration der undissoziierten Säure c = c(HA) ist gleich der Anfangskonzentration der Säure C₀(Säure) minus x; denn wenn x H₃O⁺-Ionen gebildet werden, werden x Säuremoleküle verbraucht. Bei schwachen Säuren ist x gegenüber C₀(Säure) vernachlässigbar, und man darf C₀(Säure) = C_{Säure} setzen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} \quad \left| = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \right.$$

$$K_S \cdot c(\text{HA}) = c^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

mit c(HA) = C_{Säure} ergibt sich durch Logarithmieren und mit pK_S = -lg K_S sowie pH = -lg (c(H₃O⁺)):

$$\text{pK}_S - \lg C_{\text{Säure}} = 2 \cdot \text{pH}$$

Für den pH-Wert gilt:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_s - \lg C_{\text{Säure}}}{2}$$

Beachte: Bei **sehr verdünnten schwachen** Säuren ist die Protolyse so groß ($\alpha \geq 0,62$, s. S. 235), dass diese Säuren wie starke Säuren behandelt werden müssen. Für sie gilt:

$$\text{pH} = -\lg C$$

Analoges gilt für **sehr verdünnte schwache** Basen.



Aus Base und H_2O entstehen gleich viele OH^- - und BH^+ -Ionen, d.h. $c(\text{OH}^-) = c(\text{BH}^+)$. Bei schwachen Basen darf man $c(\text{B}) = C_0(\text{Base}) = C_{\text{Base}}$ setzen (= Anfangskonzentration der Base).

MWG (Massenwirkungsgesetz):

$$K_B = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}; \quad K_B \cdot c(\text{B}) = c^2(\text{OH}^-)$$

Mit $c(\text{B}) = C_{\text{Base}}$ ergibt sich durch Logarithmieren und mit $\text{pK}_B = -\lg K_B$ sowie $\text{pOH} = -\lg(c(\text{OH}^-))$

$$\text{pK}_B - \lg C_{\text{Base}} = 2 \cdot \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{pK}_B - \lg C_{\text{Base}}}{2}$$

Mit $\text{pOH} + \text{pH} = 14$ erhält man

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{\text{pK}_B - \lg C_{\text{Base}}}{2} \quad \text{oder}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_s + \lg C_{\text{Base}})$$

Beispiele:

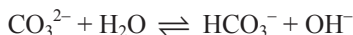
Säure: gegeben: 0,1 M HCN-Lösung; $\text{pK}_{\text{S}_{\text{HCN}}} = 9,4$; gesucht: pH-Wert.

$$C = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = \frac{9,4+1}{2} = 5,2$$

Säure: gegeben: 0,1 M CH_3COOH ; $\text{pK}_{\text{S}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,76$; gesucht: pH-Wert.

$$C = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = \frac{4,76+1}{2} = 2,88$$

Base: gegeben: 0,1 M Na_2CO_3 -Lösung; gesucht: pH-Wert.
 Na_2CO_3 enthält das basische CO_3^{2-} -Ion, das mit H_2O reagiert:



Das HCO_3^- -Ion ist die zu CO_3^{2-} konjugierte Säure mit $\text{pK}_\text{S} = 10,4$.
 Aus $\text{pK}_\text{S} + \text{pK}_\text{B} = 14$ folgt $\text{pK}_\text{B} = 3,6$. Damit wird

$$\text{pOH} = \frac{3,6 - \lg 0,1}{2} = \frac{3,6 - (-1)}{2} = 2,3 \quad \text{und} \quad \text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

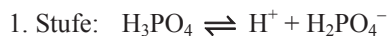
Zum pH-Wert in Lösungen von Ampholyten s. Bd. II.

10.3 Mehrwertige Säuren

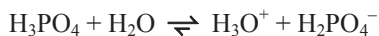
Im Gegensatz zu *einwertigen* Säuren der allgemeinen Formel HA sind *mehrwertige* (mehrbasige, mehrprotonige) Säuren Beispiele für **mehrstufig dissoziierende Elektrolyte**. Hierzu gehören Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Kohlensäure (H_2CO_3). Sie können ihre Protonen schrittweise abgeben. Für jede Dissoziationsstufe bzw. Protolyse gibt es eine eigene Dissoziationskonstante K bzw. Säurekonstante K_S mit einem entsprechenden pK_S -Wert.

H_3PO_4 :

Als **Dissoziation** formuliert

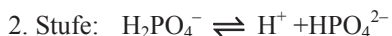


Als **Protolyse** formuliert



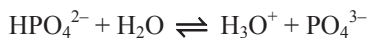
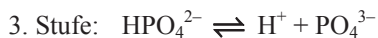
$$K_{\text{S}_1} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad \text{pK}_{\text{S}_1} = 1,96$$



$$K_{\text{S}_2} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

$$= 6,1 \cdot 10^{-8}; \quad \text{pK}_{\text{S}_2} = 7,21$$



$$K_{\text{S}_3} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$= 4,7 \cdot 10^{-13}; \quad \text{pK}_{\text{S}_3} = 12,32$$

Gesamtreaktion:



$$K_{1,2,3} = \frac{c^3(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$K_{1,2,3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Bei einer Lösung von H_3PO_4 spielt die dritte Protolysereaktion praktisch keine Rolle

Im Falle einer Lösung von Na_2HPO_4 ist auch pK_{S_3} maßgebend.

H_2CO_3 : Es wird nur die Protolyse formuliert.

1. Stufe:



$$K_{\text{S}_1} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pK}_{\text{S}_1} = 6,52$$

2. Stufe



$$K_{\text{S}_2} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 3,9 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pK}_{\text{S}_2} = 10,4$$

Gesamtreaktion:



$$K_{\text{S}_{1,2}} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_{\text{S}_1} \cdot K_{\text{S}_2}$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{pK}_{\text{S}_{1,2}} = \text{pK}_{\text{S}_1} + \text{pK}_{\text{S}_2} = 16,92$$

Bei der ersten Stufe ist zu beachten, dass nur ein kleiner Teil des in Wasser gelösten CO_2 als H_2CO_3 vorliegt. pK_{S_1} bezieht sich hierauf.

Bei genügend großem Unterschied der K_{S} bzw. pK_{S} -Werte kann man jede Stufe für sich betrachten. **Ausschlaggebend für den pH-Wert ist meist die 1. Stufe.** Während nämlich die Abspaltung des ersten Protons leicht und vollständig erfolgt, werden alle weiteren Protonen sehr viel schwerer und unvollständig abgespalten. Das Anion erhält nämlich beim Abspalten eines Protons eine höhere negative Ladung, welche eine erneute Protonenabspaltung erschwert.

Daher gilt: $\text{pK}_{\text{S}_1} < \text{pK}_{\text{S}_2} < \text{pK}_{\text{S}_3}$.

Die einzelnen Dissoziationsstufen können oft in Form ihrer Salze isoliert werden.

Beispiele (mit Angaben über die Reaktion in Wasser):

Natriumdihydrogenphosphat NaH_2PO_4 (primäres Natriumphosphat) (sauer), Dinatriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4 (sekundäres Natriumphosphat) (basisch), Trinatriumphosphat Na_3PO_4 (tertiäres Natriumphosphat) (stark basisch), Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 (basisch), Natriumcarbonat Na_2CO_3 (stark basisch) und andere Alkalicarbonat wie Kaliumcarbonat K_2CO_3 und Lithiumcarbonat Li_2CO_3 .

10.3.1 Mehrwertige Basen

Außer *einwertigen* Basen der allgemeinen Formel B gibt es auch *mehrwertige* Basen wie z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10.3.2 Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen in Wasser

Salze aus einer starken Säure und einer starken Base wie NaCl reagieren beim Lösen in Wasser neutral. Die hydratisierten Na^+ -Ionen sind so schwache Protonendonatoren, dass sie gegenüber Wasser nicht sauer reagieren. Die Cl^- -Anionen sind andererseits so schwach basisch, dass sie aus dem Lösemittel keine Protonen aufnehmen können.

Es gibt nun auch Salze, deren Anionen infolge einer Protolysereaktion mit Wasser OH^- -Ionen bilden. Es sind sog. **Anionbasen**. Die stärkste Anion-Base in Wasser ist OH^- . Weitere *Beispiele*: CN^- oder



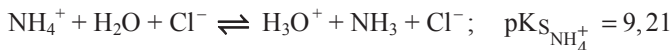
$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{B}} - \lg C_{\text{Salz}}$$

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

Anionsäuren sind z.B. HSO_4^- und H_2PO_4^-

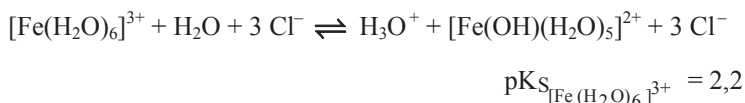


Kationsäuren entstehen durch Protolysereaktionen beim Lösen bestimmter Salze in Wasser. *Beispiele* für Kationsäuren sind das NH_4^+ -Ion und hydratisierte, mehrfach geladene Metallkationen:



$$\text{pH} = \frac{9,21 - \lg C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{2} \quad \Bigg| \quad = \frac{\text{pK}_{\text{S}} - \lg C_{\text{Salz}}}{2}$$

$$(\text{Für } C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ist } \text{pH} = \frac{9,21+1}{2} = 5,1.)$$



In allen Fällen handelt es sich um Kationen von Salzen, deren Anionen schwächere Basen als Wasser sind, z.B. Cl^- , SO_4^{2-} . Die Lösungen von hydratisierten Kationen reagieren umso stärker sauer, je kleiner der Radius und je höher die Ladung, d.h. je größer die Ladungsdichte des Metallions ist.

Betrachtet man die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ oder $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ mit H_3O^+ , so verhalten sich die Kationen wie eine Base. Man nennt sie daher auch **Kationbasen**.

10.4 Neutralisationsreaktionen

Neutralisationsreaktionen nennt man allgemein die Umsetzung einer Säure mit einer Base. Hierbei hebt die Säure die Basewirkung bzw. die Base die Säurewirkung mehr oder weniger vollständig auf.

Lässt man z.B. äquivalente Mengen wässriger Lösungen von starken Säuren und Basen miteinander reagieren, ist das Gemisch weder sauer noch basisch, sondern neutral. Es hat den pH-Wert 7. Handelt es sich nicht um starke Säuren und starke Basen, so kann die Mischung einen pH-Wert $\neq 7$ aufweisen, s. S. 236.

Allgemeine Formulierung einer Neutralisationsreaktion:



Beispiel: Salzsäure + Natronlauge



$$\Delta H = -57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Metall-Kationen und die Säurerest-Anionen bleiben wie in diesem Fall meist gelöst und bilden erst beim Eindampfen der Lösung **Salze**.

Beachte: Die Rückreaktion ist die „Hydrolyse des Salzes“ (NaCl).

Das Beispiel zeigt deutlich:

Die Neutralisationsreaktion ist eine Protolyse, d.h. eine Übertragung eines Protons von der Säure H_3O^+ auf die Base OH^- unter Bildung von Wasser.



Da starke Säuren praktisch vollständig dissoziiert sind, wird bei allen Neutralisationsreaktionen gleich konzentrierter Hydroxidlösungen mit verschiedenen starken Säuren immer die gleiche Wärmemenge (Neutralisationswärme) von $57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei.

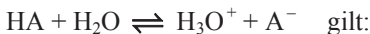
Beachte: Ein Beispiel für eine *Neutralisationsreaktion ohne Wasserbildung* ist die Reaktion von NH_3 mit HCl in der Gasphase: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$.

Genau verfolgen lassen sich Neutralisationsreaktionen durch die Aufnahme von pH-Diagrammen (Titrationskurven) bei Titrationen.

10.5 Protolysegrad

Anstelle des Dissoziationsgrads α von S. 189 kann man auch einen **Protolysegrad α** analog definieren:

Für die Protolysereaktion:



$$\alpha = \frac{\text{Konzentration protolysierter HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse}}$$

Mit c = Gesamtkonzentration HA und $c(\text{HA})$, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, $c(\text{A}^-)$, den Konzentrationen von HA, H_3O^+ , A^- im Gleichgewicht ergibt sich:

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

Man gibt α entweder in Bruchteilen von 1 (z.B. 0,5) oder in Prozenten (z.B. 50 %) an.

Das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz** lautet für die Protolyse:

$$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K_s$$

Für *starke* Säuren ist $\alpha \approx 1$ (bzw. 100 %).

Für *schwache* Säuren ist $\alpha \ll 1$, und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c}}$$

Daraus ergibt sich:

Der Protolysegrad einer schwachen Säure wächst mit abnehmender Konzentration c, d.h. zunehmender Verdünnung.

Beispiel: 0,1 M CH₃COOH: $\alpha = 0,013$; 0,001 M CH₃COOH: $\alpha = 0,125$.

10.6 Titrationskurven

Titrieren heißt, die unbekannte Menge eines gelösten Stoffes dadurch ermitteln, dass man ihn durch Zugabe einer geeigneten Reagenzlösung mit genau bekanntem Gehalt (Wirkungsgrad, Titer) quantitativ von einem chemisch definierten Anfangszustand in einen ebenso gut bekannten Endzustand überführt. Man misst dabei die verbrauchte Menge Reagenzlösung z.B. mit einer Bürette (Volumenmessung).

Das Ende der Umwandlungsreaktion soll von selbst erkennbar sein oder leicht erkennbar gemacht werden können.

Gesucht wird der **Äquivalenzpunkt** (= theoretischer Endpunkt). Hier ist die dem gesuchten Stoff äquivalente Menge gerade verbraucht. (Der Titrationsgrad ist 1.)

Bestimmt man z.B. den Säuregehalt einer Lösung durch Zugabe einer Base genau bekannten Gehalts, indem man die Basenmenge misst, die bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht wird, und verfolgt man diese Titration durch Messung des jeweiligen pH-Wertes der Lösung, so erhält man Wertepaare. Diese ergeben graphisch die Titrationskurve der Neutralisationsreaktion. Der Wendepunkt der Kurve beim Titrationsgrad 1 $\hat{=}$ 100 % Neutralisation entspricht dem Äquivalenzpunkt.

Anmerkung: **Maßlösung** heißt eine Lösung bekannten Gehalts (bekannter *Molarität*, Äquivalenzkonzentration) s. hierzu Bd. III.

Beispiele: **Säure/Base-Titrationen** (= Acidimetrie und Alkalimetrie)

1. Starke Säure/starke Base. *Beispiel:* 0,1 M HCl/0,1 M NaOH. Vorgelegt wird 0,1 M HCl (Abb. 124).

Hier fallen Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt (pH = 7) zusammen!

2. Titration einer schwachen Base wie Ammoniak mit HCl: Abb. 125.

3. Titration einer schwachen Säure wie Essigsäure mit NaOH: Abb. 126.

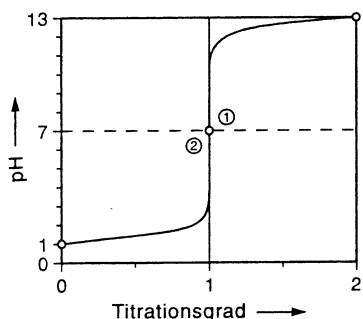


Abb. 124. pH-Diagramm zur Titration von sehr starken Säuren mit sehr starken Basen. 0,1 M HCl/0,1 M NaOH

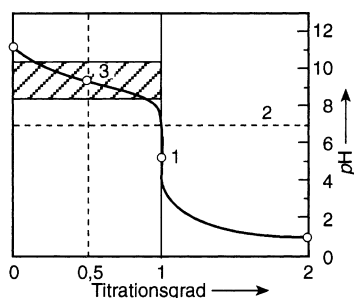


Abb. 125. pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von NH_3 mit einer sehr starken Säure

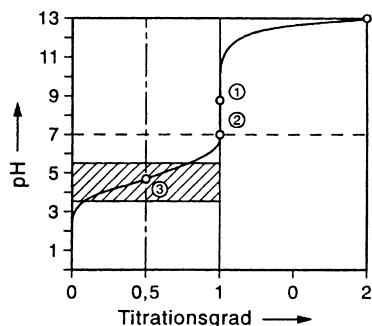


Abb. 126. pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von CH_3COOH mit einer sehr starken Base

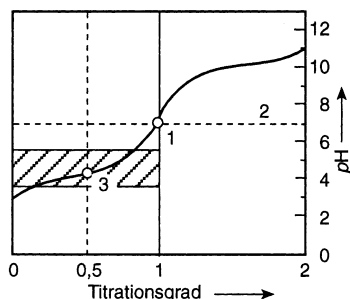


Abb. 127. Titration von 0,1 M CH_3COOH mit 0,1 M NH_3 -Lösung

1 = Äquivalenzpunkt; 2 = Neutralpunkt ($\text{pH} = 7$); 3 = Halbneutralisationspunkt: $\text{pH} = \text{pK}_s$ (Titrationsgrad $0,5 \hat{=} 50\%$) s. S. 236. Schraffiert: Pufferbereich ($\text{pK}_s \pm 1$) s. S. 240

4. Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base oder umgekehrt.

Je schwächer die Säure bzw. Base, desto kleiner ist die pH-Änderung am Äquivalenzpunkt. Der Reagenzzusatz ist am Wendepunkt so groß, dass eine einwandfreie Feststellung des Äquivalenzpunktes nicht mehr möglich ist. Der pH-Wert des Äquivalenzpunktes hängt von den Dissoziationskonstanten der beiden Reaktionspartner ab. Er kann im sauren oder alkalischen Gebiet liegen. In Abb. 127 ist ein Sonderfall angegeben.

Bemerkungen: Der Wendepunkt einer Titrationskurve, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, weicht umso mehr vom Neutralpunkt ($\text{pH} = 7$) ab, je schwächer die Säure oder Base ist. Bei der Titration *schwacher Säuren* liegt er im alkalischen, bei der Titration *schwacher Basen* im sauren Gebiet. Der Sprung im Äquivalenzpunkt, d.h. die größte Änderung des pH-Wertes bei geringster Zugabe von Reagenzlösung ist umso kleiner, je schwächer die Säure bzw. Lauge ist.

10.7 pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen

Protonenübertragungen in wässrigen Lösungen verändern den pH-Wert. Dieser wiederum beeinflusst die Konzentrationen konjugierter Säure/Base-Paare.

Die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung (Puffergleichung)** von *Lawrence Joseph Henderson* (1908) und *Karl Albert Hasselbalch* (erweitert 1916) gibt diesen Sachverhalt wieder. Man erhält sie auf folgende Weise:



wenden wir auf diese Protolysereaktion der Säure HA das MWG an:

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

dividieren durch K_S und $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und logarithmieren anschließend, ergibt sich:

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

$$\text{oder } \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \text{bzw. } \text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \quad \text{oder}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Säure})}$$

Berechnet man mit dieser Gleichung für bestimmte pH-Werte die prozentualen Verhältnisse an Säure und korrespondierender Base (HA/A^-) und stellt diese graphisch dar, entstehen Kurven, die als **Pufferungskurven** bezeichnet werden (Abb. 128–130). Abb. 128 zeigt die Kurve für $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Die Kurve gibt die Grenze des Existenzbereichs von Säure und korrespondierender Base an: bis $\text{pH} = 3$ existiert nur CH_3COOH ; bei $\text{pH} = 5$ liegt 63,5 %, bei $\text{pH} = 6$ liegt 95 % CH_3COO^- vor; ab $\text{pH} = 8$ existiert nur CH_3COO^- .

