

Ist das Molekül unsymmetrisch wie z.B. H_2O fallen die Ladungsschwerpunkte nicht zusammen, d.h. die Wirkungen von negativer und positiver Ladung können sich nicht gegenseitig aufheben. Ein solches Molekül ist nach außen hin elektrisch geladen, es besitzt ein positives und ein negatives Ende. Ein solches Molekül nennt man Dipol. Das Molekül Wasser ist ein Dipol, weil es erstens polare Bindungen enthält und weil diese zweitens nicht symmetrisch angeordnet sind, so dass sich ihre Wirkungen gegenseitig nicht aufheben.

1.5.2.2 Auswirkungen der Wasserstoff-Brückenbindung

Die Eigenschaft des Wassers als Dipol ist in der Natur von großer Bedeutung. Polare Lösungsmittel wie Wasser lösen Substanzen sehr gut, die ebenfalls Dipole wie z.B. HF sind; aber auch ionische Verbindungen wie Kochsalz (NaCl) werden von Wasser sehr gut gelöst. Apolare Lösungsmittel wie z.B. die organischen Lösemittel Benzol und Terpentin lösen dagegen apolare Substanzen wie z.B. Fette oder andere organische Substanzen besonders gut.

Polare Stoffe wie H_2O , NH_3 oder HF bilden sog. Wasserstoff-Brückenbindungen aus und zeigen dadurch ganz erstaunliche physikalische Eigenschaften, die man entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem nicht erwarten würde. Die Abbildung 1.49 zeigt die Molekülanordnung in den Verbindungen Wasser, wässrigem Ammoniak und Fluorwasserstoff.

Die großen Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Atomen H und O bzw. zwischen H und N oder H und F bewirken eine geometrische Ausrichtung der Moleküle. Das partial positiv geladene Wasserstoffatom eines Wassermoleküls richtet sich nach dem partial negativ geladenen Sauerstoffatom eines benachbarten Wassermoleküls aus. Dadurch entsteht ein Zusammenhalt zwischen zwei Wassermolekülen, der zwar nicht so fest ist, wie die chemische Bindung zwischen H und O im Wassermolekül, aber dennoch so stark ist, dass die beteiligten Wassermoleküle sich nicht mehr frei im Raum bewegen können. Dieser Zusammenhalt wird Wasserstoff-Brückenbindung genannt, weil ein Wasserstoffatom die Brücke zwischen zwei elektronegativen Atomen (O, N oder F) darstellt. Diese Wasserstoff-Brückenbindung kann grafisch im Unterschied zu einer echten chemischen Bindung, die durch einen „Strich“ symbolisiert wird, durch „Punkte“ dargestellt werden. Auf diese Weise entsteht eine sog. Inter-molekulare Bindung, also eine Bindung zwischen zwei Molekülen.

Eine Wasserstoff-Brückenbindung ist jedoch nicht wie in Abb. 1.49 dargestellt nur auf zwei Moleküle begrenzt. Vielmehr richten sich alle Moleküle einer Stoffportion aus Wasser, wässrigem Ammoniak oder Fluorwasserstoff in solchen geometrischen Anordnungen aus und führen daher zu signifikanten Veränderungen von physikalischen Eigenschaften der Stoffe.

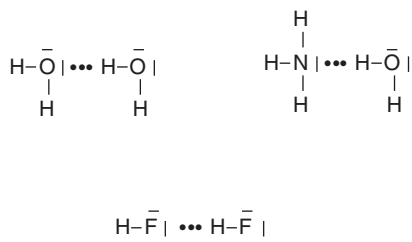


Abb. 1.49 Wasserstoff-Brückenbindungen in Wasser, wässrigem Ammoniak und Fluorwasserstoff.

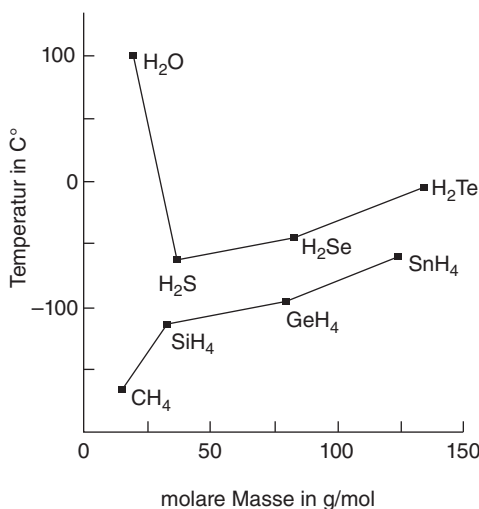


Abb. 1.50 Siedepunkte von homologen Wasserstoff-Verbindungen.

Trägt man die Siedepunkte von homologen Wasserstoffverbindungen der 4. Hauptgruppe des PSE (CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄) gegen die molaren Massen der jeweiligen Hydride auf, ordnen sich die Element-Wasserstoffverbindungen auf einer Geraden (Abb. 1.50). Einen ähnlichen Verlauf sollte man erwarten, wenn man die Siedepunkte von homologen Wasserstoff-Verbindungen der 6. Hauptgruppe des PSE (H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te) gegen die molaren Massen der jeweiligen Hydride aufträgt. Demzufolge sollte der Siedepunkt von Wasser bei ca. -70 °C liegen. Tatsächlich aber beträgt der Siedepunkt von Wasser +100 °C und ist damit um ca. 170 °C höher als beim Vergleich mit seinen homologen Wasserstoffverbindungen.

Ursache dieser massiven Abweichung im Siedepunkt des Wassers sind die besonders starken Wasserstoff-Brückenbindungen, die die einzelnen Wassermoleküle zusammenhalten und den Siedepunkt zu einer deutlich höheren Temperatur verschiebt. Gäbe es keine Wasserstoff-Brückenbindungen, könnte flüssiges Wasser auf der Erde nicht existieren. Wasser läge selbst im antarktischen Winter immer nur gasförmig vor. Ein Leben, wie wir es kennen, das auf flüssiges Wasser angewiesen ist, hätte sich so auf der Erde nicht entwickeln können.

Wie der Siedepunkt von Wasser durch die Existenz von Wasserstoff-Brückenbindungen beeinflusst wird, geschieht dies auch mit der Dichte von Wasser. Die Dichte der Flüssigkeit Wasser sollte vom Gefrierpunkt (0 °C) bis zum Siedepunkt (100 °C) stetig abnehmen, da sich mit zunehmender Temperatur die Wassermoleküle immer weiter voneinander entfernen und damit ein größeres Volumen einnehmen.

Dies ist ab einer Wassertemperatur von 4 °C auch tatsächlich der Fall, nicht aber im Temperaturintervall von 0 °C bis 4 °C – hier steigt die Dichte an. Es existiert also ein Dichtemaximum bei 4 °C. Zudem ist die Dichte von Eis bei 0 °C mit 0,920 000 g/cm³ nochmals deutlich geringer als von Wasser bei 0 °C. Beim Übergang eines Feststoffes zur Flüssigkeit (Schmelzpunkt) wird für gewöhnlich die Dichte geringer,

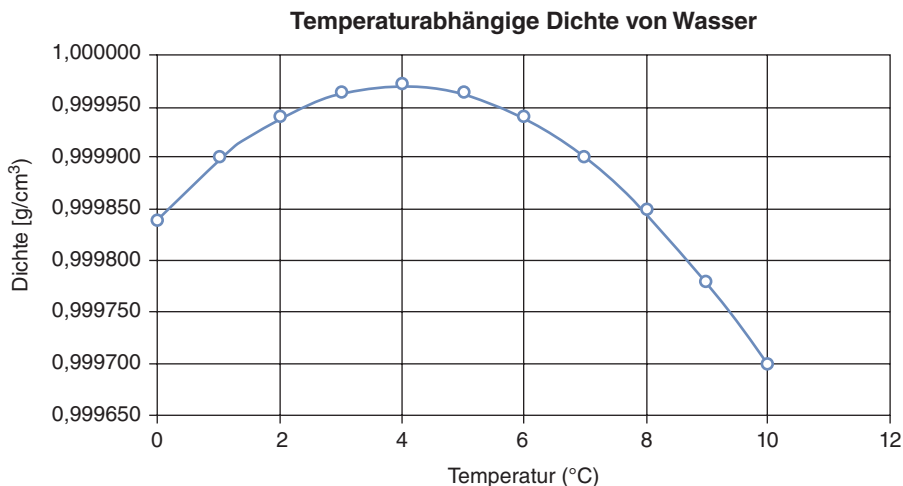


Abb. 1.51 Dichteanomalie des Wassers.

aber nicht höher. Dieser Effekt wird als Dichteanomalie des Wassers bezeichnet (Abb. 1.51).

Da Eis über eine geringere Dichte als flüssiges Wasser verfügt, schwimmt Eis auf Wasser. Zudem sinkt im Winter 4 °C kaltes Wasser immer auf die Sohle eines Gewässers, da es die höchste Dichte besitzt. Somit gefriert im Winter jedes Gewässers von oben zu und die Sohle des Gewässers bleibt eisfrei, solange die Temperaturen nicht über eine längere Zeit deutlich unter 0 °C liegen. Gäbe es die Dichteanomalie des Wassers nicht, würde jedes Gewässer von unten zufrieren und ein Überleben von Fischen und anderen Wasserlebewesen im Winter wäre kaum möglich.