Abb. 129 gibt die Verhältnisse für das System $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ wieder. Bei $\text{pH} = 6$ existiert nur NH_4^+ , ab $\text{pH} = 12$ nur NH_3 . Will man die NH_4^+ -Ionen quantitativ in NH_3 überführen, muss man durch Zusatz einer starken Base den pH-Wert auf 12 erhöhen. Da NH_3 unter diesen Umständen flüchtig ist, **„treibt die stärkere Base die schwächere aus“**. Ein analoges Beispiel für eine Säure ist das System $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (Abb. 130).

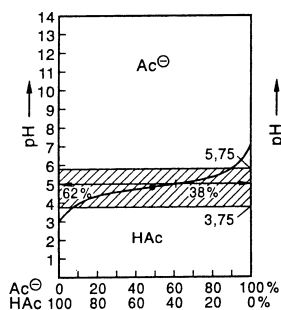


Abb. 128.
HAc: $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} = 4,75$
▨ = Pufferbereich

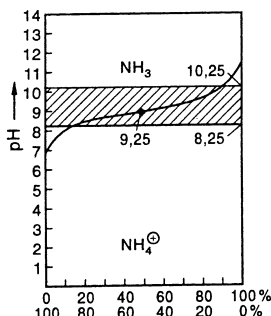


Abb. 129.
 NH_4^+ : $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} = 9,25$
 $x = \text{pK}_\text{S}$ -Wert

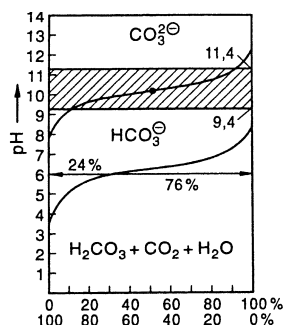


Abb. 130.
 HCO_3^- : $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} = 10,40$

10.7.1 Bedeutung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung

- Bei bekanntem pH-Wert kann man das Konzentrationsverhältnis von Säure und konjugierter Base berechnen.
- Bei $\text{pH} = \text{pK}_\text{S}$ ist $\lg c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) = \lg 1 = 0$, d.h. $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$.
- Ist $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, so ist der pH-Wert gleich dem pK_S -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt den Wendepunkt der Pufferungskurven in Abb. 128–130 dar. Vgl. Abb. 124–127.
- Pufferlösungen können verdünnt werden, ohne dass sich der pH-Wert merklich ändert. Erklärung: Der pH-Wert hängt vom K_S -Wert und vom Verhältnis $c(\text{Salz})/c(\text{Säure})$ ab. Dieses bleibt bei der Verdünnung gleich!
- Die Gleichung gibt auch Auskunft darüber, wie sich der pH-Wert ändert, wenn man zu Lösungen, die eine schwache Säure (geringe Protolyse) und ihr Salz (konjugierte Base) oder eine schwache Base und ihr Salz (konjugierte Säure) enthalten, eine Säure oder Base zugibt.

Enthält die Lösung eine Säure und ihr Salz bzw. eine Base und ihr Salz in etwa gleichen Konzentrationen, so bleibt der pH-Wert bei Zugaben von Säure bzw. Base in einem bestimmten Bereich, dem Pufferbereich des Systems, nahezu konstant (Abb. 128–130).

Lösungen mit diesen Eigenschaften heißen **Pufferlösungen**, **Puffersysteme** oder **Puffer**.

Eine Pufferlösung besteht aus einer schwachen Brønsted-Säure (-Base) und der korrespondierenden Base (bzw. korrespondierenden Säure).

Sie vermag je nach der Stärke der gewählten Säure bzw. Base die Lösung in einem ganz bestimmten Bereich (**Pufferbereich**) gegen Säure- bzw. Basezusatz zu puffern.

Ein günstiger Pufferungsbereich erstreckt sich über etwa je einen pH-Wert auf beiden Seiten des pK_S -Wertes der zugrunde liegenden schwachen Säure.

Eine Pufferlösung hat die **Pufferkapazität 1**, wenn der Zusatz von $c_{eq} = 1$ mol Säure oder Base zu einem Liter Pufferlösung den pH-Wert um 1 Einheit ändert. **Maximale Pufferkapazität** erhält man für ein molares Verhältnis von Säure zu Salz von 1:1. Geeignete Puffersysteme können aus Tabellen entnommen werden.

Pufferlösungen besitzen in der physiologischen Chemie besondere Bedeutung, denn viele Körperflüssigkeiten, z.B. Blut ($pH = 7,39 \pm 0,05$), sind gepuffert (**physiologische Puffersysteme**).

10.7.2 Wichtige Puffersysteme des Blutes

10.7.2.1 Bicarbonatpuffer (Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer)



H_2CO_3 ist praktisch vollständig in CO_2 und H_2O zerfallen:



Die Kohlensäure wird jedoch je nach Verbrauch aus den Produkten wieder nachgebildet. Bei der Formulierung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung für den Bicarbonatpuffer muss man daher die CO_2 -Konzentration im Blut mitberücksichtigen:

$$pH = pK'_{S_{H_2CO_3}} + \lg \frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3 + CO_2)}$$

$$\text{mit } pK'_{S_{H_2CO_3}} = \frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3 + CO_2)}$$

(K'_S ist die scheinbare Protolysekonstante der H_2CO_3 , die den Zerfall in $H_2O + CO_2$ berücksichtigt.)

10.7.2.2 Phosphatpuffer

Mischung aus $H_2PO_4^-$ (primäres Phosphat) und HPO_4^{2-} (sekundäres Phosphat):



$$pH = pK_{H_2PO_4^-} + \lg \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)}$$

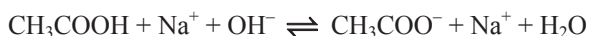
10.7.3 Acetatpuffer

Ein weiteres wichtiges Puffersystem ist der **Acetatpuffer** (Essigsäure/Acetat-Gemisch):

- 1) **Säurezusatz:** Gibt man zu der Lösung aus $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ etwas verdünnte HCl, so reagiert das H_3O^+ -Ion der vollständig protolysierten HCl mit dem Acetatanion und bildet undissoziierte Essigsäure. Das Acetatanion fängt also die Protonen der zugesetzten Säure ab, wodurch der pH-Wert der Lösung konstant bleibt:



- 2) **Basezusatz:** Gibt man zu der Pufferlösung wenig verdünnte Natriumhydroxid-Lösung NaOH, reagieren die OH^- -Ionen mit H^+ -Ionen der Essigsäure zu H_2O :



Da CH_3COOH als schwache Säure wenig protolysiert ist, ändert auch der Verbrauch an Essigsäure durch die Neutralisation den pH-Wert nicht merklich.

Die zugesetzte Base wird von dem Puffersystem „abgepuffert“.

Zahlenbeispiel für die Berechnung des pH-Wertes eines Puffers:

Gegeben:

Lösung 1 = 1 L Pufferlösung, die 0,1 mol Essigsäure CH_3COOH ($\text{pK}_\text{S} = 4,76$) und 0,1 mol Natriumacetat-Lösung ($\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$) enthält.

Der pH-Wert des Puffers berechnet sich zu:

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Gegeben:

Lösung 2 = 1 ml Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) mit $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sie enthält 0,001 mol NaOH.

Gesucht: pH-Wert der Mischung aus Lösung 1 und Lösung 2.

0,001 mol NaOH neutralisieren die äquivalente Menge = 0,001 mol CH_3COOH . Hierdurch wird $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,099$ und $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,101$.

Der pH-Wert der Lösung berechnet sich zu:

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{0,101}{0,099} = 4,76 + \lg 1,02 = 4,76 + 0,0086 = 4,7686$$

10.7.4 Messung von pH-Werten

Eine genaue Bestimmung des pH-Wertes ist potentiometrisch mit der sog. *Glas-elektrode* möglich, s. S. 219. Weniger genau arbeiten sog. pH-Indikatoren oder Farbindikatoren.

Farbindikatoren (Tabelle 28) sind Substanzen, deren wässrige Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ihre Farbe ändern können. Es sind *Säuren (HIn)*, die eine andere Farbe (Lichtabsorption) haben als ihre *korrespondierenden Basen (In⁻)*. Zwischen beiden liegt folgendes Gleichgewicht vor:



Hierfür gilt:

$$K_{\text{SHIn}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

Säurezusatz verschiebt das Gleichgewicht nach links. Die Farbe von HIn wird sichtbar.

Basezusatz verschiebt das Gleichgewicht nach rechts. Die Farbe von In⁻ wird sichtbar.

Anmerkung: Die geringe Menge des zugegebenen Indikators beeinflusst den pH-Wert der Lösung praktisch nicht.

Am Farbumschlagpunkt gilt:

$$\begin{aligned} c(\text{HIn}) &= c(\text{In}^-) && \text{damit wird} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) &= K_{\text{SHIn}} && \text{oder} \quad \mathbf{pH = pK_{SHIn}} \end{aligned}$$

D.h. der Umschlagspunkt eines Farbindikators liegt bei seinem pK_S-Wert, der dem pH-Wert der Lösung entspricht.

Tabelle 28. Beispiele für Indikatoren

Indikator	Umschlagsgebiet (pH)	Übergang sauer nach basisch
Thymolblau	1,2–2,8	rot - gelb
Methylorange	3,0–4,4	rot - orangegelb
Kongorot	3,0–5,2	blauviolett - rot
Methylrot	4,4–6,2	rot - gelb
Bromthymolblau	6,2–7,6	gelb - blau
Phenolphthalein	8,0–10,0	farblos - rot

Ein brauchbarer Umschlagsbereich ist durch zwei pH-Werte begrenzt:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}_{\text{HIn}}} \pm 1$$

Das Auge erkennt die Farben erst bei einem 10fachen Überschuss der einzelnen Komponenten in der Lösung. Für $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) = 10$ ist nur die Farbe von In^- und für $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) = 0,1$ ist nur die Farbe von HIn zu sehen.

Durch Kombination von Indikatoren kann man die Genauigkeit auf 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten bringen. Häufig benutzt man Indikatorpapiere (mit Indikatoren getränkte und anschließend getrocknete Papierstreifen). Beliebte sind sog. **Universalindikatoren**, die aus Mischungen von Indikatoren mit unterschiedlichen Umschlagsbereichen bestehen. Hier tritt bei jedem pH-Wert eine andere Farbe auf.

Verwendung finden Farbindikatoren außer zur pH-Wertbestimmung auch zur Bestimmung des stöchiometrischen Endpunktes bei der Titration einer Säure oder einer Base.

10.8 Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen

Auch in **nichtwässrigen Systemen** sind Säure-Base-Reaktionen möglich.

Bei Anwendung der Säure-Base-Theorie von *Brønsted* ist eine Säure-Base-Reaktion auf solche nichtwässrige Lösemittel beschränkt, in denen Protonenübertragungsreaktionen möglich sind. Geeignete Lösemittel sind z.B. Eisessig, konz. H_2SO_4 , konz. HNO_3 , Alkohole, Ether, Ketone, NH_3 (flüssig).

Beispiele:

10.8.1 Reaktionen in flüssigen Säuren

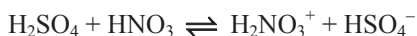
Autoprotolyse von HNO_3 und CH_3COOH :



Das Autoprotolysegleichgewicht liegt hier weitgehend auf der linken Seite.

Schwache Basen wie Anilin und Pyridin werden in Eisessig weitgehend protolysiert.

Gegenüber stärkeren Säuren wie Perchlorsäure und Schwefelsäure wirken Essigsäure und Salpetersäure als Basen:

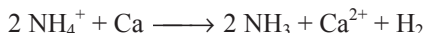


10.8.2 Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Ammoniak ist wie Wasser ein Ampholyt ($pK_S > 23$). Autoprotolyse in flüssigem Ammoniak:



Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite. Das Ionenprodukt $c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-) = 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. NH_4^+ reagiert in flüssigem Ammoniak mit unedlen Metallen unter Wasserstoffentwicklung:



Säuren wie Essigsäure, die in Wasser schwache Säuren sind, sind in flüssigem Ammoniak starke Säuren:



10.9 Elektronentheorie der Säuren und Basen nach *Lewis*

Wir haben gesehen, dass *Bronsted*-Säuren Wasserstoffverbindungen sind und *Bronsted*-Basen ein freies Elektronenpaar besitzen müssen, um ein Proton aufnehmen zu können.

Es gibt nun aber sehr viele Substanzen, die saure Eigenschaften haben, ohne dass sie Wasserstoffverbindungen sind. Ferner gibt es in nichtwasserstoffhaltigen (nichtprototropen) Lösemitteln Erscheinungen, die Säure-Base-Vorgängen in Wasser oder anderen prototropen Lösemitteln vergleichbar sind. Eine Beschreibung dieser Reaktionen ist mit der nach *Gilbert Newton Lewis* (1923) benannten Elektronentheorie der Säuren und Basen möglich.

Eine **Lewis-Säure** ist ein Molekül mit einer unvollständig besetzten Valenzschale (Elektronenpaarlücke), das zur Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann.

Eine Lewis-Säure ist demnach ein Elektronenpaar-Akzeptor.

Beispiele: SO_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 und alle Zentralteilchen von Komplexen.

Eine **Lewis-Base** ist eine Substanz, die ein Elektronenpaar zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung stellen kann.

Eine Lewis-Base ist ein Elektronenpaar-Donator.

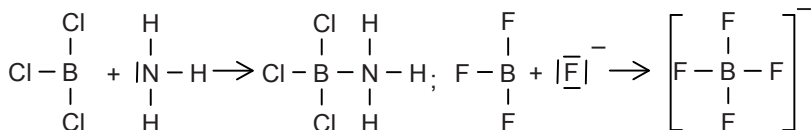
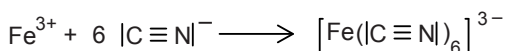
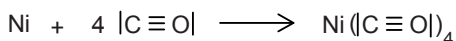
Beispiele: $|\text{NH}_3|$, $|\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3|$, OH^- , NH_2^- , C_6H_5^- , Cl^- , O^{2-} , SO_3^{2-} .

Beachte: Eine *Lewis*-Säure ist ein Elektrophil. Eine *Lewis*-Base ist ein Nucleophil (vgl. Bd. II).

Eine Säure-Base-Reaktion besteht nach *Lewis* in der Ausbildung einer Atombindung zwischen einer *Lewis*-Säure und einer *Lewis*-Base.

Die Stärke einer *Lewis*-Säure bzw. *Lewis*-Base hängt daher vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

Beispiele für Säure-Base-Reaktionen nach *Lewis*:

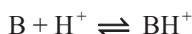


10.10 Supersäuren

Es gibt auch Substanzen, deren Acidität in wasserfreiem Zustand um mehrere Zehnerpotenzen (bis 10^{10}) größer ist als die der stärksten wässrigen Säuren. Sie werden gewöhnlich als *Supersäuren* bezeichnet. Für diese Säuren muss die pH-Skala nach *Sørensen* durch eine andere Aciditätsskala ersetzt werden, da der pH-Wert nur für Wasser als Lösemittel definiert ist. Zur Quantifizierung der Säurestärke von Supersäuren führten *Louis P. Hammett* und *Alden J. Deyrup* 1932 die so genannte *Hammett*-Funktion H_0 ein.

Der Protonierungsgrad $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$ einer schwachen organischen Base *B* in dem supersauren Medium wird dabei als Maß für die Stärke einer Supersäure angesehen.

Aus dem Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht lässt sich herleiten:



$$K_{\text{BH}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+}} \quad \text{mit der Aktivität } a = c \cdot f \text{ (s. S. 283)}$$

$$\frac{c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}} = \frac{1}{K_{\text{BH}^+}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$$

$$H_0 = -\log a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} = -\log K_{\text{BH}^+} + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}}$$

Nimmt man an, dass f_B/f_{BH^+} gleich ist für verschiedene Basen in einer bestimmten Lösung, so lässt sich, wenn man c_{BH^+}/c_B experimentell bestimmt hat, über:

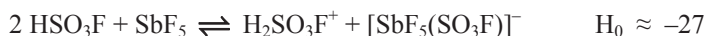
$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

die Säurestärke bestimmen. Die experimentelle Bestimmung von c_{BH^+}/c_B kann spektrofotometrisch, konduktometrisch, elektrochemisch, kinetisch, IR-spektroskopisch oder NMR-spektroskopisch erfolgen.

Nach *Ronald J. Gillespie* gilt für Supersäuren:

$$H_0 \leq -12.$$

Beispiele für Supersäuren: H_2SO_4 wasserfrei; Fluorsulfonsäure HSO_3F ; eine Mischung von HSO_3F und SbF_5 („*magic acid*“) im Verhältnis 1:9; HF/SbF_5 .



Supersäuren ermöglichen u.a. die Darstellung von Kationen wie S_8^{2+} , I_2^+ und Carboniumionen in der organischen Chemie (Bd. II).

10.11 Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen

Nach *Ralph G. Pearson* (1967) kommt fast jede chemische Bindung durch eine Säure-Base-Reaktion zustande. In seinem **HSAB-Konzept** (Hard and Soft Acids and Bases) unterscheidet er zwischen *harten* und *weichen* Säuren und Basen.

Säuren nach Pearson sind allgemein Elektronenakzeptoren.

Harte Säuren sind wenig polarisierbare Moleküle und Ionen mit hoher positiver Ladung und kleinem Radius (hohe Ladungsdichte). **Weiche Säuren** sind gut polarisierbare Moleküle und Ionen mit niedriger positiver Ladung und großem Radius.

Basen nach Pearson sind allgemein Elektronendonatoren (Elektronendonoren). Weiche Basen sind leichter polarisierbar als harte Basen.

Starke Bindungen (mit starkem ionischen Bindungsanteil) werden nun nach diesem Konzept ausgebildet zwischen *harten Basen* **und** *harten Säuren* oder *weichen Basen* **und** *weichen Säuren*.

Schwache Bindungen mit vorwiegend kovalentem Bindungsanteil bilden sich bei der Reaktion von *weichen Basen* **mit** *harten Säuren* bzw. von *harten Basen* **mit** *weichen Säuren*.

Tabelle 29. Auswahl von Säuren und Basen nach dem HSAB-Konzept

Säuren	
„harte“ Säuren:	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cl^{7+} , BF_3 , CO_2 , HX , R_3C^+ , RCO^+
„weiche“ Säuren:	Cs^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2 , BH_3 , Metalle, ICN , CH_3Mg^+ , RS^+ , HO^+
Grenzfälle:	Fe^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , SO_2
Basen	
„harte“ Basen:	H_2O , ROH , ROR , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , RO^- , OH^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^-
„weiche“ Basen:	RSH , RSR , R_3P , C_6H_6 , C_2H_4 , CO , RS^- , Br^- , CN^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R^- , RNC^-
Grenzfälle:	$C_6H_5NH_2$, Pyridin, N_3^- , Cl^- , NO_2^-

Das HSAB-Konzept wird auch häufig mit Erfolg auf Komplexverbindungen angewandt. Man erklärt damit die Stabilität von Komplexen mit Zentralionen unterschiedlicher Oxidationsstufe. Eine Auswahl von Säuren und Basen nach dem HSAB-Konzept zeigt Tabelle 29.

11 Energetik chemischer Reaktionen (Grundlagen der Thermodynamik)

Die *Thermodynamik* ist ein wesentlicher Teil der allgemeinen Wärmelehre. Sie befasst sich mit den quantitativen Beziehungen zwischen der Wärmeenergie und anderen Energieformen. Die Thermodynamik geht von nur wenigen — aus Experimenten abgeleiteten — Axiomen aus, den sog. *Hauptsätzen der Thermodynamik*.