1.5.3 Ionenbindung

1.5.3.1 Allgemeines

Wie bereits im Kapitel „Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität“ beschrieben, kann es im Zuge der Reaktion von Natrium und Chlor zu einer Elektronenverlagerung kommen. Dabei wird das eine Valenzelektron des Na auf das Chloratom übertragen. Sowohl das entstandene Na^+ -Kation als auch das Cl^- -Anion erreichen dabei einen energetisch günstigen Zustand, da beide über eine Edelgas-Konfiguration verfügen.

Gleiches gilt für die Reaktion von Magnesium mit Sauerstoff. Die beiden Valenzelektronen des Magnesiums werden auf das Sauerstoff-Atom übertragen. Sowohl das entstandene Mg^{2+} -Kation als auch das O^{2-} -Anion erreichen dabei die energetisch günstigere Edelgas-Konfiguration (Abb. 1.52).

Nach der Reaktion besitzt jedes der beteiligten Ionen (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , O^{2-}) hinsichtlich der Valenzelektronen-Verteilung eine edelgasähnliche Struktur (Elektronenoktett).

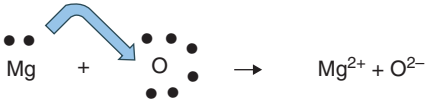
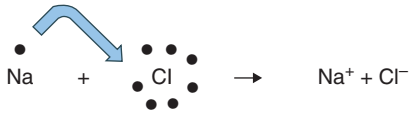


Abb. 1.52 Elektronenübertragung bei der Ionenbildung.

Im Zuge dieser Elektronenübertragungen ändern sich zudem die Größenverhältnisse der neutralen Atome (Ausgangszustand) und der gebildeten Kationen bzw. Anionen (Endzustand). Während der Radius des Na-Atoms von 157 pm auf einen Radius des Na^+ -Kations von 98 pm nach Abgabe des Valenzelektrons reduziert wird, erhöht sich der Radius des Cl-Atoms von 99 pm auf einen Radius des Cl^- -Anions von 181 pm nach Aufnahme des zusätzlichen Valenzelektrons (Abb. 1.53).

Somit werden die Größenverhältnisse von neutralen Atomen zu Ionen, auch wenn nur ein einziges Elektron übertragen wird, grundlegend geändert.

Die Kationen und Anionen eines Stoffes wie NaCl verfügen jeweils über entgegengesetzte Ladungen („+“ und „-“). Damit werden zwischen den Kationen und Anionen elektrostatische Anziehungskräfte wirksam (entgegengesetzte Ladungen ziehen sich an). Diese Anziehungskräfte, die nach allen Raumrichtungen gleich stark wirken, führen dazu, dass sich die Kationen und Anionen des Stoffes in einer regelmäßigen Struktur ausrichten. Im festen Natriumchlorid (Kochsalz) ordnen sich

Li (123)		Li^+ (68)		F (64)		F^- (133)	
Na (157)		Na^+ (98)		Cl (99)		Cl^- (181)	
K (202)		K^+ (133)		Br (114)		Br^- (196)	
Rb (216)		Rb^+ (148)		I (133)		I^- (219)	
Cs (235)		Cs^+ (167)					

Abb. 1.53 Atom- und Ionenradien (p.m) einiger Alkalielemente und Halogene.

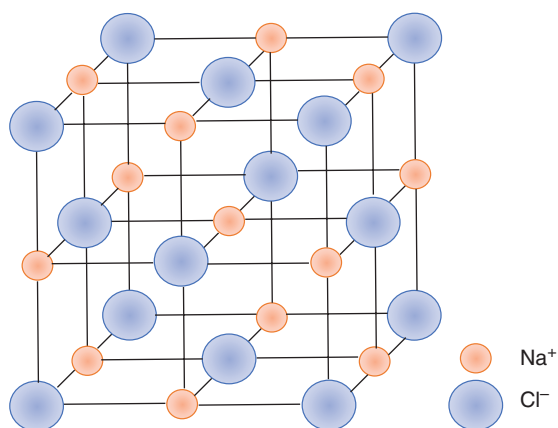


Abb. 1.54 Gittersymmetrie von NaCl.

immer abwechselnd Kationen (Na^+) und Anionen (Cl^-) nebeneinander, so dass sich die entgegengesetzten Ladungen wechselseitig ausgleichen können. Diese regelmäßige Anordnung von Kationen und Anionen wird Gitter bzw. Ionengitter genannt. Dieses Ionengitter bewirkt, dass ein Feststoff wie NaCl in Form von Kristallen auftritt. Die Abbildungen 1.54 sowie 1.55 zeigen den Aufbau von NaCl-Kristallen, wobei in der Abb. 1.54 die Abstände der einzelnen Ionen absichtlich gestreckt worden sind, damit die Regelmäßigkeit des Aufbaus (Gittersymmetrie) besser erkannt werden kann.

Die Abbildung 1.55 dagegen zeigt die stark vergrößerte wirklichkeitsgetreue Anordnung der Ionen hinsichtlich ihrer Abstände im Kristallgitter.

Die dargestellte regelmäßige Anordnung der Ionen im NaCl-Gitter ist nur eine von vielen Möglichkeiten, wie sich Kationen und Anionen in einem Kristall anordnen können. Welche Symmetrie ein beliebiger Salzkristall tatsächlich einnimmt, hängt im Wesentlichen von den Größenverhältnissen der Kationen und Anionen in pm

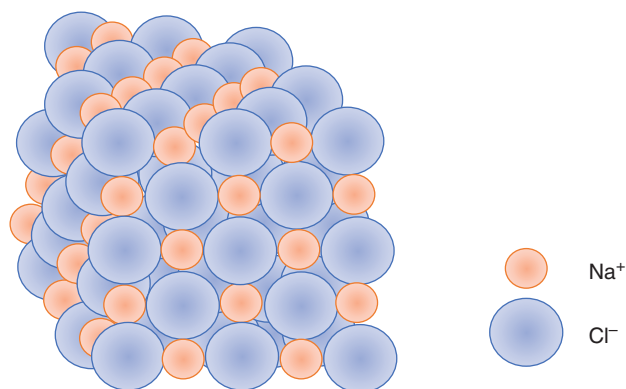


Abb. 1.55 Richtige Darstellung von Größe und Abständen im NaCl.

aber auch von den Ladungsverhältnissen (einfach geladen wie Na^+ oder zweifach geladen wie Mg^{2+}) ab.

Neben der hier gezeigten NaCl-Gitterstruktur existieren noch viele weitere teilweise vollständig andere Gitterstrukturen, die i.d.R. nach einem prominenten Vertreter benannt werden. Solche Strukturen heißen z.B. CaF_2 -Gitter, CsCl-Gitter, Zinkblende-Gitter (ZnS) oder Rutil-Gitter (TiO_2). Solche Gitterstrukturen haben für Mineralogen eine gewisse Bedeutung, sind aber im Umweltbereich weniger wichtig und werden daher nicht weiter behandelt.

1.5.3.2 Gitterenergie und Hydratationsenergie

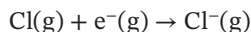
Die Bildung eines Salzes wie NaCl aus den Elementen kann man sich in drei Schritten zerlegt vorstellen:

Schritt 1: Ionisierung von Na



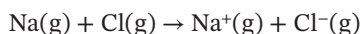
Die Ionisierungsenergie für diesen Vorgang beträgt **+494 kJ/mol**. Dieser Energiebetrag trägt ein positives Vorzeichen, die Energie muss also aufgewendet werden.

Schritt 2: Ionisierung von Cl



Die Elektronenaffinität für diesen Vorgang beträgt **-349 kJ/mol**. Dieser Energiebetrag trägt ein negatives Vorzeichen, die Energie wird also frei.

Summiert man die beiden Schritte 1 und 2 erhält man die Gesamtreaktion

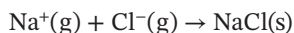


Die Energiebilanz dieser beiden Schritte beträgt daher

$$+494 \text{ kJ/mol} + -349 \text{ kJ/mol} = \mathbf{+145 \text{ kJ/mol.}}$$

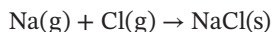
Diese Energiebilanz ist positiv, d.h. es muss in Summe Energie hineingesteckt werden, um ein Na^+ -Kation sowie ein Cl^- -Anion zu bilden.

Schritt 3: Bildung eines NaCl-Kristalls aus dem Na^+ -Kation und dem Cl^- -Anion



Die Gitterenergie für diesen Vorgang beträgt **-787 kJ/mol**. Dieser Energiebetrag trägt ein negatives Vorzeichen, die Energie wird also frei.