Ein Zentralbegriff in der Thermodynamik ist der Begriff des *Systems*. **Unter einem System versteht man eine beliebige Menge Materie mit den sie einschließenden physikalischen (realen) oder gedachten Grenzen, die sie vom Rest des Universums d.h. von ihrer Umgebung abschließen.**

Man unterscheidet u.a.:

Abgeschlossene oder **isolierte Systeme**, die weder Energie (z.B. Wärme, Arbeit) noch Materie (Masse) mit ihrer Umgebung austauschen. (*Beispiel*: geschlossene (ideale) Thermosflasche.)

Geschlossene Systeme, die durchlässig sind für Energie, aber undurchlässig für Materie (Masse). (*Beispiel*: Verschlussene und gefüllte Glasflasche.)

Offene Systeme, welche mit ihrer Umgebung sowohl Energie als auch Materie austauschen können. (*Beispiel*: der lebende Organismus)

Der Zustand eines Systems hängt von sog. **Zustandsgrößen** oder Zustandsvariablen ab wie Temperatur, Volumen, Druck, Konzentration, Innere Energie, Enthalpie, Entropie und Freie Enthalpie. Jede Zustandsgröße kann als Funktion anderer Zustandsgrößen dargestellt werden. Eine solche Darstellung heißt **Zustands-gleichung**.

11.1 I. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)

Ein System besitzt einen bestimmten Energieinhalt, die sog. **Innere Energie U** (gemessen in J). U kann aus den verschiedensten Energieformen zusammengesetzt sein z.B. kinetische Energie, Schwingungsenergie, potentielle Energie usw. Die Innere Energie ist eine Zustandsfunktion, d.h. sie hängt ausschließlich vom Zustand des Systems ab. ΔU bezeichnet die Änderung von U.

Für die Summe aus der Inneren Energie U und dem Produkt aus Druck p und Volumen V führt man aus praktischen Gründen als neue Zustandsfunktion die **Enthalpie H** (Wärmeinhalt, gemessen in J) ein:

$$H = U + p \cdot V$$

Beachte: Der Absolutwert der Enthalpie ist nicht messbar. Es können nur Änderungen der Enthalpie gemessen werden.

Die **Änderung der Enthalpie ΔH** ergibt sich zu:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p$$

Für einen **isobaren** Vorgang (bei konstantem Druck) wird wegen $\Delta p = 0$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

D.h.: Die Änderung der Enthalpie ΔH ist gleich der Summe der Änderung der Inneren Energie ΔU und der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ bei konstantem Druck.

Für Reaktionen, die ohne Volumenänderung ablaufen, gilt: $\Delta H = \Delta U$.

11.1.1 Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$

Wir betrachten die *isobare* Durchführung einer mit Volumenvergrößerung verbundenen Gasreaktion (Abb. 131):

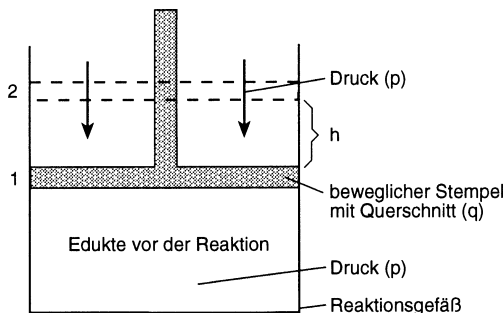


Abb. 131. Isobare Durchführung einer mit Volumenvergrößerung verbundenen Gasreaktion

(1) Anfangsstellung des Stempels; (2) Endstellung des Stempels. In dem Reaktionsgefäß soll unter isobaren Bedingungen eine isotherme Reaktion ablaufen. Hierbei vergrößert sich das Gasvolumen V um den Betrag ΔV . Durch die Volumenvergrößerung wird der bewegliche Stempel gegen den konstanten Gegendruck (p) um die Höhe (h) nach oben gedrückt. Die hierbei geleistete Arbeit ist die Volumenarbeit $W_{\Delta V}$:

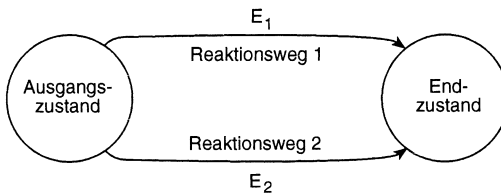
$$W_{\Delta V} = -p \cdot q \cdot h = -p \cdot \Delta V \quad \text{mit } q \cdot h = \Delta V$$

$W_{\Delta V}$ erhält das negative Vorzeichen, wenn wie hier eine Expansion erfolgt. Bei einer Kompression wird $W_{\Delta V}$ positiv.

Auskunft über Änderungen der Inneren Energie von Systemen gibt der

I. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die von irgendeinem System während eines Vorganges insgesamt abgegebene oder aufgenommene Energiemenge ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig. Sie ist unabhängig vom Weg: $E_1 = E_2$:



Für **abgeschlossene (isolierte) Systeme** folgt aus dem I. Hauptsatz, dass die Summe aller Energieformen konstant ist oder:

In einem abgeschlossenen System ist die Innere Energie U konstant, d.h. die Änderung der Inneren Energie ΔU ist gleich Null:

$$U = \text{const.} \quad \text{oder} \quad \Delta U = 0$$

Für **geschlossene Systeme** folgt aus dem I. Hauptsatz:

Die Änderung der Inneren Energie ΔU eines geschlossenen Systems ist gleich der Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge ΔQ und Arbeit ΔW :

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Das bedeutet:

Führt man einem geschlossenen System von außen Energie zu, z.B. in Form von Wärme und Arbeit, so erhöht sich seine Innere Energie um den zugeführten Energiebetrag.

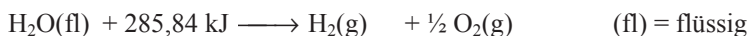
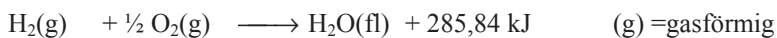
Eine andere Formulierung des I. Hauptsatzes ist der „Satz von der Erhaltung der Energie“.

Energie kann übertragen und umgewandelt, aber nicht zerstört oder erzeugt werden.

11.1.2 Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen sind sowohl mit Materie- als auch mit Energieumsatz verknüpft.

Die thermochemischen Reaktionsgleichungen für die Bildung von Wasser aus den Elementen und die Zersetzung von Wasser in die Elemente sind:



Die Wärmemenge, die bei einer Reaktion frei wird oder verbraucht wird, heißt **Reaktionswärme**.

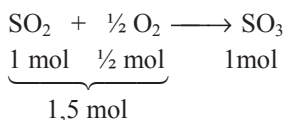
Die Reaktionswärme ist definiert als Energieumsatz in kJ pro *Formelumsatz*. Der Formelumsatz ist ein der Reaktionsgleichung entsprechender Molumsatz.

Vorstehend schrieben wir die Energiemenge, die bei einer Reaktion umgesetzt wird, auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung und benutzten das Pluszeichen für „freiwerdende Energie“. In diesem Fall betrachtet man den Energieumsatz von einem Standpunkt außerhalb des Systems. Die Energie wird dabei wie ein Reaktionspartner behandelt. Die Reaktionswärme heißt dann auch positive bzw. negative **Wärmetönung**.

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck. Zur Beschreibung der energetischen Verhältnisse verwendet man daher zweckmäßigerweise die **Reaktionsenthalpie ΔH** (Reaktionswärme bei konstantem Druck) an Stelle von ΔU .

Beispiel zum Unterschied von ΔH und ΔU :

Die katalytische Umsetzung von SO_2 zu SO_3 erfolgt formal nach der Gleichung:



Führt man die Reaktion bei $V = \text{konst.}$, d.h. $\Delta V = 0$ z.B. in einem Kalorimeter durch, findet man bei $T = 298 \text{ K}$ den Wert für $\Delta U^0 = -97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bei $p = \text{konst.}$, d.h. $\Delta p = 0$ findet man bei $T = 298 \text{ K}$ den Wert für $\Delta H^0 = -98,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Differenz beträgt $1,2 \text{ kJ}$.

Da sich während der Reaktion das Volumen von 1,5 Volumenanteilen auf 1 Volumenanteil verringert, muss zur Verkleinerung des Volumens von *außen* die Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ geleistet werden.

Erklärung: Die Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ errechnet man mit der *allgemeinen Gasgleichung* (s. S. 164):

$$\begin{aligned} p \cdot \Delta V &= n \cdot R \cdot T \\ &= 0,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \\ &= 1,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ΔH ist die Differenz zwischen der Enthalpie des Anfangszustandes und des Endzustandes.

Für eine chemische Reaktion ist:

$$\Delta H = \sum H_{\text{Produkte}} - \sum H_{\text{Edukte}}$$

Für Elemente in ihrem stabilsten Zustand wird bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1,013 \text{ bar}$ bzw. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ die Enthalpie H (willkürlich) gleich Null gesetzt: $H^0 = 0$.

Für Reaktionen, die unter *Standardbedingungen* verlaufen, ersetzt man ΔH durch $\Delta H^0 = \text{Standardreaktionsenthalpie}$. $\Delta H^0_{(25 \text{ }^\circ\text{C})}$ heißt die *Normalreaktionsenthalpie*. Von vielen Substanzen sind ihre Werte tabelliert.

Anmerkung: *Standardbedingungen* sind: $1,013 \text{ bar}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reine Phasen, ideales Verhalten von Gasen.

Aus $H_A + H_B = H_C + H_D - \Delta H$ folgt für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$:

Wird bei einer Reaktion Energie frei (verbraucht), so wird diese den Edukten entzogen (zugeführt). Die zugehörige Reaktionsenthalpie ΔH erhält dann ein negatives (positives) Vorzeichen.

Bei dieser Vorzeichengebung verlegt man den Beobachterstandpunkt **in** das System.

Eine Reaktion, bei der Energie frei wird (negative Reaktionsenthalpie), heißt *exotherm*.

Eine Reaktion, die Energie verbraucht (positive Reaktionsenthalpie), heißt *endotherm*.

Häufig sind Reaktionsenthalpien nicht direkt messbar. Mit Hilfe des *Hess'schen Wärmesatzes* (*Germain Henri Hess*, 1840) — einer speziellen Form des I. Hauptsatzes — kann man sie oft rechnerisch ermitteln.

11.1.3 Hess'scher Satz der konstanten Wärmesummen

Lässt man ein chemisches System von einem Anfangszustand in einen Endzustand einmal direkt und das andere Mal über Zwischenstufen übergehen, so ist die auf dem direkten Weg auftretende Wärmemenge gleich der Summe der bei den Einzelschritten (Zwischenstufen) auftretenden Reaktionswärmen.

Beispiel: Die Reaktionsenthalpie der Umsetzung von Graphitkohlenstoff und Sauerstoff in Kohlenmonoxid ist nicht direkt messbar, da stets ein Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) entsteht. Man kennt aber die Reaktionsenthalpie sowohl der Umsetzung von Kohlenstoff zu CO₂ als auch diejenige der Umsetzung von CO zu CO₂. Die Umwandlung von Kohlenstoff in CO₂ kann man nun einmal direkt durchführen oder über CO als Zwischenstufe. Mit Hilfe des Hess'schen Satzes lässt sich damit $\Delta H^0_{C \rightarrow CO}$ ermitteln.



2. Reaktionsweg:



Gesamtreaktion von



Daraus ergibt sich: $\Delta H^0_{C \rightarrow CO} + (-283,1 \text{ kJ}) = -393,7 \text{ kJ}$

oder $\Delta H^0_{C \rightarrow CO} = -110,6 \text{ kJ}$

11.2 II. Hauptsatz der Thermodynamik — Triebkraft chemischer Reaktionen

Neben dem Materie- und Energieumsatz interessiert bei chemischen Reaktionen auch die Frage, ob sie in eine bestimmte Richtung ablaufen können oder nicht (ihre Triebkraft).

Ein Maß für die Triebkraft irgendeines Vorganges (mit p und T konstant) ist die **Änderung der sog. Freien Enthalpie ΔG** (Reaktionsarbeit, Nutzarbeit) beim Übergang von einem Anfangszustand in einen Endzustand. (Zur Definition von ΔG s. S. 255.) Im angelsächsischen Sprachraum verwendet man anstelle von „Freier Enthalpie“ die Bezeichnung „Freie Energie“.

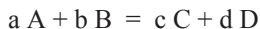
Bei chemischen Reaktionen ist

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{Produkte}} - \Sigma G_{\text{Edukte}}$$

Verläuft eine Reaktion unter Standardbedingungen, erhält man die Änderung der **Freien Enthalpie** im **Standardzustand** ΔG^0 . Man nennt sie manchmal auch **Standardreaktionsarbeit**. Von vielen Substanzen sind die ΔG^0 -Werte tabelliert. ($\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})}$ heißt auch **Normalreaktionsarbeit**.)

Für Elemente in ihrem stabilsten Zustand bei 25°C und 1,013 bar bzw. $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wird G^0 (willkürlich) gleich Null gesetzt: $G^0 = 0$.

Die Änderung der Freien Enthalpie für die Umsetzung



ergibt sich unter Standardbedingungen:

$$\Delta G^0_r = c \cdot G^0_C + d \cdot G^0_D - a \cdot G^0_A - b \cdot G^0_B$$

Der Index r soll andeuten, dass es sich um die Änderung der Freien Enthalpie bei der Reaktion handelt. G^0_A ist die Freie Enthalpie von 1 Mol A im Standardzustand.

Beispiel: Berechne $\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})}$ für die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) mit Sauerstoff (O_2) nach der Gleichung:



$$\Delta G^0_{(\text{CCl}_4)} = -60,67 \text{ kJ}; \quad \Delta G^0_{(\text{CO}_2)} = -394,60 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^0_{(\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CO}_2)} = [-394,60] - [60,67] = -333,93 \text{ kJ}$$

Weshalb CCl_4 trotz negativem ΔG nicht spontan verbrennt, wird auf S. 274 erklärt (kinetisch kontrollierte Reaktion).

Bevor wir uns damit befassen, welche Faktoren den Wert von ΔG bestimmen, müssen wir die Begriffe „**reversibel**“ und „**irreversibel**“ einführen.

Ein Vorgang heißt reversibel (umkehrbar), wenn seine Richtung durch unendlich kleine Änderungen der Zustandsvariablen umgekehrt werden kann.

Das betrachtete System befindet sich während des gesamten Vorganges im Gleichgewicht, d.h. der Vorgang verläuft über eine unendliche Folge von Gleichgewichtszuständen. Ein reversibler Vorgang ist ein idealisierter Grenzfall.

Ein Vorgang heißt irreversibel (nicht umkehrbar), wenn er einsinnig verläuft. Alle Naturvorgänge sind irreversibel.

Wichtig ist nun die Feststellung, dass die Arbeit, die bei einem Vorgang von einem System geleistet werden kann, nur bei einem reversibel geführten Vorgang einen maximalen Wert erreicht (W_{rev}).

Bei einer reversibel geführten isobaren und isothermen Reaktion (Druck und Temperatur werden konstant gehalten) setzt sich die Reaktionsenthalpie ΔH aus

zwei Komponenten zusammen, nämlich einer Energieform, die zur Verrichtung (Leistung) von Arbeit genutzt werden kann (maximale Nutzarbeit W_{rev}), und einem Wärmebetrag Q_{rev} . Letzterer heißt gebundene Energie, weil er nicht zur Arbeitsleistung verwendet werden kann. In Formeln:

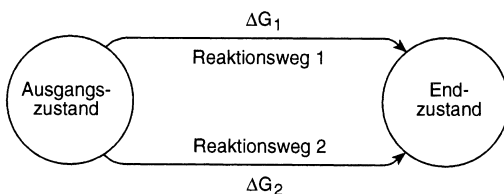
$$\Delta H = W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}}$$

Die bei einem Vorgang freiwerdende maximale Nutzarbeit W_{rev} ist nun identisch mit der Änderung der Freien Enthalpie während des Vorgangs:

$$W_{\text{rev}} = \Delta G$$

Die Freie Enthalpie G ist wie die Innere Energie U unabhängig vom Reaktionsweg. Für sie gilt der dem I. Hauptsatz entsprechende **II. Hauptsatz der Thermodynamik**. Er besagt:

Die von einem chemischen oder physikalischen System während eines isothermen Reaktionsablaufs maximal leistbare Arbeit (= Änderung der Freien Enthalpie ΔG) ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig, aber nicht vom Weg, auf dem der Endzustand erreicht wird: $\Delta G_1 = \Delta G_2$.



Dividiert man die Änderung der gebundenen Wärme ΔQ_{rev} durch die Temperatur, bei der der Vorgang abläuft, bezeichnet man den Quotienten $\Delta Q_{\text{rev}}/T$ als reduzierte Wärme oder als **Entropieänderung ΔS** :

$$\frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = \Delta S$$

oder

$$\Delta Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S$$

T ist die absolute Temperatur in der Einheit *Kelvin* (K).

Die **Entropie S** (Q/T) ist eine Zustandsfunktion. Sie wurde 1850 von *Rudolf Clausius* eingeführt. Maßeinheit: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (früher *Clausius*: $\text{cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Der Änderung von Q_{rev} ($= \Delta Q_{\text{rev}}$) entspricht die Änderung der Entropie ΔS oder: In einem geschlossenen System ist die Entropieänderung ΔS des Systems gleich der im Verlauf von reversibel und isotherm ablaufenden Reaktionen mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge, dividiert durch die zugehörige Reaktionstemperatur T (eine weitere Formulierung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik).

Anmerkung: ΔS und ΔG wurden vorstehend auf der Basis eines reversiblen Prozesses formuliert. Trotzdem hängen sie als Zustandsfunktionen nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab und nicht von der Art der Änderung (reversibel oder irreversibel), die von einem Zustand in den anderen führt.

Die Entropiemenge, die zur Erhöhung der Temperatur um 1 Grad erforderlich ist, heißt spezifische Entropie s . Die spez. Entropie pro Mol ist die spez. Molentropie S .

S wird ermittelt, indem man z.B. die Molwärme C , die zur Temperaturerhöhung eines Mols um 1 K gebraucht wird, durch die absolute Temperatur T dividiert, bei der die Erwärmung des Mols erfolgt: $S = C/T$. Je nachdem, ob die Molwärme bei konstantem Druck oder konstantem Volumen gemessen wird, versteht man sie mit dem Index p oder V : C_p bzw. C_V .

11.2.1 Statistische Deutung der Entropie

Die Entropie kann man veranschaulichen, wenn man sie nach *Ludwig Boltzmann* als Maß für den Ordnungszustand eines Systems auffasst. Jedes System strebt einem Zustand maximaler Stabilität zu. Dieser Zustand hat die größte Wahrscheinlichkeit. Im statistischen Sinne bedeutet größte Wahrscheinlichkeit den höchstmöglichen Grad an Unordnung. Dieser ist gleich dem Maximalwert der Entropie. Das bedeutet, dass die Entropie mit abnehmendem Ordnungsgrad, d.h. mit wachsender Unordnung wächst.