Summiert man nun alle drei Einzelschritte erhält man die Gesamtreaktion



Die Energiebilanz dieser drei Schritte beträgt daher

$$+145 \text{ kJ/mol} + -787 \text{ kJ/mol} = \mathbf{-642 \text{ kJ/mol}}$$

Diese Gesamtenergiebilanz ist negativ, d.h. es wird Energie frei, wenn gasförmige Natrium- und Chlor-Atome eine Ionenverbindung eingehen.

Die Folgerung hieraus lautet: Ein Feststoff aus Na^+ - und Cl^- -Ionen ist deutlich energieärmer als eine Ansammlung von Na- und Cl-Atomen.

Die zuvor berechnete Gitterenergie von -787 kJ/mol , die bei der Salzbildung frei wird, muss mindestens durch die Hydratationsenergie aufgebracht werden, sofern der gebildete Feststoff durch Wasser als Lösungsmittel in Lösung gebracht werden soll.

Weil die Hydratationsenergie von Wasser wegen des starken Dipolmomentes sehr hoch ist, übertrifft sie häufig die Gitterenergie von Ionenkristallen und der Kristall löst sich in Wasser (KCl).

Unlöslich in Wasser sind dann solche Ionenverbindungen, deren Gitterenergie größer ist als die Hydratationsenergie (AgCl). Je kleiner die Ionen und umso höher deren Ladung, umso höher ist auch die Gitterenergie (CaF_2 ist schwerlöslicher als CaCl_2).

Beim Lösevorgang eines Ionenkristalles in Wasser kann die Temperatur der Lösung gleichbleiben (NaCl), ansteigen (NaOH) oder auch abnehmen (NH_4NO_3). Erklärbar werden diese Erscheinungen durch die Thermodynamik und zwar durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG . Das zugrundeliegende Gibbs-Helmholz-Gesetz ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) wird später erläutert.

1.5.4 Metallbindung

Die meisten Metalle besitzen sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte (z.B. Schmelzpunkt von Wolfram 3410°C , Siedepunkt von Wolfram 5930°C) und leiten den elektrischen Strom sehr gut (besser als Ionenverbindungen).

Die Metallbindung tritt bei metallischen Elementen auf, die auf der linken Seite oder in der Mitte des Periodensystems stehen, wie z.B. bei Natrium (Na), Aluminium (Al), Eisen (Fe), Quecksilber (Hg), Kupfer (Cu) oder Platin (Pt). Solche Metallatome können eine stabile und energiearme Bindung untereinander nicht dadurch erreichen, dass sie Elektronen von einem Atom auf ein anderes übertragen, weil damit keines der beteiligten Teilchen eine stabile Edelgaskonfiguration (Oktett) erreichen würde. Vielmehr werden zur Ausbildung der Metallbindung einfach alle Valenzelektronen der beteiligten Atome freigesetzt. Damit erreichen alle ihrer Valenzelektronen beraubte Atomrümpfe, die nunmehr formal den elektronischen Aufbau wie Kationen besitzen, eine stabile Edelgaskonfiguration. Die freigesetzten Valenzelektronen verteilen sich im Raum zwischen den Atomrümpfen und sorgen dafür, dass das Gesamtsystem dennoch nach außen elektrisch neutral bleibt. Die gebildeten Atomrümpfe ordnen sich auf festen Gitterplätzen an, ähnlich wie in einem Ionengitter.

Die sich zwischen den Atomrümpfen bewegendenden Valenzelektronen halten mit ihren Anziehungskräften auf die Atomrümpfe diese zusammen und bilden die Metallbindung. Da die in den Raum zwischen den Atomrümpfen abgegebenen Valenzelektronen frei beweglich sind, hat man diese sehr anschaulich „Elektronengas“ genannt (selbstverständlich handelt es sich hierbei nicht um ein Gas; der Begriff

soll lediglich zum Ausdruck bringen, dass die Elektronen genauso frei beweglich sind wie ein Gas, und damit jedes Valenzelektron des Metalls an jede beliebige andere Stelle des Werkstoffes gelangen kann).