Diffundieren z.B. zwei Gase ineinander, so verteilen sich die Gasteilchen völlig regellos über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum. Der Endzustand entspricht dem Zustand größter Unordnung = größter Wahrscheinlichkeit = größter Entropie. Die mathematische Beschreibung für einen solchen Vorgang liefert für die Entropie S die Beziehung

$$S = k \cdot \ln W \quad \text{mit } k = \frac{R}{N_A}$$

R = allgemeine Gaskonstante, s. S. 164, N_A = *Avogadrosche* Zahl s. S. 57, $\ln W$ = natürlicher Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, wobei $0 \leq W \leq 1$ ist.

11.3 III. Hauptsatz der Thermodynamik

Wenn die Entropie mit wachsender Unordnung zunimmt, so nimmt sie natürlich mit zunehmendem Ordnungsgrad ab. Sie wird gleich Null, wenn die größtmögliche Ordnung verwirklicht ist. Dies wäre für einen völlig regelmäßig gebauten Kristall (Idealkristall) am absoluten Nullpunkt (bei $-273,15^\circ\text{C}$ oder 0 K) der Fall. (Aussage des **Nernstschen Wärmesatzes**, der oft als **III. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet wird.) Für die Entropie können demnach Absolutwerte berechnet werden.

Eine Formulierung des II. Hauptsatzes ist auch mit Hilfe der Entropie möglich. **Für isolierte (abgeschlossene) Systeme ergeben sich damit folgende Aussagen des II. Hauptsatzes:**

Laufen in einem isolierten System spontane (irreversible) Vorgänge ab, so wächst die Entropie des Systems an, bis sie im Gleichgewichtszustand einen Maximalwert erreicht: $\Delta S > 0$.

Bei reversiblen Vorgängen bleibt die Entropie konstant; d.h. die Änderung der Entropie ΔS ist gleich Null: $\Delta S = 0$.

Im Gleichgewichtszustand besitzt ein isoliertes System ein Entropiemaximum und $\Delta S = 0$.

Die Reaktionsentropie einer chemischen Umsetzung ergibt sich zu

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produkte}} - \sum S_{\text{Edukte}}$$

ΔS^0 ist die **Standardreaktionsentropie**. $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$ heißt auch **Normalreaktionsentropie**.

Die S^0 -Werte vieler Substanzen sind in Tabellenwerken tabelliert.

Beispiel: Für Ammoniak, NH_3 errechnet sich $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$ nach der Gleichung:



11.4 Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

Ersetzen wir in der Gleichung $\Delta H = W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}}$ (s. S. 255) die Energiebeiträge W_{rev} durch ΔG und Q_{rev} durch $T \cdot \Delta S$, so wird

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

oder

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Diese **Gibbs-Helmholtzsche Gleichung** (zu Ehren von *Josiah W. Gibbs*, *Hermann von Helmholtz* benannt) definiert die Änderung der Freien Enthalpie (in angelsächsischen Büchern oft auch „Freie Energie“ genannt).

Die **Gibbs-Helmholtzsche Gleichung** ist eine Fundamentalgleichung der Thermodynamik. Sie fasst die Aussagen der drei Hauptsätze der Thermodynamik für chemische Reaktionen zusammen und erlaubt die Absolutberechnung von ΔG aus den kalorischen Größen ΔH , ΔS und T . ΔH und T sind experimentell zugänglich; ΔS ist über die spezifischen Molentropien S bzw. Molwärmern C_p der Reaktions Teilnehmer ebenfalls messbar, s. S. 256.

Bei einer chemischen Reaktion in einem **geschlossenen System** lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

Für $\Delta G < 0$	läuft eine Reaktion freiwillig (von selbst) ab. Man nennt sie exergonisch . Die Freie Enthalpie nimmt ab. ($\Delta G = \text{negativ}$)
Für $\Delta G = 0$	befindet sich eine Reaktion im Gleichgewicht .
Für $\Delta G > 0$	läuft eine Reaktion nicht freiwillig (nicht von selbst) ab, sie kann nur durch Zufuhr von Arbeit erzwungen werden. Man nennt sie endergonisch . (ΔG ist positiv)

Beachte: Eine Reaktion verläuft umso quantitativer, je größer der negative Betrag von ΔG ist.

Eine chemische Reaktion die sich im Gleichgewicht befindet, verrichtet keine Arbeit. Es gibt keine Nettoänderung mehr. $\Delta G = 0$.

$\Delta G < 0$ (freiwillig), wenn sie sich auf das Gleichgewicht zu bewegt.

$\Delta G > 0$ (unfreiwillig), wenn sie sich vom Gleichgewichtszustand wegbewegt. Sie kann dann nur mit Hilfe von außen zugefügter Energie ablaufen.

Nach der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung setzt sich ΔG zusammen aus der Reaktionsenthalpie ΔH und dem Entropieglied $T \cdot \Delta S$.

In der Natur versucht ΔH einen möglichst großen negativen Wert zu erreichen, weil alle spontanen Prozesse so ablaufen, dass sich die potentielle Energie des Ausgangssystems verringert. Der Idealzustand wäre am absoluten Nullpunkt erreicht.

Die Änderung der Entropie ΔS strebt einen möglichst großen positiven Wert an. Der Idealzustand wäre hier erreicht, wenn die ganze Materie gasförmig wäre.

Die Erfahrung lehrt, dass **beide Komponenten** von ΔG (d.h. ΔH und $T \cdot \Delta S$) manchmal zusammen und manchmal gegeneinander wirken. Die günstigsten Voraussetzungen für einen negativen ΔG -Wert (d.h. freiwilliger Vorgang) sind ein negativer ΔH -Wert und ein positiver $T \cdot \Delta S$ -Wert.

Ein hoher negativer ΔH -Wert kann einen geringeren $T \cdot \Delta S$ -Wert überwiegen, und umgekehrt kann ein hoher Wert von $T \cdot \Delta S$ einen niedrigeren ΔH -Wert überkompensieren.

Bei sehr tiefen Temperaturen ist $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$. Es laufen daher nur exotherme Reaktionen freiwillig ab.

Mit zunehmender Temperatur fällt das Entropieglied $T \cdot \Delta S$ stärker ins Gewicht. Bei hohen Temperaturen wird ΔG daher entscheidend durch $T \cdot \Delta S$ beeinflusst. **Für sehr hohe Temperaturen gilt: $\Delta G \approx -T \cdot \Delta S$.**

Bei sehr hohen Temperaturen laufen also nur solche Reaktionen ab, bei denen die Entropie zunimmt.

Beispiel: Die thermische Zersetzung von Wasser :



Bei 1000 K ist der Dissoziationsgrad 0,00003 %, bei 4000 K = 31 %!

Bei **gekoppelten Reaktionen** addieren sich die Änderungen der Freien Enthalpie der einzelnen Reaktionen zu einem Gesamtbetrag für die Gesamtreaktion wie im Falle der Reaktionsenthalpien.

Zwischen ΔG einer chemischen Reaktion $a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D$ und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer gilt die Beziehung:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c^c(\text{C}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}$$

Verwendet man Gasdrücke gilt entsprechend:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b}$$

Im Gleichgewichtszustand ist ΔG gleich Null.

In diesem Falle wird

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (\text{K ist die Gleichgewichtskonstante, s. S. 280})$$

$$\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = 1,3643 \cdot \lg K_{(25^\circ\text{C})}$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich ΔG in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer berechnen.

Hat man ΔG auf andere Weise bestimmt, z.B. mit der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung oder aus einer Potenzialmessung (s. S. 260), kann man damit auch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnen.

Beispiele:

- 1) Berechnung von ΔG^0 für die Bildung von Iodwasserstoff (HI) nach der Gleichung



Mit $\frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = K_{p_{444,5^\circ\text{C}}} = 50,40$ und $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ ergibt sich

$$\Delta G^0_{(444,5^\circ\text{C})} = -8,316 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 717,65 \text{ K} \cdot 2,3026 \cdot \lg 50,40 = -23,40 \text{ kJ}$$

Beachte: Bei Änderung der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer ändert sich K_p und damit ΔG^0 !

- 2) Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für das NH_3 -Gleichgewicht:

Für die Reaktion $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ hat man bei 25°C für $\Delta H^0 = -46,19 \text{ kJ}$ gefunden bzw. aus einer Tabelle entnommen. Für $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$ berechnet man $-99,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (s. S. 257). Daraus ergibt sich

$$\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = -92,28 - 298,15 \cdot (-0,198) = -33,24 \text{ kJ}$$

Mit $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \lg K$ oder $\lg K = -\Delta G^0/1,3643 = 5,78$ erhält man für die Gleichgewichtskonstante K_p

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = 10^{5,78}$$

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck praktisch ganz auf der rechten Seite. S. hierzu S. 280 und S. 283!

11.5 Zusammenhang zwischen ΔG und EMK

Eine sehr genaue Bestimmung von ΔG ist über die Messung der EMK eines Redoxvorganges möglich.

Aus den Teilgleichungen für den Redoxvorgang beim *Daniell*-Element geht hervor, dass pro reduziertes Cu^{2+} -Ion von einem Zn-Atom zwei Elektronen an die Halbzelle Cu^{2+}/Cu abgegeben werden. Für 1 Mol Cu^{2+} -Ionen sind dies $2 \cdot N_A = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ Elektronen.

Bewegte Elektronen stellen bekanntlich einen elektrischen Strom dar. N_A Elektronen entsprechen einer Elektrizitätsmenge von $\sim 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \triangleq F$ (Faradaysche Konstante). Im *Daniell*-Element wird somit eine Elektrizitätsmenge von $2 \cdot F$ erzeugt.

Die in einer Zelle erzeugte elektrische Energie ist gleich dem Produkt aus freiwerdender Elektrizitätsmenge in $\text{A} \cdot \text{s}$ und der EMK der Zelle in Volt:

$$W_{\text{el}} = -n \cdot F \cdot \text{EMK}$$

n ist die Zahl der bei der Reaktion übertragenen Mole Elektronen. Für das *Daniell*-Element berechnet sich damit eine elektrische Energie W_{el} von:

$$-2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 1,1 \text{ V} = -212 \text{ kJ}$$

Da EMK die maximale Spannung des *Daniell*-Element ist (s. S. 206), beträgt die maximale Arbeit der Redoxreaktion $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ genau 212 kJ.

Nun ist aber die maximale Nutzarbeit, die aus einer bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufenden chemischen Reaktion gewonnen wird, ein Maß für die Abnahme der Freien Enthalpie des Systems (s. S. 255):

$$\Delta G = -W_{\text{el}}$$

Zwischen der Änderung der Freien Enthalpie ΔG und der EMK einer Zelle besteht also folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \pm n \cdot F \cdot \text{EMK}$$

Das Minuszeichen bedeutet, dass ΔG negativ ist, wenn die Zelle Arbeit leistet.

ΔG ist bekanntlich ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Die relative Stärke von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln beruht also auf der Größe der mit der Elektronenverschiebung verbundenen Änderung der Freien Enthalpie ΔG .

12 Kinetik chemischer Reaktionen

Für die Voraussage, ob eine chemische Reaktion tatsächlich wie gewünscht abläuft, braucht man außer der Energiebilanz und dem Vorzeichen der Änderung der Freien Enthalpie (ΔG) auch Informationen über die Geschwindigkeit der Reaktion. Diese liefert die **chemische Kinetik**.

Unter gegebenen Bedingungen laufen chemische Reaktionen mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab, der **Reaktionsgeschwindigkeit RG** oder **v**.

Zur Erläuterung wollen wir eine einfache Reaktion betrachten: Die gasförmigen oder gelösten Ausgangsstoffe A und B setzen sich in einer einsinnig von links nach rechts ablaufenden Reaktion zu dem Produkt C um: $A + B \rightarrow C$. Symbolisiert man die Konzentration der einzelnen Stoffe mit $c(A)$, $c(B)$ und $c(C)$, so ist die Abnahme der Konzentration des Reaktanden A bzw. B oder auch die Zunahme der Konzentration des Reaktionsproduktes C in der Zeit t gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Umsetzung. Da v in jedem Zeitmoment eine andere Größe besitzt, handelt es sich um differentielle Änderungen der Konzentrationen. Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit v wird durch einen **Differentialquotienten der Konzentration** ausgedrückt:

$$RG = v = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = +\frac{dc(C)}{dt} \quad \text{oder allg.: } v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Einheit: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $\text{bar} \cdot \text{s}^{-1}$ (für Gase)

Das Vorzeichen des Quotienten ist positiv, wenn die Konzentration zunimmt, und negativ, wenn sie abnimmt.

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die zeitliche Änderung der Menge eines Stoffes, der durch die betreffende Reaktion verbraucht oder erzeugt wird.

Nach der „Stoßtheorie“ stellt man sich den Reaktionsablauf folgendermaßen vor: Sind die Reaktanden A und B in einem homogenen Reaktionsraum frei beweglich, so können sie miteinander zusammenstoßen, wobei sich die neue Substanz C bildet. Nicht jeder Zusammenstoß führt zur Bildung von C. Die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße je Sekunde ist proportional der Reaktionsgeschwindigkeit: $v = k_1 \cdot Z$. Z wächst mit der Konzentration von A und B, d.h. $Z = k_2 \cdot c(A) \cdot c(B)$.

Somit wird (mit $k = k_1 \cdot k_2$)

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B) = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = +\frac{dc(C)}{dt}$$

k_1 , k_2 , k sind Proportionalitätsfaktoren (-konstanten).

Für die allgemeinere Reaktion $x A + y B + z C \rightarrow \text{Produkte}$ erhält man die entsprechende **Geschwindigkeitsgleichung** (Zeitgesetz):

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{x} \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{y} \frac{dc(B)}{dt} = -\frac{1}{z} \frac{dc(C)}{dt} \\ &= k \cdot c^\alpha(A) \cdot c^\beta(B) \cdot c^\gamma(C) \end{aligned}$$

Zur Bedeutung von α , β , γ siehe *Reaktionsordnung*.

Die Beträge der stöchiometrischen Faktoren $1/x$, $1/y$, $1/z$ werden gewöhnlich in die Konstante k einbezogen, die dann einen anderen Wert erhält.

Fassen wir das Ergebnis in Worte, so lautet es:

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer einsinnig verlaufenden chemischen Reaktion ist der Konzentration der Reaktanden proportional.

Die Proportionalitätskonstante k heißt **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion. Sie stellt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanden dar für $c(A) = 1$ und $c(B) = 1$.

Dann gilt nämlich: $v = k$

k hat für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur einen charakteristischen Wert. Er wächst meist mit steigender Temperatur.

12.1 Reaktionsordnung

Die **Potenz**, mit der die Konzentration eines Reaktionspartners in der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion auftritt, heißt die **Reaktionsordnung** der Reaktion *bezüglich* des betreffenden Reaktionspartners. Hat der Exponent den Wert 0, 1, 2, 3, spricht man von 0., 1., 2. und 3. Ordnung. **Die Reaktionsordnung muss in jedem Falle experimentell ermittelt werden.**

In *einfachen* Zeitgesetzen wie $v = k \cdot c^\alpha(A) \cdot c^\beta(B) \dots$, (in denen die Konzentrationen nur als Produkte auftreten), wird die **Summe der Exponenten**, mit denen die Konzentrationen im Zeitgesetz erscheinen, als **Reaktionsordnung n der Reaktion** bezeichnet: $n = \alpha + \beta + \dots$

Beispiele:

12.1.1 Reaktion nullter Ordnung

Eine Reaktion nullter Ordnung liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsunabhängig ist. Hier wird die Geschwindigkeit durch einen zeitlich konstanten, nichtchemischen Vorgang bestimmt.

Das Zeitgesetz für eine Reaktion nullter Ordnung lautet: $v = k$.

Beispiele sind:

Elektrolysen bei konstanter Stromstärke; photochemische Reaktionen; Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit bei konstanter Gaszufuhr; Reaktion an einer festen Grenzfläche, an der die Konzentration des Reaktanden durch Adsorption konstant gehalten wird.

12.1.2 Reaktion erster Ordnung

Ein *Beispiel* hierfür ist der radioaktive Zerfall (s. S. 14) oder der thermische Zerfall von Verbindungen.

Das Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung wie der Umwandlung der Substanz A in die Substanz B: $A \rightarrow B$ lautet:

$$v = - \frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (= k \cdot c^1(A))$$

Durch Umformen erhält man: $-\frac{dc(A)}{c(A)} = k \cdot dt$

Bezeichnet man die Anfangskonzentration von A zum Zeitpunkt $t = 0$ mit $c(A)_0$, die Konzentration zu einer beliebigen Zeit t mit $c(A)$, so kann man das Zeitgesetz in diesen Grenzen integrieren:

$$-\int_{c(A)_0}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = k \int_{t=0}^t dt; \quad -(\ln c(A) - \ln c(A)_0) = k \cdot (t - 0)$$

$$\ln \frac{c(A)_0}{c(A)} = k \cdot t \quad (\text{bzw. } 2,303 \cdot \frac{c(A)_0}{c(A)} = k \cdot t)$$

$$\text{oder } \lg c(A) = -\frac{k}{2,303} \cdot t + \lg c(A)_0$$

Durch Entlogarithmieren ergibt sich:

$$c(A) = c(A)_0 \cdot e^{-kt}$$

d.h. die Konzentration von A nimmt exponentiell mit der Zeit ab (Exponentialfunktion).

12.1.3 Reaktion zweiter Ordnung

Ein Beispiel ist die thermische Zersetzung von Iodwasserstoff:

$2 \text{ HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$. Schreibt man hierfür allgemein: $2 \text{ A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, so lautet das Zeitgesetz für eine Reaktion zweiter Ordnung:

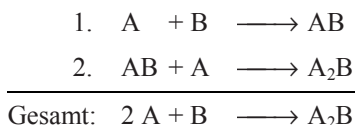
$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc(\text{A})}{dt} = k \cdot c^2(\text{A})$$

Chemische Reaktionen verlaufen nur selten in einem Reaktionsschritt. Meist sind die entstehenden Produkte das Ergebnis mehrerer **Teilreaktionen**, die auch als **Reaktionsschritte** oder **Elementarreaktionen** bezeichnet werden. Sie sind Glieder einer sog. **Reaktionskette**. Besteht nun eine Umsetzung aus mehreren, einander folgenden Reaktionsschritten, so bestimmt der **langsamste** Reaktionsschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Den genauen Ablauf einer Reaktion nennt man **Reaktionsmechanismus**.

Beispiel:

Die Umsetzung $2 \text{ A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ verläuft in zwei Schritten:



Ist der erste Reaktionsschritt der langsamste, bestimmt er die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung.

12.2 Halbwertszeit

Der Begriff „**Halbwertszeit**“ ($t_{1/2}$) definiert die Zeit, in der die Hälfte der am Anfang vorhandenen Menge des Ausgangsstoffes umgesetzt ist, d.h. bei $c(\text{A})_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} c(\text{A})_0$ in Abb. 132.

Bei einer Reaktion **1. Ordnung** ist die Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Bei einer Reaktion **2. Ordnung** ist die Halbwertszeit bei gleicher Konzentration der Ausgangsstoffe der Ausgangskonzentration umgekehrt proportional:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c(\text{A})_0}$$

12.2.1 Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion *erster* Ordnung

Der Verlauf der Exponentialfunktion für eine Reaktion *erster* Ordnung ist in Abb. 132 als Diagramm „Konzentration gegen Zeit“ dargestellt. Folgende Daten sind in dem Diagramm kenntlich gemacht:

- a) **Reaktionsgeschwindigkeit** $v = -\frac{dc(A)}{dt}$ zu einer beliebigen Zeit,
- b) **Halbwertszeit** $t_{1/2}$.

Das Diagramm in Abb. 132 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt und sich asymptotisch dem Wert Null nähert. Für $c(A) = 0$ kommt die Reaktion zum Stillstand.

- c) $k \cdot c(A)$ ist in Abb. 132 die **Steigung der Tangente**.

In Abb. 133 ist $\lg c(A)$ über die Zeit t graphisch aufgetragen. Man erhält damit eine Gerade mit der Steigung $-k/2,303$.

Abb. 132. „Konzentration gegen Zeit“-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung. Die durchgezogene Kurve gibt die **Abnahme** von A an. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die **Zunahme** von B. Reaktion: $A \rightarrow B$

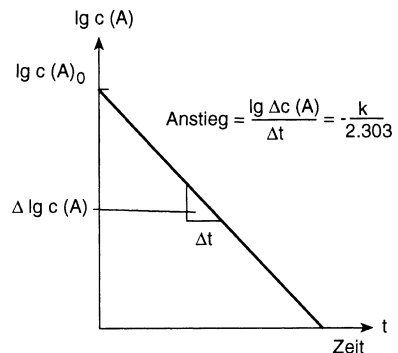
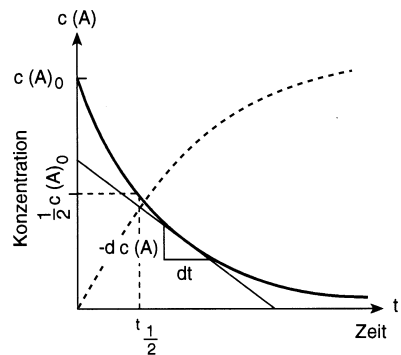


Abb. 133. Lineare Darstellung des Konzentrationsverlaufes einer Reaktion erster Ordnung (halblogarithmische Darstellung)

12.2.2 Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion zweiter Ordnung

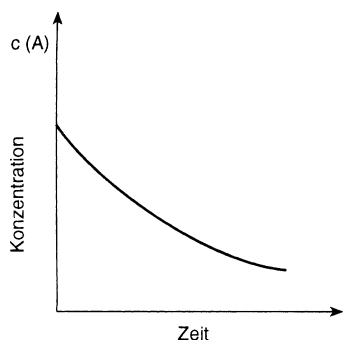


Abb. 134. „Konzentration gegen Zeit“-Diagramm für eine Reaktion zweiter Ordnung

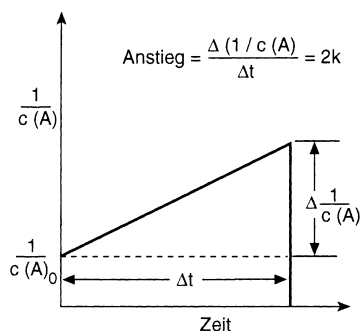


Abb. 135. Lineare Darstellung des Konzentrationsverlaufs einer Reaktion zweiter Ordnung

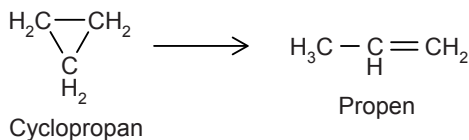
12.3 Molekularität einer Reaktion

Die Reaktionsordnung darf nicht mit der Molekularität einer Reaktion verwechselt werden.

Die Molekularität ist gleich der Zahl der Teilchen, von denen eine Elementarreaktion (Reaktionsschritt) ausgeht.

Geht die Reaktion von nur **einem** Teilchen aus, ist die Molekularität eins und man nennt die Reaktion **monomolekular**: $A \rightarrow \text{Produkt(e)}$.

Beispiele: $\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}\cdot$; $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$; strukturelle Umlagerung (Isomerisierung):

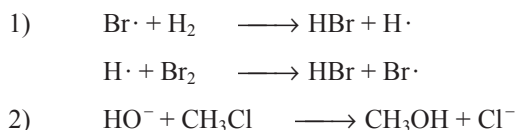


Ein weiteres Beispiel ist der Übergang eines angeregten Teilchens in einen niedrigeren Energiezustand.

Monomolekulare Reaktionen sind Reaktionen **erster Ordnung**.

Bei einer **bimolekularen** Reaktion müssen **zwei** Teilchen miteinander reagieren: $A + X \rightarrow \text{Produkt(e)}$. Die Molekularität der Reaktion ist zwei.

Beispiele:



Die meisten chemischen Reaktionen laufen bimolekular ab, denn die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten **trimolekularer** Reaktionen (mit drei gleichzeitig aufeinander treffenden Teilchen) ist schon sehr klein. Reaktionen noch höherer Molekularität werden überhaupt nicht beobachtet.

Ein Beispiel für eine trimolekulare Reaktion ist:



Beachte: Reaktionsordnung und Molekularität stimmen nur bei Elementarreaktionen überein. Die meisten chemischen Reaktionen bestehen jedoch nicht aus einer einzigen Elementarreaktion, sondern aus einer Folge nacheinander ablaufender Elementarreaktionen. In diesen Fällen ist eine Übereinstimmung von Reaktionsordnung und Molekularität rein zufällig.

Als Beispiel betrachten wir die hypothetische Reaktion:



Wird hierfür experimentell gefunden:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(X) \cdot c(Y)$$

so ist die Reaktionsordnung **drei**.

Untersucht man den Mechanismus (genauen Ablauf) der Reaktion, stellt man meist fest, dass die Gesamtreaktion in mehreren Schritten (Elementarreaktionen) abläuft, die z.B. bimolekular sein können:



12.4 Pseudo-Ordnung und Pseudo-Molekularität

Viele Reaktionen, die in Lösung ablaufen, verlaufen nur scheinbar mit niedriger Ordnung und Molekularität. Beispiele sind die säurekatalysierte Esterverseifung (s. Bd. II) oder die Spaltung der Saccharose durch Wasser in Glucose und Fructose (Inversion des Rohrzuckers, s. Bd. II).

Beispiel: Rohrzuckerinversion:



Die Reaktion wird durch H_3O^+ -Ionen katalytisch beschleunigt.

Das Zeitgesetz lautet:

$$-\frac{d\,c(\text{Rohrzucker})}{dt} = k \cdot c(\text{Rohrzucker}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Der Katalysator H_3O^+ wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Da die Reaktion in Wasser durchgeführt wird, verändert sich infolge des großen Überschusses an Wasser messbar nur die Konzentration des Rohrzuckers. Experimentell findet man daher in wässriger Lösung statt der tatsächlichen Reaktionsordnung 3 die **pseudo-erste** Ordnung:

$$-\frac{d\,c(\text{Rohrzucker})}{dt} = k' \cdot c(\text{Rohrzucker})$$

Die tatsächliche Reaktionsordnung erkennt man bei systematischer Variation der Konzentrationen aller in Frage kommenden Reaktionsteilnehmer.

Da die Rohrzuckerinversion eine Elementarreaktion ist, ist die Molekularität gleich der Reaktionsordnung. Sie ist daher auch **pseudo-monomolekular** oder *krypto*-trimolekular.

12.5 Arrhenius-Gleichung

Es wird häufig beobachtet, dass eine thermodynamisch mögliche Reaktion ($\Delta G < 0$, s. S. 258) nicht oder nur mit kleiner Geschwindigkeit abläuft. Auf dem Weg zur niedrigeren potentiellen Energie existiert also bisweilen ein Widerstand, d.h. eine **Energiebarriere**. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei der Bildung neuer Substanzen Bindungen in den Ausgangsstoffen gelöst und wieder neu geknüpft werden müssen. Gleichzeitig ändert sich während der Reaktion der „Ordnungszustand“ des reagierenden Systems.

Untersucht man andererseits die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, so stellt man fest, dass diese meist mit zunehmender Temperatur wächst.

Diese Zusammenhänge werden in einer von *Svante Arrhenius* 1889 angegebenen Gleichung miteinander verknüpft:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

(exponentielle Schreibweise der *Arrhenius*-Gleichung).

Durch Logarithmieren ergibt sich $\ln k = \ln A - E_a/RT$ oder

$$\ln k = \text{const.} - \frac{E_a}{RT}$$

(logarithmische Schreibweise).

In dieser Gleichung bedeutet: k = Geschwindigkeitskonstante; E_a = **Aktivierungsenergie**. Das ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um die Energiebarriere zu überschreiten. R = allgemeine Gaskonstante; T = absolute Temperatur in *Kelvin*. Der Proportionalitätsfaktor A wird oft auch Frequenzfaktor genannt. A ist weitgehend temperaturunabhängig.

Nach der *Arrhenius*-Gleichung bestehen zwischen k , E_a und T folgende Beziehungen:

- a) Je größer die Aktivierungsenergie E_a ist, umso kleiner wird k und mit k die Reaktionsgeschwindigkeit v .
- b) Steigende Temperatur T führt dazu, dass der Ausdruck E_a/RT kleiner wird, dadurch werden k und v größer.

Faustregel (RGT-Regel): Temperaturerhöhung um 10 °C bewirkt eine zwei- bis vierfach höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Beeinflussen lässt sich die Höhe der Aktivierungsenergie (bzw. -enthalpie) durch sog. Katalysatoren.

12.6 Katalyse

Katalysatoren (Kontakte) sind Stoffe, die Geschwindigkeit und Richtung von chemischen Vorgängen beeinflussen. Die Erscheinung heißt **Katalyse**. (*Wilhelm Ostwald*, 1897)

Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion. Am Ende der Reaktion liegt er wieder unverändert vor.

Beschleunigen Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit, spricht man von **positiver** Katalyse. Bei **negativer** Katalyse (Inhibition) verringern sie die Geschwindigkeit. Entsteht der Katalysator während der Reaktion, handelt es sich um eine **Autokatalyse**. Man unterscheidet ferner zwischen **homogener** und **hetero-**

gener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse befinden sich sowohl der Katalysator als auch die Reaktionspartner in der gleichen (gasförmigen oder flüssigen) Phase. Ein *Beispiel* hierfür ist die Säurekatalyse oder die Oxidation von SO_2 zu SO_3 mit NO_2 nach dem historischen Bleikammervorgang zur Herstellung von Schwefelsäure. Bei der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vor. Die Reaktion verläuft dabei oft an der Oberfläche des Katalysators (Kontakt-Katalyse). *Beispiele* sind die NH_3 -Synthese nach *Haber/Bosch*, die Bildung von SO_3 nach dem *Kontaktverfahren*, die Ammoniakverbrennung (*Ostwald-Verfahren*) zur Herstellung von Salpetersäure.

Katalysatoren können durch sog. **Kontaktgifte** an Wirksamkeit verlieren.

Die Wirkungsweise eines Katalysators beruht meist darauf, dass er mit einer der Ausgangssubstanzen eine reaktionsfähige Zwischenverbindung bildet, die eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als der aktivierte Komplex aus den Reaktanten. Die Zwischenverbindung reagiert mit dem anderen Reaktionspartner dann so weiter, dass der Katalysator im Lauf der Reaktion wieder freigesetzt wird. *Im Idealfall bildet sich der Katalysator unverbraucht zurück.*

In vielen Fällen beruht die Katalysatorwirkung auf der chemischen Bindung (Chemisorption) der Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche. Hierdurch werden bestehende Bindungen gelockert und dann neu geknüpft. In einigen Fällen lässt sich dies mit dem Rastertunnelmikroskop anschaulich zeigen.

Die Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ wird mit dem Katalysator K zerlegt in $\text{A} + \text{K} \rightarrow \text{AK}$ und $\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{AB} + \text{K}$.

Der Katalysator erniedrigt über den Umweg eines Zwischenstoffes die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante k und mit ihr die Reaktionsgeschwindigkeit v werden dadurch erhöht, d.h. die Reaktion wird beschleunigt.

Der Katalysator übt *keinen* Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts einer Reaktion aus, denn er erhöht nur die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion. Er beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts und verändert den Reaktionsmechanismus.

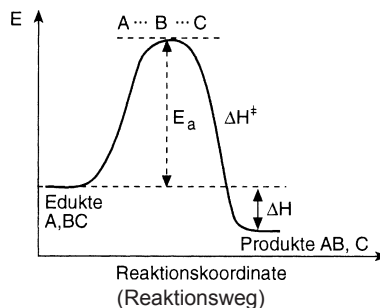
Benutzt man verschiedene Katalysatoren, um aus denselben Ausgangsstoffen verschiedene Produkte zu erhalten, spricht man von **Katalysatorselektivität**.

Beachte: Biochemische Katalysatoren sind die **Enzyme**.

12.7 Darstellung von Reaktionsabläufen durch Energieprofile

In Abb. 136 ist der energetische Verlauf einer *exothermen* Reaktion in einem Energiediagramm (Energieprofil) graphisch dargestellt. Die Abszisse ist die sog. *Reaktionskoordinate*. Sie wird häufig vereinfacht als *Reaktionsweg* angegeben.

Abb. 136 Energetischer Verlauf einer *exothermen* Reaktion in einem Energiediagramm (Energieprofil)



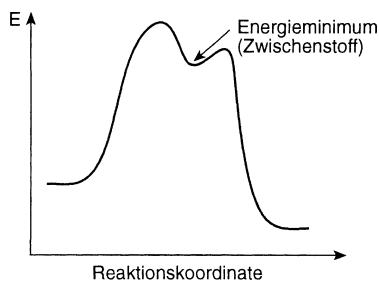
Die potentielle Energie ist als Ordinate eingezeichnet. Die Aktivierungsenergie E_a bzw. die **Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$** (für $p = \text{konst.}$) erscheint als „*Energieberg*“. Den Zustand am Gipfel des Energieberges nennt man „*Übergangszustand*“, **aktivierten Komplex** oder Reaktionsknäuel. Der aktivierte Komplex wird meist durch den hochgestellten Index ‡ gekennzeichnet.

Beispiel: $A + BC \rightleftharpoons A \cdots B \cdots C \rightleftharpoons AB + C$

Bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen sind E_a und $\Delta H^\ddagger$ zahlenmäßig praktisch gleich. Unterschiede gibt es bei der Beteiligung von gasförmigen Stoffen an der Reaktion. Hier ist $\Delta H^\ddagger = E_a + \Delta(p \cdot V)^\ddagger$. Ändert sich beim Übergang von den Edukten zum „aktivierten Komplex“ die Molzahl, muss sie entsprechend $\Delta(p \cdot V)^\ddagger = n^\ddagger \cdot R \cdot T$ berücksichtigt werden. $n^\ddagger$ ist die Änderung der Molzahl beim Übergang zum „aktivierten Komplex“.

Im „Übergangszustand“ haben sich die Reaktanden einander so weit wie möglich genähert. Hier lösen sich die alten Bindungen und bilden sich gleichzeitig neue. Die Reaktionsenthalpie ΔH ist die Enthalpiedifferenz zwischen den Edukten (Ausgangsstoffen) und den Produkten, s. S. 251. Entsteht bei einer Reaktion eine

Abb. 137. Energiediagramm mit Energieminimum



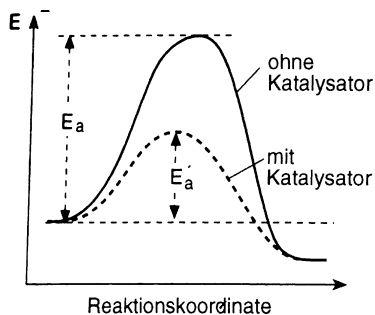


Abb. 138 Energieverlauf einer Reaktion mit und ohne Katalysator

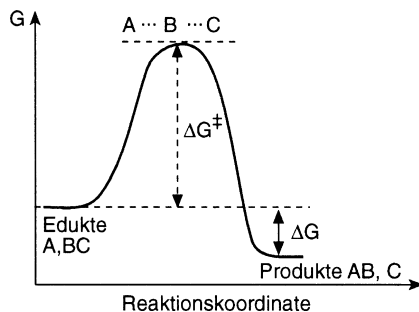


Abb. 139. Mit G als Ordinate

(instabile) **Zwischenstufe** (Zwischenstoff), so zeigt das Energiediagramm ein Energieminimum an (Abb. 137). Es entspricht (formal) dem Diagramm einer zweistufigen Reaktion.

Abb. 138 zeigt den Energieverlauf einer Reaktion mit und ohne Katalysator. E'_a ist kleiner als E_a .

Ähnliche Diagramme wie in Abb. 136 ergeben sich, wenn außer der Energie- oder besser Enthalpieänderung ΔH auch die Entropieänderung ΔS während des Reaktionsablaufs berücksichtigt wird. Mit ΔH und ΔS erhält man nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung die Triebkraft, d.i. die Änderung der Freien Enthalpie ΔG beim Übergang von einem Anfangszustand in einen Endzustand (s. S. 253). In Abb. 139 ist als Ordinate G aufgetragen. $\Delta G^\ddagger$ ist die **Freie Aktivierungsenthalpie**, d.i. die Differenz zwischen der Freien Enthalpie des „aktivierten Komplexes“ und derjenigen der Edukte. ΔG dagegen ist die Differenz der Freien Enthalpie von Produkten und Edukten, die **Freie Reaktionsenthalpie**, hier bei einer *exergonischen* Reaktion.

Anmerkungen: Die Änderung der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ ist meist negativ, weil der „aktivierte Komplex“ meist einen größeren Ordnungszustand aufweist als die Edukte. Anstelle der korrekten Bezeichnung „Reaktionskoordinate“ für die Abszisse in den Abb. 136–139 verwendet man auch die anschaulichere Bezeichnung „Reaktionsweg“.

12.8 Parallelreaktionen

Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle

Stehen Reaktionspartnern unter sonst gleichen Bedingungen Reaktionswege mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie zur Auswahl (*Parallelreaktionen*), wird der

Reaktionsweg mit der **niedrigsten** Aktivierungsenergie bevorzugt (jedenfalls bei gleichem Frequenzfaktor).

Chemische Reaktionen können unter thermodynamischen und/oder kinetischen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Will man die Möglichkeit eines Reaktionsablaufs beurteilen, müssen **beide Gesichtspunkte gleichzeitig** berücksichtigt werden. Die thermodynamische Betrachtungsweise zeigt, ob eine Reaktion thermodynamisch möglich ist oder nicht. Sie macht keine Aussage über die Zeit, die während des Reaktionsablaufs vergeht. Hierüber gibt die kinetische Betrachtungsweise Auskunft. Wird der Reaktionsablauf durch thermodynamische Faktoren bestimmt, nennt man die Reaktion **thermodynamisch kontrolliert**. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Reaktionsablauf maßgebend, heißt die Reaktion **kinetisch kontrolliert**.

Beispiele: Eine kinetisch kontrollierte Reaktion ist die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) mit O_2 z.B. zu CO_2 (s. S. 254). Für die Reaktion ist $\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = -333,9 \text{ kJ}$. Die Reaktion sollte daher schon bei Zimmertemperatur spontan ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch praktisch Null. Erst durch Temperaturerhöhung lässt sich die Geschwindigkeit erhöhen. Den Grund für die kinetische Hemmung sieht man in der Molekülstruktur: Ein relativ kleines C-Atom ist tetraederförmig von vier großen Chloratomen umhüllt, so dass es nur schwer von O_2 -Molekülen angegriffen werden kann. Ein anderes Beispiel ist die Ammoniaksynthese aus den Elementen nach *Haber/Bosch*. Auch diese Reaktion ist bei Zimmertemperatur thermodynamisch möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch praktisch Null. Sie lässt sich nur durch einen Katalysator erhöhen.