Diese freie Beweglichkeit des Elektronengases ist verantwortlich für die wichtigste physikalische Eigenschaft aller Metalle – die sehr gute elektrische Leitfähigkeit. Eine weitere prominente Eigenschaft von Metallen kann ebenfalls mit dem Vorliegen der Metallbindung erklärt werden: die Biegsamkeit und die Verformbarkeit. Da in der Metallbindung die Atomrümpfe durch das frei bewegliche Elektronengas zusammengehalten werden, können die Atomrümpfe auf ihren Gitterplätzen durch Ausübung von Druck gegeneinander verschoben werden. Deswegen lassen sich Metalle durch Hämmern verformen. In Salzkristallen werden die Kationen und Anionen durch elektrostatische Anziehungskräfte starr auf ihren Gitterplätzen gehalten. Ein gegenseitiges Verschieben von Teilchen auf den Gitterplätzen ist nicht möglich. Daher zerspringt ein Salzkristall in viele kleinere Kristalle, wenn er mechanischen Kräften ausgesetzt wird

Die Metallatome eines metallischen Werkstoffes liegen ähnlich wie die Ionen in einem Ionengitter in einem Metallgitter vor. Das in der Natur am häufigsten vorkommende Metallgitter ist die sog. Hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp), in der aus geometrischen Gründen eine maximal große Zahl von kugelförmigen Gebilden innerhalb einer räumlichen Anordnung unterzubringen ist. Von 72 Metallen, deren Struktur bekannt ist, kristallisieren 30 Metalle in der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Beispiele von Metallen, die in diesem Strukturtyp kristallisieren sind: Magnesium, Zink oder Cadmium (Abb. 1.56c). Weitere 16 Metalle (z.B.

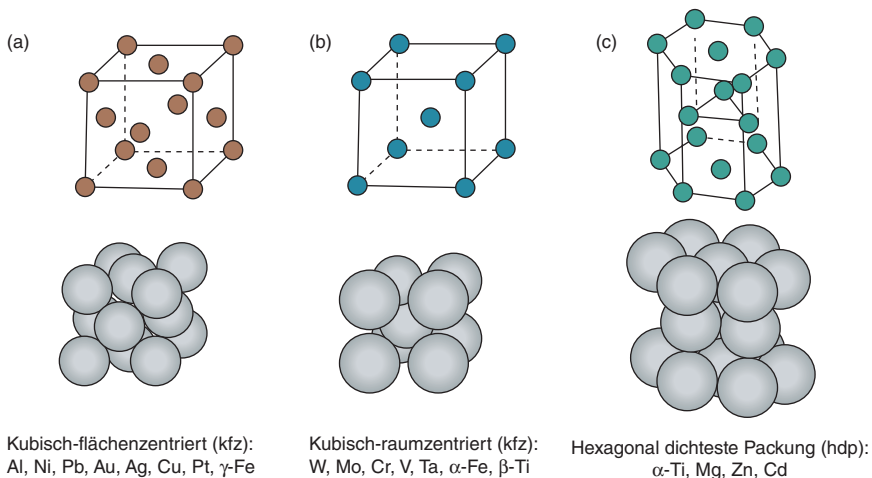


Abb. 1.56 Typische Gitterstrukturen von Metallen. *Quelle:* Wiley-VCH Grundlagen der Konstruktionswerkstoffe für Studium und Praxis, Kapitel 1 Metallkunde, Seite 3, Abb. 1.2 (a–c).

Wolfram, Molybdän oder Chrom) kristallisieren in der kubisch raumzentrierten Kugelpackung (krz), die in Abb. 1.56b) gezeigt ist. Eine weitere mögliche Anordnung ist die kubisch dichteste Kugelpackung, die auch kubisch flächenzentriert (kfz) genannt wird, in der insgesamt 14 Metalle (z.B. Aluminium, Nickel oder Blei) kristallisieren (Abb. 1.56a). 12 Metalle besitzen andere, komplexere Strukturen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Verständnisfragen zum Kapitel 1.5 „Chemische Bindung“

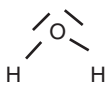
1. Welche zwei Kräfte sind maßgeblich an der Ausbildung einer chemischen Bindung beteiligt?
2. Formulieren Sie unter Berücksichtigung der Stellung der beteiligten Atome im PSE die Reaktionsgleichungen, die zur Bildung von Magnesiumchlorid (MgCl_2) aus Magnesium (Mg) und Chlor (Cl_2) sowie zur Bildung von Natriumoxid (Na_2O) aus Natrium (Na) und Sauerstoff (O_2) führen.
3. Ist zu erwarten, dass das Salz Cäsiumfluorid (CsF) in einer ähnlichen Gittersymmetrie vorliegen wird, wie das Salz Natriumchlorid (NaCl)? Berücksichtigen Sie bei Ihrer Antwort die Größe der Ionenradien von Cs^+ und F^- (Abb. 1.53).
4. Weisen Sie durch Zeichnung der Elektronenstrukturen von Wasser (H_2O), Methan (CH_4), Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) nach, dass für die ersten beiden die Oktettregel gilt, für die letzten beiden allerdings nicht.
5. Zeichnen Sie die Elektronenstrukturen der Moleküle Ammoniak (NH_3), Schwefelkohlenstoff (CS_2), Lithiumbromid (LiBr) und Chloroform (CH_3Cl). Welche dieser Moleküle sind Dipole?
6. Erklären Sie, warum Metalle den elektrischen Strom besonders gut leiten, warum sie eine hohe Dichte besitzen und warum sie verformbar sind.