12.9 Metastabile Systeme

Die Gasmischungen $2 \text{ H}_2/\text{O}_2$, H_2/Cl_2 , $3 \text{ H}_2/\text{N}_2$ u.a. sind bei Zimmertemperatur beständig, obwohl die thermodynamische Berechnung zeigt, dass die Reaktionen zu den Produkten H_2O , HCl , NH_3 exergonisch sind.

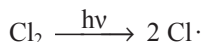
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch zu gering, um in den stabilen Gleichgewichtszustand überzugehen. Solche Systeme sind **kinetisch gehemmt**. Man nennt sie auch **metastabile Systeme**.

Aufheben lässt sich die kinetische Hemmung durch Energiezufuhr oder durch Katalysatoren.

Bei Beachtung der vorstehend skizzierten Gesetzmäßigkeiten gelingt es gelegentlich, Reaktionsabläufe zu **steuern**. Bei Parallelreaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die Reaktionszeit die Ausbeute an einzelnen möglichen Produkten. Bei genügend langer Reaktionszeit wird die Zusammensetzung der Produkte — bei gegebenen Reaktionsbedingungen — von der thermodynamischen Stabilität der einzelnen Produkte bestimmt. Beispiele s. Bd. II.

12.10 Kettenreaktionen

Kettenreaktion nennt man eine besondere Art von Folgereaktionen. Als *Beispiel* betrachten wir die **Chlorknallgasreaktion**: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$. Bei Anregung durch UV-Licht verläuft die Reaktion explosionsartig über folgende Elementarreaktionen:



Der Reaktionsbeginn (= **Kettenstart**) ist die photochemische Spaltung eines Cl_2 -Moleküls in zwei energiereiche Cl-Atome (Radikale). Im **zweiten** Reaktionsschritt reagiert ein Cl-Atom mit einem H_2 -Molekül zu HCl und einem H-Atom. Dieses bildet in einem **dritten** Schritt HCl und ein Cl-Atom. Dieser **Zyklus** kann sich wiederholen.

Die energiereichen, reaktiven Zwischenprodukte $\text{Cl}\cdot$ und $\text{H}\cdot$ heißen **Kettenträger**. Die nacheinander ablaufenden Zyklen bilden die **Kette**. Ihre Anzahl ist die **Kettenlänge**.

12.10.1 Einleitung von Kettenreaktionen

Einleiten kann man Kettenreaktionen z.B. durch photochemische oder thermische Spaltung schwacher Bindungen in einem der Reaktionspartner oder einem als **Initiator** zugesetzten Fremdstoff. Als Initiatoren eignen sich z.B. Peroxide oder Azoverbindungen (s. Bd. II).

12.10.2 Abbruch von Kettenreaktionen

Zu einem Kettenabbruch kann z.B. die Wiedervereinigung (Rekombination) von zwei Radikalen führen, wobei in einer trimolekularen Reaktion (Dreierstoß) die überschüssige Energie an die Gefäßwand („Wandeffekt“) oder ein geeignetes Molekül M (= **Inhibitor**) abgegeben wird. Geeignete Inhibitoren sind z.B. NO , O_2 , Olefine, Phenole oder aromatische Amine.



(M^* = angeregtes Molekül)

Beispiele für Kettenreaktionen: Chlorknallgas-Reaktion: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$; Knallgas-Reaktion: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; die Bildung von HBr aus den Elementen; thermische Spaltung von Ethan; Photochlorierung von Paraffinen; Autooxidationsprozesse und radikalische Polymerisationen, s. Bd. II.

Beachte: Bei sehr schnell ablaufenden exothermen Reaktionen führt die Temperaturerhöhung zu einer immer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Das Ergebnis ist eine **Explosion**. Auch bei Kettenreaktionen mit *Kettenverzweigung* kann es bei exponentiell anwachsender Reaktionsgeschwindigkeit zu einer Explosion kommen.

13 Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)

13.1 Massenwirkungsgesetz (MWG)

Chemische Reaktionen in geschlossenen Systemen verlaufen selten einsinnig, d.h. in eine Richtung, sondern sind meist umkehrbar:



Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion $A + B \rightarrow C + D$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit v_H gegeben durch die Gleichung $v_H = k_H \cdot c(A) \cdot c(B)$. Für die Rückreaktion $C + D \rightarrow A + B$ gilt entsprechend $v_R = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$. (Zu dem Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit s. S. 263).

Der in jedem Zeitmoment nach außen hin sichtbare und damit messbare Stoffumsatz der Gesamtreaktion (aus Hin- und Rückreaktion) ist gleich der Umsatzdifferenz beider Teilreaktionen. Entsprechend ist die **Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion** gleich der Differenz aus den Geschwindigkeiten der Teilreaktionen:

$$v = v_H - v_R = k_H \cdot c(A) \cdot c(B) - k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

Bei einer umkehrbaren Reaktion tritt bei gegebenen Konzentrationen und einer bestimmten Temperatur ein Zustand ein, bei dem sich der Umsatz von Hin- und Rückreaktion aufhebt. Das Reaktionssystem befindet sich dann im **chemischen Gleichgewicht**. Die Lage des Gleichgewichts wird durch die relative Größe von v_H und v_R bestimmt. Das chemische Gleichgewicht ist ein **dynamisches Gleichgewicht**, das sich zu jedem Zeitpunkt neu einstellt. In der Zeiteinheit werden gleich viele Produkte gebildet, wie wieder in die Edukte zerfallen. Die Reaktionen laufen noch immer ab. Sie haben aber keinen Nettoeffekt auf die Konzentration der Reaktanden und Produkte. Ihre Konzentrationen bleiben gleich.

Im chemischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion v_H gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion v_R .

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist gleich Null. Die Reaktion ist nach außen hin zum Stillstand gekommen.

In Formeln lässt sich dies wie folgt angeben:

$$k_H \cdot c(A) \cdot c(B) = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

oder

$$\frac{k_H}{k_R} = K_c = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Das sind Aussagen des von *Cato Maximilian Guldberg* und *Peter Waage* 1864 formulierten **Massenwirkungsgesetzes (MWG)**:

Eine chemische Reaktion befindet sich bei gegebener Temperatur im chemischen Gleichgewicht, wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und aus dem Produkt der Konzentrationen der Edukte einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c erreicht hat.

K_c ist die (temperaturabhängige) **Gleichgewichtskonstante** (Massenwirkungskonstante). Der Index c deutet an, dass die Konzentrationen verwendet wurden. Da Konzentration und Druck eines gasförmigen Stoffes bei gegebener Temperatur einander proportional sind:

$$p = R \cdot T \cdot n/v = R \cdot T \cdot c = \text{konst.} \cdot c$$

kann man anstelle der Konzentrationen die Partialdrücke gasförmiger Reaktionsteilnehmer einsetzen. Die Gleichgewichtskonstante bekommt dann den Index p:

$$\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = K_p \quad \text{oder} \quad K_p = R \cdot T \cdot K_c$$

K_p heißt **Partialdruck-Gleichgewichtskonstante**.

Beachte: K_c bzw. K_p hängen von der Temperatur, nicht aber von der Stoffkonzentration oder Stoffmenge ab.

Wichtige Regeln: Für jede Gleichgewichtsreaktion wird das MWG so geschrieben, dass das **Produkt der Konzentrationen der Produkte im Zähler** und das Produkt der Konzentrationen der Edukte im Nenner des Quotienten steht.

Besitzen in einer Reaktionsgleichung die Komponenten von dem Wert 1 verschiedene Koeffizienten, so werden diese im MWG als Exponent der Konzentration der betreffenden Komponente eingesetzt:



$$\frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K_c$$

bzw.

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

$\frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}}$

Je größer bzw. kleiner der Wert der Gleichgewichtskonstante K ist, desto mehr bzw. weniger liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte.
Wir unterscheiden folgende Grenzfälle:

$K \gg 1$: Die Reaktion verläuft nahezu vollständig in Richtung der **Produkte**.

$K \approx 1$: **Alle** Reaktionsteilnehmer liegen in ähnlichen Konzentrationen vor.

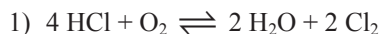
$K \ll 1$: Es liegen praktisch nur die **Ausgangsstoffe** vor.

Der negative dekadische Logarithmus von K wird als pK -Wert bezeichnet (vgl. S. 226):

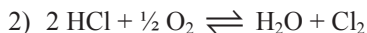
$$pK = -\lg K$$

13.1.1 Formulierung des MWG für einfache Reaktionen

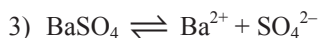
Beispiele:



$$\frac{c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^2(\text{Cl}_2)}{c^4(\text{HCl}) \cdot c(\text{O}_2)} = K_c$$



$$\frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c^2(\text{HCl}) \cdot c^{1/2}(\text{O}_2)} = K_c$$



$$\frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{BaSO}_4)} = K_c$$



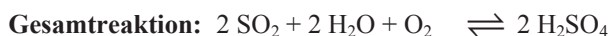
$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

13.2 Gekoppelte Reaktionen

Sind Reaktionen miteinander **gekoppelt**, so kann man für jede Reaktion die Reaktionsgleichung aufstellen und das MWG formulieren. Für jede Teilreaktion erhält man eine Gleichgewichtskonstante. Multipliziert man die Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen miteinander, so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion (= Bruttoreaktion). Diese ist auch zu erhalten, wenn man auf die Gesamtgleichung das MWG anwendet.

Beispiele:

Zur Herstellung von Schwefelsäure (H_2SO_4) wird Schwefeltrioxid (SO_3) benötigt. Es kann durch Oxidation von SO_2 erhalten werden. Ein älteres Verfahren (Bleikammerprozess) verwendet hierzu Stickstoffdioxid NO_2 . Schematisierte Herstellung (ohne Nebenreaktionen):



Die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte und die Gesamtreaktion sind:

$$K_1 = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}$$

$$K_2 = \frac{c^2(\text{SO}_3) \cdot c^2(\text{NO})}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c^2(\text{NO}_2)}$$

$$K_3 = \frac{c^2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{SO}_3) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_{\text{gesamt}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{O}_2)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

13.3 Aktivitäten

Das Massenwirkungsgesetz gilt streng nur für **ideale** Verhältnisse wie verdünnte Lösungen (Konzentration $< 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Die formale Schreibweise des Mas-

senwirkungsgesetzes kann aber auch für reale Verhältnisse, speziell für konzentrierte Lösungen beibehalten werden, wenn man anstelle der Konzentrationen die **wirksamen Konzentrationen**, die sog. **Aktivitäten der Komponenten**, einsetzt.

In nicht verdünnten Lösungen beeinflussen sich die Teilchen einer Komponente gegenseitig und verlieren dadurch an Reaktionsvermögen. Auch andere in Lösung vorhandene Substanzen oder Substanzteilchen vermindern das Reaktionsvermögen, falls sie mit der betrachteten Substanz in Wechselwirkung treten können.

Die dann noch vorhandene **wirksame Konzentration** heißt **Aktivität a**. Sie unterscheidet sich von der Konzentration durch den **Aktivitätskoeffizienten f**, der die Wechselwirkungen in der Lösung berücksichtigt:

$$\text{Aktivität (a)} = \text{Aktivitätskoeffizient (f)} \cdot \text{Konzentration (c)}:$$

$$\mathbf{a = f \cdot c}$$

(Die Einheit der Konzentration c ist $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Für $c \rightarrow 0$ wird $f \rightarrow 1$.

Der Aktivitätskoeffizient f ist stets < 1 . Der Aktivitätskoeffizient f korrigiert die Konzentration c einer Substanz um einen experimentell zu ermittelnden Wert (z.B. durch Anwendung des **Raoultischen Gesetzes**, s. S. 183).

Formuliert man für die Reaktion $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$ das MWG, so muss man beim Vorliegen großer Konzentrationen die Aktivitäten einsetzen:

$$\frac{c(\text{A}) \cdot c(\text{B})}{c(\text{AB})} = K_c \quad \text{geht über in} \quad \frac{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{B}}}{a_{\text{AB}}} = \frac{f_{\text{A}} \cdot c(\text{A}) \cdot f_{\text{B}} \cdot c(\text{B})}{f_{\text{AB}} \cdot c(\text{AB})} = K_a$$

Bei **Gasen** ersetzt man a durch f. **f** ist der **Fugazitätskoeffizient**.

13.4 Beeinflussung von Gleichgewichtslagen

13.4.1 Änderung der Temperatur

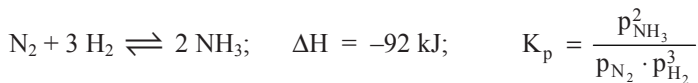
Bei Temperaturänderungen ändert sich der Wert der Gleichgewichtskonstante K wie folgt:

Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt das chemische Gleichgewicht nach der Seite, auf der Produkte unter Wärmeverbrauch (Wärmeentwicklung) entstehen. Anders formuliert:

Temperaturerhöhung begünstigt *endotherme* Reaktionen, *Temperaturerniedrigung* begünstigt *exotherme* Reaktionen, oder bei exothermen Reaktionen verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Edukte, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Produkte.

Beispiele:

1) Ammoniaksynthese nach *Haber/Bosch*:



Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht auf die linke Seite (Edukte). K_p wird kleiner. Das System weicht der Temperaturerhöhung aus, indem es die Edukte zurückbildet, wobei Energie verbraucht wird („**Flucht vor dem Zwang**“).

Beachte: Druckerhöhung zeigt die entgegen gesetzte Wirkung. Links sind nämlich vier Volumenteile und rechts nur zwei. Das System weicht nach rechts aus.

2) *Boudouard-Gleichgewicht*. In allen Fällen, in denen CO und Kohlenstoff bei höheren Temperaturen als Reduktionsmittel eingesetzt werden, existiert das Boudouard-Gleichgewicht:



Die Lage des Gleichgewichts ist stark temperatur- und druckabhängig.

Dies sind Beispiele für das von *Henry Le Chatelier* und *Ferdinand Braun* (1884–1888) formulierte

13.4.1.1 Prinzip von *Braun und le Chatelier*

„Prinzip des kleinsten Zwanges“:

Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur) ein Zwang ausgeübt, weicht das System diesem Zwang dadurch aus, dass sich das Gleichgewicht so verschiebt, dass der Zwang kleiner wird.

Oder kürzer:

Ein System im Gleichgewicht weicht einem äußeren Zwang so aus, dass dieser abnimmt.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur wird formelmäßig durch die **Gleichung von van't Hoff** (*Jacobus Henricus van 't Hoff*, 1885) beschrieben:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

K_p = Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke; ΔH^0 = Reaktionsenthalpie bei 298 K und 1 bar, vgl. S. 252; R = allgemeine Gaskonstante; T = absolute Temperatur

Die *van't Hoff*sche Gleichung (*van't Hoff*sche Reaktionsisobare) erhält man durch Kombination der Gleichungen

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad \text{s. S. 259}$$

und $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{s. S. 257}$

13.4.2 Änderung von Konzentration bzw. Partialdruck bei konstanter Temperatur

Schreibt man für die Gleichgewichtsreaktion $A + B \rightleftharpoons C$ die Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{c(C)}{c(A) \cdot c(B)} = K_c \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_C}{p_A \cdot p_B} = K_p$$

so muss der Quotient immer den Wert K besitzen. Erhöht man $c(A)$, muss zwangsläufig $c(C)$ größer und $c(B)$ kleiner werden, wenn sich der Gleichgewichtszustand wieder einstellt. Da nun $c(C)$ nur größer bzw. $c(B)$ nur kleiner wird, wenn A mit B zu C reagiert, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

Das bedeutet: Die Reaktion verläuft durch Erhöhung der Konzentration von A bzw. B so weit nach rechts, bis sich das Gleichgewicht mit dem gleichen Zahlenwert für K erneut eingestellt hat. Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage im gleichen Sinne erhält man, wenn man $c(C)$ verringert.

Auf diese Weise lässt sich der Ablauf von Reaktionen beeinflussen.

Beispiele für die Anwendung auf Säure-Base-Gleichgewichte s. S. 223.

13.5 Das Löslichkeitsprodukt

Silberbromid $AgBr$ fällt als gelber, käsiger Niederschlag aus, wenn man einer Lösung von KBr (K^+Br^-) Silbernitrat $Ag^+NO_3^-$ hinzufügt. Es dissoziiert nach $AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$.

$AgBr$ ist ein schwerlösliches Salz, d.h. das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite.

Schreibt man die Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{c(Ag^+) \cdot c(Br^-)}{c(AgBr)_{\text{gelöst}}} = K_c \quad \text{oder} \quad c(Ag^+) \cdot c(Br^-) = \underbrace{c(AgBr) \cdot K_c}_{L_{pAgBr}}$$

so ist die Konzentration an gelöstem Silberbromid $c(AgBr)$ in einer *gesättigten* Lösung konstant, weil **zwischen** dem Silberbromid in Lösung **und** dem festen Silberbromid $AgBr(f)$, das als Bodenkörper vorhanden ist, ein **dynamisches**,

heterogenes Gleichgewicht besteht, das dafür sorgt, dass $c(\text{AgBr})$ konstant ist. Man kann daher $c(\text{AgBr})$ in die Konstante K einbeziehen.

Die neue Konstante heißt das **Löslichkeitsprodukt** von AgBr .

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig!

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = L_{\text{pAgBr}} = 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Für eine *gesättigte* Lösung (mit Bodenkörper) ist:

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = \sqrt{10^{-12,3}} = 10^{-6,15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, d.h. $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) > 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, fällt so lange AgBr aus, bis die Gleichung wieder stimmt. Erhöht man nur eine Ionenkonzentration, so kann man bei genügendem Überschuss das Gegenion quantitativ aus der Lösung abscheiden. *Beispiel:* Erhöht man die Konzentration von Br^- auf $c(\text{Br}^-) = 10^{-2,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, so fällt so lange AgBr aus, bis $c(\text{Ag}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist. Dann gilt wieder: $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 10^{-10} \cdot 10^{-2,3} = 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

13.5.1 Allgemeine Formulierung

Das Löslichkeitsprodukt L_p eines schwerlöslichen Elektrolyten A_mB_n ist definiert als das Produkt seiner Ionenkonzentrationen in gesättigter Lösung.



$$L_{\text{pA}_m\text{B}_n} = c^m(\text{A}^+) \cdot c^n(\text{B}^-) \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{m+n}$$

Das Löslichkeitsprodukt gilt für alle schwerlöslichen Verbindungen.

Beispiele von Löslichkeitsprodukten finden sich in Tabelle 30.

Tabelle 30. Löslichkeitsprodukte von schwerlöslichen Salzen bei 20 °C. Dimension für A_mB_n : $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{m+n}$

AgCl	$1,0 \cdot 10^{-10}$	BaCrO_4	$2,4 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH)_2	$1,2 \cdot 10^{-11}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Al(OH)_3	$1,1 \cdot 10^{-33}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	PbSO_4	$2,0 \cdot 10^{-14}$	Fe(OH)_3	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Hg_2Cl_2	$2,0 \cdot 10^{-18}$	BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,0 \cdot 10^{-23}$
PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$			CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$
				Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
				HgS	$2,0 \cdot 10^{-52}$

13.6 Fließgleichgewicht

Im Gegensatz zum vorstehend besprochenen chemischen Gleichgewicht ist ein sog. **stationärer Zustand** oder **Fließgleichgewicht** („steady state“) dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Zustandsgrößen (Zustandsvariable), die den betreffenden Zustand charakterisieren, einen zeitlich konstanten Wert besitzen. Bildet sich z.B. in einem Reaktionssystem ein stationärer Zustand aus, so besitzt das System eine *konstante, aber endliche Gesamtreaktionsgeschwindigkeit*, und die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind konstant (*dynamisches Gleichgewicht im offenen System*).

Ein stationärer Zustand kann sich nur in einem offenen System ausbilden, s. S. 248. Der lebende Organismus ist ein Beispiel für ein offenes System: Nahrung und Sauerstoff werden aufgenommen, CO_2 und andere Produkte abgegeben. Es stellt sich eine von der Aktivität der Enzyme (Biokatalysatoren) abhängige, stationäre Konzentration der Produkte ein. Dieses Fließgleichgewicht ist charakteristisch für den betreffenden Stoffwechsel, s. Bücher der Biochemie.

14 Literatúrauswahl und Quellennachweis

14.1 Große Lehrbücher

- Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Advanced Inorganic Chemistry. New York: Interscience Publishers.
- Emeléus, H.J., Sharpe, A.G.: Modern Aspects of Inorganic Chemistry. London: Routledge & Kegan Paul.
- Greenwood N.N., Earnshaw A.: Chemistry of the Elements. Pergamon Press.
- Heslop, R.B., Jones, K.: Inorganic Chemistry. Elsevier.
- Hollemann, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Huheey, I.E., Keiter, E.A. u.a.: Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Lagowski, J.J.: Modern Inorganic Chemistry. New York: Marcel Dekker.
- Purcell, K.F., Kotz, J.C.: Inorganic Chemistry. Philadelphia: W.B. Saunders.
- Riedel, E.: Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Riedel, E. Hrsg.: Moderne Anorganische Chemie, Berlin: Walter de Gruyter.

14.2 Kleine Lehrbücher

- Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Basic inorganic chemistry. New York: John Wiley & Sons.
- Gutmann/Hengge: Allgemeine und anorganische Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Jander, G., Spandau, H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Kaufmann, H.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Basel: Birkhäuser.
- Mortimer, Ch.E., Müller, U.: Chemie. Stuttgart: Thieme.
- Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.

14.3 Darstellungen der allgemeinen Chemie

- Becker, R.S., Wentworth, W.E.: Allgemeine Chemie. Stuttgart: Thieme.
- Blaschette, A.: Allgemeine Chemie. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft.
- Christen, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Aarau und Frankfurt: Sauerländer-Salle.
- Dickerson/Gray/Haight: Prinzipien der Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Fachstudium Chemie, Lehrbuch 1 - 7. Weinheim: Verlag Chemie.
- Gründler, W., et al.: Struktur und Bindung. Weinheim: Verlag Chemie.
- Heyke, H.E.: Grundlagen der Allgemeinen Chemie und Technischen Chemie. Heidelberg: Hüthig.
- Sieler, J., et al.: Struktur und Bindung – Aggregierte Systeme und Stoffsystematik. Weinheim: Verlag Chemie.

14.4 Physikalische Chemie

- Barrow, G.M.: Physikalische Chemie. Braunschweig: Vieweg.
- Brdicka, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- Ebert, H.: Elektrochemie. Würzburg: Vogel.
- Hamann/Vielstich: Elektrochemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- Moore, W.J., Hummel, D.O.: Physikalische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Näser, K.-H.: Physikalische Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Wagner, W.: Chemische Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag.
- Wiberg, E.: Die chemische Affinität. Berlin: Walter de Gruyter.

14.5 Monographien über Teilgebiete

- Bailar, J.C.: The chemistry of coordination compounds. New York: Reinhold Publishing Corp.
- Bell, R.P.: Säuren und Basen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Chemische Kinetik. Fachstudium Chemie. Bd.6. Weinheim: Verlag Chemie.
- Büchner, Schliebs, Winter, Büchel: Industrielle Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim.
- Emsley, J.: Die Elemente. Berlin: Walter de Gruyter.
- Evans, R.C.: Einführung in die Kristallchemie. Berlin: Walter de Gruyter.

- Gillespie, R.J.: Molekülgeometrie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Gray, H.B.: Elektronen und chemische Bindung. Berlin: Walter de Gruyter.
- Greenwood, N.N.: Ionenkristalle, Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Grinberg, A.A.: The Chemistry of Complex Compounds. London: Pergamon Press.
- Hard, H.-D.: Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente. Stuttgart: Thieme.
- Hiller, J.-E.: Grundriss der Kristallchemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Homann, K.I.H.: Reaktionskinetik. Darmstadt: Steinkopff.
- Kehlen, H., Kuschel, Fr., Sackmann, H.: Grundlagen der chemischen Kinetik. Braunschweig: Vieweg.
- Kettler, S.F.A.: Koordinationsverbindungen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Klapötke, T.M., Tornieporth-Oetting, I.C.: Nichtmetallchemie. Weinheim: Verlag Chemie
- Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. Berlin: VEB Verlag Technik.
- Kober, F.: Grundlagen der Komplexchemie. Frankfurt: Salle + Sauerländer.
- Krebs, H.: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie. Stuttgart: Enke.
- Kunze, U.R.: Grundlagen der quantitativen Analyse. Stuttgart: Thieme.
- Latscha, H.P., Klein, H.A.: Analytische Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Latscha, H.P., Schilling, G., Klein, H.A.: Chemie-Datensammlung. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Powell, P., Timms, P.: The Chemistry of the Non-Metals. London: Chapman and Hall.
- Schmidt, A.: Angewandte Elektrochemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Steudel, R.: Chemie der Nichtmetalle. Berlin: Walter de Gruyter.
- Tobe, M.L.: Reaktionsmechanismen der anorganischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Verkade, John G.: A Pictorial Approach to Molecular Bonding. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Weiss, A., Witte, H.: Kristallstruktur und chemische Bindung. Weinheim: Verlag Chemie.
- Wells, A.F.: Structural Inorganic Chemistry. Oxford: University Press.
- West, A.R.: Grundlagen der Festkörperchemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Winkler, H.G.F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin Heidelberg New York: Springer.

14.6 Stöchiometrie

Kullbach, W.: Mengenberechnungen in der Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.

Nylen, P., Wigren, N.: Einführung in die Stöchiometrie. Darmstadt: Steinkopff.

Wittenberger, W.: Rechnen in der Chemie. Wien: Springer.

14.7 Nachschlagewerke und Übersichtsartikel

Adv. Inorg. Chem. Radiochemistry. New York: Academic Press.

Aylward, G.H., Findlay, T.J.V.: Datensammlung Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.

Chemie in unserer Zeit. Weinheim: Verlag Chemie.

Comprehensive inorganic chemistry. New York: Pergamon Press.

Fachlexikon ABC Chemie. Frankfurt: Harri Deutsch.

Gmelin Handbuch-Bände der Anorganischen Chemie. Berlin Heidelberg New York: Springer.

Halogen Chemistry (Gutmann, V., Ed.). New York: Academic Press.

Harrison, R.D.: Datenbuch Chemie Physik. Braunschweig: Vieweg.

Kolditz, L., Hrsg.: Anorganikum. Weinheim: Wiley-VCH.

Progress in Inorganic Chemistry. New York: John Wiley & Sons.

Römpps Chemie-Lexikon. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung.

Außer diesen Büchern wurden für spezielle Probleme weitere Monographien benutzt. Sie können bei Bedarf im Literaturverzeichnis der größeren Lehrbücher gefunden werden.

15 Abbildungsnachweis

Die in der rechten Spalte aufgeführten Abbildungen in diesem Buch wurden, zum Teil mit Änderungen, den nachstehenden Werken entnommen:

Brdička, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968.	Abb. 99
Christen, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Aarau – Frankfurt a.M.: Sauerländer-Salle 1968.	Abb. 17, 20, 24, 26, 36, 41, 42, 58, 109
Christen, H.R.: Grundlagen der organischen Chemie. Aarau – Frankfurt a.M.: Sauerländer-Diesterweg-Salle 1970.	Abb. 88, 89
Fluck, E., Brasted, R.C.: Allgemeine und Anorganische Chemie. In: Uni-Taschenbücher, Bd.53. Heidelberg: Quelle & Meyer 1973.	Abb. 4, 29, 103
Gillespie, R.J.: Molekülgeometrie. Weinheim: Verlag Chemie 1975.	Tab. 3
Gray, H.B.: Elektronen und Chemische Bindung. Berlin – New York: de Gruyter 1973.	Abb. 46, 47, 51
Hiller, J.-E.: Grundriß der Kristallchemie. Berlin: de Gruyter 1952.	Abb. 38, 39, 93, 95
Hofmann-Rüdorff: Anorganische Chemie. Braunschweig: Vieweg.	Abb. 71, 72
Hollemann, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 81.-90. Aufl. Berlin; de Gruyter 1976.	Abb. 18, 21, 119
Jander, G., Jahr, K.F., Knoll, H.: Maßanalyse. In: Sammlung Göschen, Bd.221/221a. Berlin: de Gruyter 1966.	Abb. 123, 127
Jander, G., Spandau, H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer 1977	Abb. 108
Krebs, H.: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie. Stuttgart: F. Enke.	Abb. 68

Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie. Weinheim: Verlag Chemie 1969.	Tab. 4
Mortimer, C.-E.: Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten. Übersetzt von P. Jacobi und J. Schweizer. Stuttgart: Thieme 1973.	Abb. 1, 5, 25, 28, 33, 34, 35, 37, 44, 56, 57, 97a, 98
Schmidt, M.: Anorganische Chemie. Mannheim: Bibliographisches Institut.	Tab. 5
Steudel, R.: Chemie der Nichtmetalle. Berlin – New York: de Gruyter 1974.	Abb. 12b, 61
Sutton, L.E.: Chemische Bindung und Molekülstruktur. Übertragen von E. Fluck. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer 1961.	Abb. 8, 9
Winkler, H.G.F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer 1955.	Abb. 27, 31, 32, 40, 66, 67, Tab. 9

Weitere Abbildungen stammen aus Vorlesungsskripten von H.P. Latscha. Einige davon wurden — mit zum Teil erheblichen Veränderungen — den im Literaturverzeichnis aufgeführten Büchern und Zeitschriften entnommen.

16 Sachverzeichnis

- absolute
 - Atommasse 12
 - Temperatur 163
- absoluter Nullpunkt 163
- Absorptionsspektrum 24,145
- Acetatpuffer 241
- Acetylen 91,126
- Actinium-Reihe 20
- Actinoid 47
- Aerosol 175,199
- Aerosol 199
- Aggregatzustand 155ff,172
- Akkumulator 215,217
- aktivierter Komplex 273
- Aktivierungs
 - analyse 21
 - energie 273
 - enthalpie 273
- Aktivität 282ff
- Aktivitätskoeffizient 283
- Akzeptor-Bindung
 - , π 129,150
- Alaun 121
- Alkali-Mangan-Zelle 216
- Alkalimetall 46
- alkalisch 226
- alkalische Zelle 217
- allgemeine
 - Gasgleichung 163ff
 - Gaskonstante 164,212,257,271,284
- Altersbestimmung 20
- Amalgamverfahren 192
- ambident 137
- Ammoniak 244
 - -Molekül 88ff
 - synthese 284
- amorph 155
- Ampholyt 224
- amphotere Substanz 224
- amu 11
- Analyse 55
- angeregter Zustand 24,86
- Anion 48,71
 - basen 233
 - säuren 233
- anisotrop 158
- Anode 215
- Anolyt 207
- Antifluorid-Gitter 76
- Antipode 135
- Äquivalent
 - dosis 17
 - konzentration 59,62
 - stoffmenge 59
 - zahl 59
- Äquivalenzpunkt 236
- Arrhenius-Gleichung 270
- Assoziation 117,119
- Aston-Regel 11
- Atom 6,9
 - -% 61
 - -Art 10
 - aufbau 44
 - bindung 80
 - gas 173
 - gitter 160
 - hülle 9
 - hypothese 6,7
 - kern 9
 - masse 11ff
 - modell 23ff
 - orbital 27ff
 - radien 44,48
 - spektrien 24
- atomare Masseneinheit 57
- Aufbauprinzip 40
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit 26
- Ausbeuteberechnung 68
- Ausgangsstoffe 56
- Austenit 115

- Autoprotolyse 225
Avogadrosche
– konstante 57
– Zahl 57
Azeotrop 197
azeotropes Gemisch 197
- Bahndrehimpuls 23,26
Balmer-Serie 22
Base 223
– konstante 228
–, schwache 228
–, sehr verdünnte schwache 230
–, starke 228
Basenstärke 227
basisch 226
Batterie 215
Becquerel (Bq) 16
Bezugselektrode
Bicarbonatpuffer 240
bimolekular 269
Bindigkeit 93
Bindung
–, σ - 88,148,150
–, π - 91;148,150
–, Atom 80
–, Elektronenpaar 80
–, heteropolare 71
–, homöopolare 80
–, ionische 71
–, Komplex 138,147ff
–, koordinative 138
–, kovalente 78,80ff
–, metallische 79,101
–, schwache 116
– van der Waalsche 118
–, Wasserstoffbrücken 116
Bindungsart 71
Bindungsenergie 96
Bindungsgrad 94
Bindungsisomerie 137
Bindungslänge 96
Bindungsordnung 94
Bleiakku 217
Blut, Puffersysteme im 240
Bohrscher Atomradius 24
Bohrsches-Modell 23
Borid 106
Bose-Einstein-Kondensat 172
- Boudouard-Gleichgewicht 284
Boyle-Mariotte-Gesetz 161
Boyle-Temperatur 165
Brackett-Serie 23
Bravais-Gitter 157
Brennstoffzelle 216
Brønsted-Base 223
Brønsted-Säure 223
Brownsche Molekularbewegung
160,168,172
Bruttoformel 55
- Cadmiumchlorid-Gitter 79
Calcit-Struktur 77
Calciumfluorid 76
Carbid 106
Carbonat 71,233
Carbonyl 127
Cäsiumchlorid 76
Chalkogen 46
Charge-transfer-Komplexe 127
Chatelier-Braun-Prinzip 284
Chelat
– effekt 124
– komplex 123
– ligand 123
chemische
– Bindung 71
– Elemente 3
– Grundgesetze 3
Chinhydron-elektrode 221
chiral 135
Chiralität 135
Chlor
– alkalielektrolyse 191
– knallgasreaktion 276
– wasser 221
cis
– -trans-Isomerie 133
– -Konfiguration 133
Claus-Prozess 222
Cluster 130
Cobalt-Isotop 16
Coulomb 17
– potenzial 35
Coulombsche Anziehungskraft
23,72,179
Coulombsches Gesetz 72,118
Cristobalit 56,77
Curie (Ci) 16

- Dalton 11
 – sches Gesetz 165
 Dampfdruck 170
 – erniedrigung 183
 Daniell-Element 206,261
 Deuterium 13,16
 Dialyse 187
 – geschwindigkeit 187
 – koeffizient 187
 diamagnetisch 144
 Diaphragma 192,207
 – -Verfahren 192
 Diastereomer 135
 Dibenzolchrom 126
 Dielektrizitätskonstante 72,179
 Diffusion 168,185
 Dipol 178
 – -Dipol-Wechselwirkung 118
 – moment 118,178
 Dispersions
 – kraft 118
 – mittel 198
 Disproportionierung 222
 Disproportionierungsreaktion 221
 Dissoziation
 –, elektrolytische 189
 – grad 189
 – konstante 151,189
 Dissoziationsisomerie 137
 divariant 177
 Dodekaeder 99
 Doppelbindung 91
 Doppelbindungs
 – charakter 97
 – regel 95
 Dosimetrie 17
 Dreifachbindung 98
 dynamisches Gleichgewicht 279
 dystektischer Punkt 111
 edel 211
 Edelgas 46
 Edelgaskonfiguration 46,71
 Edelgasregel 138
 Effusion 168
 Eigenfunktion 27
 Eigenleitung 104
 Eigenwert 27
 einkernig 123,127,128
 Einlagerungs
 – mischkristall 106
 – struktur 106
 einsames, freies Elektronenpaar 86
 einzähnig 122ff,
 Eisen-Kohlenstoff-System 114
 elektrochemische
 – Korrosion 218
 – Spannungsreihe 208
 Elektrode 191
 – 2. Art 220
 – prozess 191
 Elektrode 206
 Elektrolyse 191
 Elektrolyt 189,215
 –, echter 190
 – lösung 189
 –, potentieller 190
 –, schwacher 190
 –, starker 190
 elektrolytische
 –, Dissoziation 189
 –, Raffination 193
 elektromotorische Kraft 207
 Elektron 9,38
 Elektronegativität 51,79
 Elektronen
 – abgabe 203
 – affinität 49
 – aufnahme 203
 – dichte 81
 – dichteverteilung 27,84
 – gas 102
 – hülle 9,21
 – konfiguration 37,46
 – schale 44
 – spin 29
 – verschiebung 204
 – übergang 25
 –, ungepaarte 95
 – zahl 37
 – zustand 36
 Elektronenpaar
 – Abstoßungsmodell 97
 – -Akzeptor 138
 – bindung 80,85,180
 – -Donator 138
 –, freies 86
 –, nichtbindendes 86
 Elektrophil 244
 Elektrophorese 191

- Element 3ff
 - familie 44
 - symbol 11
 - verbreitung 4
- Elementarteilchen 9
- Elementarzelle 112,156
- Ellipsenbahn 26
- Emissionsspektrum 22,24
- EMK 207,261
- empirische Formel 68
- Emulsion 199
- Enantiomer 135
- endergonisch 259
- endotherm 181,253
- Energetik 249
- Energie
 - band 102
 - barriere 270
 - diagramm 273
 - dosis 17
 - dosisrate 17
 - erhaltungssatz 249,252
 - niveau 24,440ff,94,103
 - niveauschema 14
 - profil 272
- entartet 36
- Enthalpie 250
 - , freie 254ff
- Entropie 256ff
 - änderung 256
- Enzym 272
- Erdalkalimetall 46
- Erdmetall 46
- Erstarrungs
 - enthalpie 159
 - punkt 159
 - wärme 159
- Ethan 89
- Ethen 90
- Ethin 91
- Eutektikum 110
- eutektische Legierung 109
- eutektischer Punkt 110
- exergonisch 259
- exotherm 181,253
- Explosion 277
- Faraday-Tyndall-Effekt 198
- Farbindikator 242
- Fe–C-System 114
- Feldstärkeparameter 143
- Fermionen-Kondensation 173
- Ferrit 115
- Ferrocen 126
- fester Zustand 3,155
- Festpunkt 159,161
- Feststoff 155
- Fließgleichgewicht 287
- Fluor 51
- flüssiger Zustand 3,155,169ff
- Flüssigkeit 155
- fraktionierte Destillation 195
- freie
 - Aktivierungsenergie 274
 - Elektronen 26,173
 - Elektronenpaar 86,122
 - Enthalpie 119,151,180,213,254ff
 - reaktionsenthalpie 274
- Freiheitsgrad 176
- Frequenz 25
- Fugazitätskoeffizient 283
- Galvanisches Element 206,215
- Gas 155
 - gleichung 163ff,253
 - gesetz 161,164
 - konstante 164,212,257,271,284
 - Mischung 165,175,275
- gasförmiger Zustand 3,155,160
- Gay-Lussac-Gesetz 162
- Gefrierpunkt 171
 - erniedrigung 184
- Geiger-Müller-Zählrohr 16
- gekoppelte Reaktion 282
- Gel 200
- geometrische Isomerie 133
- Geschwindigkeits
 - gleichung 264
 - konstante 264
 - verteilung 171,172
- Gesetz
 - der Erhaltung der Elemente 6
 - der konstanten Proportionen 5,6
 - der multiplen Proportionen 5,69
 - von Avogadro 5
 - von Boyle und Mariotte 161
 - von Dalton 165
 - von der Erhaltung der Masse 5
 - von Gay-Lussac 5,162
 - von Graham 168
 - von Henry-Dalton 188