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kapitel 1.5 „Chemische Bindung“

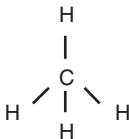
1. Kräfte bei der Ausbildung der chemischen Bindung sind elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte
2. Reaktionsgleichungen zur Bildung von MgCl_2 und Na_2O :

$$\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$$

$$4\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$$
3. Gittersymmetrie von CsF : Die Gittersymmetrie des CsF wird vollständig anders im Vergleich zur Gittersymmetrie des NaCl sein, da der Ionenradius des Cs^+ sehr viel größer als der Ionenradius des Na^+ ist und andererseits der Ionenradius des F^- sehr viel kleiner als der Ionenradius des Cl^- ist.

4. Elektronenstrukturen H_2O , CH_4 , NO und NO_2 :

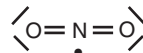
Das O-Atom
ist von acht
Elektronen
umgeben



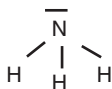
Das C-Atom
ist von acht
Elektronen
umgeben



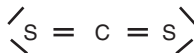
Das N-Atom
ist von sieben
Elektronen
umgeben



Das N-Atom
ist von neun
Elektronen
umgeben

5. Elektronenstrukturen NH_3 , CS_2 , LiBr , CH_3Cl :

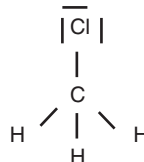
Dipol



Kein Dipol



Dipol



Dipol

6. Gute Stromleitung wegen hoher Beweglichkeit der Valenzelektronen im „Elektronengas“; hohe Dichte wegen „platzsparender“ Anordnung im Metallgitter; „Atomrümpfe“ im Metallgitter lassen sich sehr leicht gegeneinander verschieben.

1.6 Nomenklatur und Stöchiometrie

Im folgenden Kapitel werden zunächst einige grundlegende Hinweise zur Benennung anorganischer Verbindungen gegeben. Anschließend werden einfache stöchiometrische Berechnungen vorgestellt.

1.6.1 Benennung chemischer Verbindungen

Lange bevor in der Chemie nach wissenschaftlichen Grundsätzen gearbeitet wurde haben die Menschen bereits chemische Reaktionen durchgeführt, um die verschiedensten Dinge des täglichen Bedarfs herzustellen. Aus dieser Zeit haben sich teilweise auch bis heute Trivialnamen der verschiedenen chemischen Verbindungen erhalten. Einige Beispiele sind in der Tab. 1.10 aufgezeigt.

In der Technik werden häufig Säuren und Laugen für Stoffumsetzungen verwendet. Formeln und Namen der wichtigsten anorganischen Säuren und Laugen sind der Tab. 1.11 zu entnehmen.

Bitte beachten, dass die wässrige Lösung des Gases Ammoniak (NH_3) Ammoniumhydroxid (NH_4OH) ist, in der Umgangssprache aber die Verbindung Ammoniumhydroxid häufig Ammoniak genannt wird.

Tab. 1.10 Trivialnamen, Formeln und chemische Bezeichnungen.

Trivialname	Formel	Chemische Bezeichnung
Backpulver	NaHCO_3	Natriumhydrogencarbonat
Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Natriumtetraborat-Decahydrat
Essig	CH_3COOH	Ethansäure
Gebrannter Kalk	CaO	Calciumoxid
Gelöschter Kalk	Ca(OH)_2	Calciumhydroxid
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat
Kochsalz, Steinsalz	NaCl	Natriumchlorid
Kreide, Kalkstein, Marmor	CaCO_3	Calciumcarbonat
Pottasche	K_2CO_3	Kaliumcarbonat
Pyrit	FeS_2	Eisen(II)sulfid
Quarz	SiO_2	Siliciumdioxid
Salmiak	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Ammoniaklösung
Salpeter, Chilesalpeter	KNO_3	Kaliumnitrat
Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Natriumcarbonat-Decahydrat

Tab. 1.11 Formeln und Namen anorganischer Säuren und Laugen.