- Gewichtsprozent 60
 Gibbs-Helmholtz-Gleichung 181,258ff
 Gibbs-Phasen
 – gesetz 176
 – regel 176
 Gillespie-Nyholm-Theorie 97
 Gitterenergie 74
 Gittertyp 75,160
 Glaselektrode 219
 Gleichgewicht 279
 Gleichgewichts
 – abstand 72
 – konstante 280
 – lage 281,283
 – zustand 72
 Gramm
 – Atom 57
 – Molekül 58
 Graphit 115
 Gray (Gy) 17
 Grenzstruktur 97
 Grundgesetze, chemische 4
 Grundzustand 24,86
 Gruppen (PSE) 44

Halbkette 206
Halbleiter 104
Halbmetall 3,52
 halbmolekulare Phase 114
 Halbneutralisationspunkt 237
 Halbwertszeit 266
 –, effektive 17
 Halbzelle 206
 Halogen 46
 Halogenid 71
 Hamilton-Operator 27
 harte
 – Base 246
 – Säure 246
 Hauptgruppenelement 46
 Hauptquantenzahl 24ff
 Hauptsatz
 –, I. 249
 –, II. 254
 –, III. 257
 Heisenbergsche Unschärferelation 26
 Hemmungserscheinung 211
 Henderson-Hasselbalch-Gleichung 238ff
 Henry-Dalton-Gesetz 188

 Hess'scher-Wärmesatz 253
 heterogene
 – Gemische 177
 – Stoffe 177
 high spin 144
 homogene
 – Gemische 178
 – Stoffe 177
 HSAB-Konzept 148,246
 Hume-Rothery
 – -Phasen 112
 – -Regel 113
 Hundsche-Regel 36,83,103
 hybridisieren 87
 Hybrid-Orbitale 87ff
 Hydrathülle 181
 Hydrations
 – energie 180
 – enthalpie 180
 Hydratisomerie 137
 Hydrid 106,201
 Hydrolyse 183
 Hydronium-Ion 225
 hydrophil 123,180,199
 hydrophob 180,199
 Hydroxid 71

ideale Lösung 194
ideales Gas 58
 Ikosaeder 99
 Indikator 242
 Inhibition 271
 Inhibitor 276
 Initiator 276
 Innere Energie 249
 intermetallische
 – Phase 111
 – Verbindung 111
 intermolekular 117
 intramolekular 117
 Inversion 270
 Iod-Isotop 16
 Ionen 48
 – beziehung 71
 – bindung 79
 – charakter 52
 – -Dipol-Wechselwirkung 118
 – dosis 17
 – dosisrate 17
 – gitter 74,160

- gleichung 204
- ladung 17,59
- produkt des Wassers 225
- radius 48
- Ionisationsisomerie 137
- Ionisierungs
 - energie 49ff
 - potenzial 49ff
- irreversibel 255
- isobar 250
- Isobare 11
- isoelektrischer Punkt 200
- Isolator 103,104,114
- Isomerie 133ff
 - , Bindungs 137
 - , cis-trans- 133
 - , Dissoziations 137
 - , Hydrat 137
 - , ionisations 137
 - , optische 135
 - , Salz 137
 - , Spiegelbild 135
 - , Stereo- 133
 - , Struktur 136
- isotherm 251,255,256
- Isotherme 162,165,167
- isotonisch 186
- Isotop 10ff
 - , Trennung 14
- Isotopieeffekt 13
- isotrop 155

Jahn-Teller

- -Effekt 146
- -Stabilisierung 146

Kolloid 198ff

Kalomel-Elektrode 220

Kanalstrahl 38

Katalysator 271

- selektivität 272

Katalyse 271

- , homogene 271
- , heterogene 271

Kathode 215

Kathodenstrahl 38

Katholyt 207

Kation 47ff,71

- base 234
- säure 233

Kelvin 256

Kernkräfte 12

Kernladungszahl 39

Kernregel 11

Ketten

- länge 276
- reaktion 276
- start 276
- träger 276

Kinetik 263

kinetisch

- gehemmt 275
- instabil 151
- kontrolliert 275
- stabil 151

kinetische Energie 170

Knotenebene 30

Knotenfläche 31,33,84

Koagulation 199

Kochpunkt 171

Kohäsionskraft 169

Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer 240

Kohlenstoff-Isotop 12,16,20

kolloide Lösung 198

Komplex 121

- , π 126
- , aktivierter 273
- bildung 121
- bildungskonstante 151
- bildungsreaktion 150
- bindung 138,148
- , Nomenklatur der 151
- stabilitätskonstante 151
- zerfallskonstante 151

Komponente 176

Komproportionierung 222

Kondensations

- enthalpie 170
- kurve 195

Konfiguration 121

konjugiertes Redoxpaar 204

- Säure-Base-Paar 224

Konstitutionsformel 55

Kontaktgift 272

Konzentrations

- maße 58
- kette 215

Koordinations

- -Isomerie 136

- stelle 121ff,133
- zahl 73,121,131
- koordinative Bindung 138
- korrespondierende
 - Base 224
 - Säure 224
- Korrosion 218
- kovalente Bindung 78,80ff
- Kristall
 - gitter 156ff
 - klasse 158
 - struktur 76
 - system 156
- Kristallfeld
 - -Stabilisierungs-Energie 143
 - -Theorie 141
- kristallin 155
- kristalliner Stoff 156
- kritischer Punkt 167
- Kronenether 123
- Kryohydrat 110
- kryohydratischer Punkt 110
- kubisch
- Kugelpackung
 - , hexagonal-dichteste 104
 - , kubisch-dichteste 104
 - , innenzentrierte 104
 - , raumzentrierte 104
- Kupfer-Raffination 193

- Ladung 178
- Ladungszahl 11
- Lanthanoid 47
- Laves-Phase 113
- LCAO-Methode 81
- Leclanché-Element 215
- Ledeburit 115
- Legierung 107
- Leitfähigkeit
 - , elektrische 103
 - , metallische 103
- Leitungsband 103
- Lewis
 - -Base 244
 - -Säure 244
 - -Theorie 244
- Ligand 121
- Ligandenfeld
 - -Stabilisierungs-Energie 143
 - -Theorie 141
- Linearkombination 81ff
- Linienpektrum 21
- lipophil 123,180
- Liquiduskurve 108
- Lithium-Ionenakku 217
- Lokalelement 218
- Lösemittel 178
 - , polare 178
 - , unpolar 180
- Löslichkeit 182
- Löslichkeits
 - koeffizient 188
 - produkt 285
- Lösung 175,177
 - , echte 178,180
 - , ideale 194
 - , isotonische 186
 - , kolloide 178,198
 - , nichtideale 196
- Lösungsgleichgewicht 188
- Lösungsmittel 178
- Lösungsvorgang 180,183
- low spin 144
- Lyman-Serie 22
- lyophil 199
- lyophob 199

- magnetische Quantenzahl** 26ff
- Martensit 115
- Massen
 - anteil 60
 - bruch 60
 - defekt 12
 - prozent 60
 - spektrometer 14
 - wirkungsgesetz 279ff
 - zahl 10ff
- Maßlösung 236
- Materie 3,155
- Mattauch-Regel 11
- Mehrelektronenatom 35
- Mehrfachbindung 90,98
- mehrkernig 123,127,128,130
- Mehrstoffsystem 175
- mehrwertige
 - Base 233
 - Säure 231
- mehrzähig 122ff,136
- Mesomerie 96
- Messing 112

- Metall 3
– -Metalloxid-Elektrode 221
– gitter 104,160
Metallatomrumpf 102
metallische
– Bindung 101
– Phase 112
metallischer Charakter 52,210
metastabil 275
Methan-Molekül 86
Misch
– element 10ff
– kristall 107
Mischbarkeit, Legierung 107
Mischungslücke 111,197
MO
– -Bindungstheorie 80,147
– -Theorie 80,102,147
Mol 57,62
– % 61
– masse 165,186
– volumen 58
– zahl 59,273
Molalität 59
Molarität 59
Molekül 55
– gitter 160
– masse 57
Molekularität 268
Molekülorbital
–, π 84
–, σ 84
–, bindendes 82,148
–, antibindendes 82,148
–, nichtbindendes 83,148
– theorie 80,102,147
Molenbruch 61
monoklin 157,158
monomolekular 268
MWG 279

Natriumchlorid-Gitter 73,76
Nebengruppenelement 46
Nebenquantenzahl 26ff
Neptunium-Reihe 20
Nernst
– -Gleichung 211,215
– -Verteilungssatz 188
– -Wärmesatz 257
neutral 47,124,152,226

Neutral
– punkt 236
– säure 223
Neutralisationsreaktion 234
Neutron 38
Neutronen 9
– quelle 15
– strahlen 15
– Zahl 10
Ni-As-Phase 114
nichtideale Lösung 196
Nichtleiter 104
Nichtmetall 3
nichtmetallischer Charakter 52
nichtwässriges System 243
Nickel-Cadmium-Batterie 216
Nickeltetracarbonyl 139
Nitrid 106
Niveau 29
nonvariant 177
Normal
– bedingung 208
– potenzial 205,208,210
– reaktionsarbeit 255
– reaktionsenthalpie 253
– reaktionsentropie 258
– wasserstoffelektrode 207
Normalität 60
Normvolumen 58
Nucleonen 9
– zahl 10ff
Nucleophil 129,244
Nuclid 10ff
– gemisch 11
– verhältnis 20

Oberflächenspannung 169
Oktaeder 99
– lücke 106
oktaedrisches Umgebung 142
Oktetaufweitung 95
Oktettregel 94
optische Isomerie 135
Orbital
–, s 30
–, p 30
–, d 31
Ordnungszahl 11,39
orthorhombisch 115
Osmose 185

- osmotischer Druck 185
 Ostwaldsches-Verdünnungsgesetz 190,235
 Oxidation 203
 Oxidations
 – mittel 205
 – stufe 47,203
 – zahl 47,201
 Oxide 71

Parallelreaktion 274
 paramagnetisch 95,144
 Partialladung 179
 Paschen-Serie 23
 Passivierung
 Pauli
 – -Prinzip 35,83,103
 – -Verbot 35
 Peptisation 199
 Periode (PSE) 44
 Periodensystem der Elemente (PSE) 39ff,45
 Periodizität 48
 Perlit 115
 Perowskit-Struktur 77
 Pfeffersche-Zelle 185
 Pfund-Serie 23
 Phase 175
 –, intermetallische 111
 Phasen
 – diagramm 175
 – gesetz 176
 pH-Messung 219,242
 Phosphatpuffer 240
 Phosphor-Isotop 16
 Photon 24
 pH-Wert 219,223,226
 physiologisches Puffersystem 240
 planar-quadratisch 142
 Planksches Wirkungsquantum 23
 Plasma 173
 Polardiagramm 30
 polare Lösemittel 178,180
 Polarimeter 135
 Polarisationssebene 135
 Polarisierbarkeit 78,118
 Polarkoordinate 27ff
 ppb (parts per billion) 61
 Primärelement 215
 Prinzip der elektrischen Neutralität 74

 Prinzip des kleinsten Zwangs 284
 Produkt 56
 Promille 61
 Promotionsenergie 86
 Promovierungsenergie 86
 Protolyse 223,228ff
 – gleichgewicht 224
 – grad 235
 – konstante 225,227
 – reaktion 233
 Proton 9ff,38
 Protonen
 – akzeptor 223
 – donator 223
 – zahl 10
 pseudo-monomolekular 270
 Pseudo-Ordnung 270
 Puffer 239
 – bereich 240
 – gleichung 238
 – kapazität 240
 – lösung 238ff
 – system 239
 Pufferungskurve 238
 Pyrophosphorsäure 56

Quantenzahl 24ff
 – Haupt 24ff
 – Neben 26ff
 – magnetische 26ff
 – Spin 29ff
 Quantisierungsbedingung 23
 Quecksilberbatterie 216

Racemat 135
 racemisches Gemisch 135
 Rad (rd) 17
 Radialteil 29,32ff
 Radikal 95
 radioaktive
 – Gleichgewicht 20
 – Indikator 21
 – Strahlung 14ff
 – Verschiebungssatz, 1. 15
 – Verschiebungssatz, 2. 15
 – Zerfallsgeschwindigkeit 14
 – Zerfallsreihe 20
 Radioaktivität 14ff
 Radiocarbonmethode 20
 Raffination 193

- Raoult'sches-Gesetz 183,194,283
Raumgitter 55
– gruppe 157
Reaktion
–, einfache 263,281
– erster Ordnung 265
–, gekoppelte 282
– nullter Ordnung 265
– zweiter Ordnung 266
Reaktions
– enthalpie 252
– geschwindigkeit 263ff,279
– gleichung 56
– kette 266
– kontrolle 274
– mechanismus 266
– ordnung 264
– richtung 210
– schritt 276,282
– wärme 252
reales Gas 161
Redox
– elektrode 221
– gleichung 204
– paar 204,208
– potenzial 207
– reaktion 204
– reihe 209
– system 201,204
– vorgang 204ff
Reduktion 203
Reduktionsmittel 205
Reinelement 10ff
Reinheitskriterium 178
Reinsubstanz 177,178
relative Atommasse 12
rem 17
repräsentatives Element 46
Resonanz 96
– energie 97
Resublimation 155
reversibel 255
RGT-Regel 271
rhomboedrisch 157,158
Röntgen (R) 17
– spektrum 39
Rose-Metall
rotationssymmetrisch 84
Rotnickelkies-Gitter 79ff
Rutil 76
Rydberg-Konstante 22,39
Salz 74,223
– brücke 207
– isomerie 207
Sandwich-Verbindung 126
Sättigungsdampfdruck 170
sauer
Säure 223
– -Base-Gleichgewicht 224
– -Base-Reaktion 243
– anhydrid 53
– exponent
– katalyse
– konstante
–, schwache 228
–, sehr verdünnte schwache 230
– stärke 227
–, starke 228
Schale 29
–, innere 46
Schaum 199
Schichtengitter 79
Schmelz
– diagramm 111
– elektrolyse 193
– enthalpie 159
– punkt 159
– wärme 159
Schmiedeeisen 116
Schrödinger-Gleichung 27ff,81
Schutzkolloid 200
seigern 108
Sekundärelement 215
Seltene Erde 47
Serien
– grenze 22
– spektrum 22
Siede
– diagramm 194
– intervall 194
– kurve 195
– punkt 171
– punkterhöhung 184
Sievert (Sv) 17
Silber/Silberchlorid-Elektrode 220
Siliciumdioxid 56
Sol 199
Soliduskurve 108
Solvathülle 180
Solvations
– energie 180

– enthalpie 180
 Spannungsreihe 208
 Spektralgebiet 22
 spektrochemische Reihe 143
 Spiegelbildisomerie 135
 Spin
 –, antiparalleler 103
 – paarungsenergie 145
 – quantenzahl 29
 Spinellstruktur 77
 Stabilitätskonstante 151
 Stahl 116
 Standard
 – -Bedingung 253
 – reaktionsenthalpie 253
 – reaktionsentropie 258
 – zustand 255
 stationärer Zustand 24,287
 Stereoisomerie 133
 Stickstoff-Molekül 91
 Stöchiometrie 67
 Stoffmenge 58
 Stoffmengen
 – anteil 61,184
 – einheit 62
 – konzentration 59
 Stoffportion 58,59
 Störstellenleitung 104
 Strahlung 14
 –, α 14
 –, β 15
 –, γ 15
 –, Neutronen 15
 –, radioaktive 14
 Strahlungsquelle 21
 Stromschlüssel 207
 Strukturformel 55
 Strukturisomerie 136
 subatomare Teilchen 9
 Sublimation 155
 Substitutionsmischkristall 107
 Sulfat 71
 Sulfid 71
 Summenformel 55
 Supersäure 245
 Suprafluid 173
 Suspension 199
 synergetisch 150
 Synproportionierung 221
 Synthese 55

System
 –, abgeschlossenes 249
 –, geschlossenes 249
 –, metastabiles 275
 –, nichtwässriges 243
 –, offenes 249
 Szintillationszähler 16

 Tammann-Regel 111
 Taschenlampenbatterie 215
 Tempern 109
 Tetraederlücke 106
 tetraedrische Umgebung 142
 tetragonal 142
 thermische Bewegung 160
 Thermodynamik 249
 –, I. Hauptsatz 249
 –, II. Hauptsatz 254
 –, III. Hauptsatz 257
 thermodynamisch
 – kontrolliert 275
 – stabil 151
 Thorium-Reihe 20
 Titration 236
 Titrations
 – grad 236,237
 – kurven 236
 trans
 – -Effekt 134
 – -Konfiguration 133
 Triebkraft 213,254
 triklin 157,158
 trimolekular 269
 Tripelpunkt 175,177
 Tritium 13,16
 Trockenbatterie 215
 Tyndall-Effekt 198

Übergangselement 41,46
 –, innere 47
 Übergangszustand 155,273
 Überspannung 191
 Überstrukturphase 109
 unedel 210
 ungesättigte Verbindung 90
 univariant 177
 Universalindikator 243
 unpolare Lösemittel 178
 Unschärfebeziehung 26,28
 Unterschale 29

Uran

- Isotop 16
- Reihe 20

Valenz 203

- band 103
- bindungstheorie (VB-Theorie) 80
- elektron 44,47
- elektronenkonfiguration 47
- elektronenzahl 47
- schale 97
- schalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell 97

- strich 85

- strichformel 85

- struktur 85

van der Waals-Bindung 118

van't Hoff-Gleichung 185,284

VB-Theorie 80;138

Verbindung 3,55

–, gesättigte 88

–, ungesättigte 90

verbotene Zone 104

Verbreitung der Elemente 4

Verdampfungs

– enthalpie 170

– wärme 170

Verteilungskoeffizient 188

Volta-Element 206

Volumen

– anteil 60

– arbeit 250

– bruch 61

– gesetz 5,58

– prozent 61

VSEPR-Modell 97

Wärme

– leitfähigkeit 104

– tönung 252

Wasser 178,224

– elektrolyse 193

– -Molekül 88ff,179

Wasserstoff

– atom 9

– brückenbindung 116

– elektrode 221

– ionenkonzentration 226

– isotop 16

– molekül 82,85

weiche

– Base 150,246

– Säure 150,246

Wellen

– funktion 26ff

– zahl 22

Wellenmechanisches Atommodell 26

Wertigkeit 203

Wilsonsche-Nebelkammer 16

Zeitgesetz 264ff

Zelle, galvanische 206

Zementation 207

Zementit 115

Zentralteilchen 121ff

Zentrifugalkraft 23

Zerfalls

– geschwindigkeit 14

– reihe 18,20

Zersetzungsspannung 191

Ziegler-Natta-Katalysator 126

Zinkblende 76

Zintl-Phase 114

Zustand

–, angeregter 24,86

–, fester 155

–, flüssiger 155

–, gasförmiger 155

–, Grund 24

–, stationärer 24,287

Zustands

– diagramm 175

– gleichung 249

– größe 249

– formen der Materie 155

– variable 176,249,255,287

zwischenmolekulare Bindung 116

Zwischenstufe 274

Zyklus 276