Säure	Gebräuchlicher Name	Lauge	Gebräuchlicher Name
HClO_4	Perchlorsäure	NaOH	Natriumhydroxid/Natronlauge
H_2SO_4	Schwefelsäure	KOH	Kaliumhydroxid/Kalilauge
H_2SO_3	Schweflige Säure	Mg(OH)_2	Magnesiumhydroxid
HNO_3	Salpetersäure	Ca(OH)_2	Calciumhydroxid
H_2CO_3	Kohlensäure	Ba(OH)_2	Bariumhydroxid
HCl	Salzsäure	NH_3 bzw. NH_4OH	Ammoniak bzw. Ammoniumhydroxid
CH_3COOH	Essigsäure	–	–
H_3PO_4	Phosphorsäure	–	–

Die Nomenklatur anorganischer Salze folgt einigen wenigen grundlegenden Regeln. Die Namen von anorganischen Verbindungen aus zwei Elementen werden aus den Namen der beiden enthaltenen Elemente gebildet, wobei der Name des elektropositiveren Elementes zuerst genannt wird.

Daran wird der vom lateinischen Wortstamm abgeleitete Name des elektro-negativeren Elementes mit der Endung **-id** versehen und an den Namen des

elektropositiveren Elementes angefügt. Die Verbindung aus Magnesium und Sauerstoff heißt demnach Magnesiumoxid (MgO).

Tabelle 1.12 zeigt die wichtigsten Bezeichnungen von elektronegativen Verbindungsbestandteilen mit Beispielen. Die stöchiometrischen Mengenverhältnisse der beiden Elemente werden im Namen mit griechischen Zahlwörtern angegeben, wenn mehrere Verbindungen der beiden Elemente existieren (z.B. Schwefeldioxid [SO_2] und Schwefeltrioxid [SO_3] oder Stickstoffmonoxid [NO] und Stickstoffdioxid [NO_2]).

Bei Verbindungen aus Metall und Nichtmetall wird, falls dies zur Klarheit notwendig ist, die Wertigkeit des Metalls als römische Ziffern in Klammern gesetzt und

Tab. 1.12 Häufig vorkommende Anionen.

Anion	Gebräuchlicher Name (Salz)	Zugehörige Säure bzw. Lauge	
ClO_4^-	Perchlorat	Perchlorsäure	HClO_4
SO_4^{2-}	Sulfat	Schwefelsäure	H_2SO_4
HSO_4^-	Hydrosulfat	Schwefelsäure	H_2SO_4
SO_3^{2-}	Sulfit	Schweflige Säure	H_2SO_3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfat	Thioschwefelsäure	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
NO_3^-	Nitrat	Salpetersäure	HNO_3
NO_2^-	Nitrit	Salpetrige Säure	HNO_2
CH_3COO^-	Acetat	Essigsäure	CH_3COOH
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalat	Oxalsäure	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
PO_4^{3-}	Phosphat	Phosphorsäure	H_3PO_4
HPO_4^{2-}	Monohydrogenphosphat	Phosphorsäure	H_3PO_4
H_2PO_4^-	Dihydrogenphosphat	Phosphorsäure	H_3PO_4
OH^-	Hydroxid	Natronlauge	NaOH
CO_3^{2-}	Carbonat	Kohlensäure	H_2CO_3
HCO_3^-	Hydrogencarbonat	Kohlensäure	H_2CO_3
CrO_4^{2-}	Chromat	Chromsäure	H_2CrO_4
MnO_4^-	Permanganat	Permangansäure	HMnO_4
F^-	Fluorid	Flusssäure	HF
Cl^-	Chlorid	Salzsäure	HCl
O^{2-}	Oxid	Wasser	H_2O
S^{2-}	Sulfid	Schwefelwasserstoff	H_2S
HS^-	Hydrosulfid	Schwefelwasserstoff	H_2S
N^{3-}	Nitrid	Ammoniak	NH_3
P^{3-}	Phosphid	Phosphorwasserstoff	PH_3
C^{4-}	Carbid	Methan	CH_4

mit einem Bindestrich versehen. Beispiele: Mangan(III)-oxid $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ und Mangan(IV)-oxid $[\text{MnO}_2]$ oder Eisen(II)-hydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ und Eisen(III)-hydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.

Salze, die neben dem elektronegativen Element (z.B. S, N oder Cl) noch zusätzliche Sauerstoff-Atome enthalten, werden durch die Endung **-it** (weniger Sauerstoff) oder **-at** (mehr Sauerstoff) kenntlich gemacht. Beispiele: Natriumsulfid $[\text{Na}_2\text{S}]$, Natriumsulfit $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$, Natriumsulfat $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ oder Natriumnitrid $[\text{Na}_3\text{N}]$, Natriumnitrit $[\text{NaNO}_2]$, Natriumnitrat $[\text{NaNO}_3]$ oder Natriumchlorid $[\text{NaCl}]$, Natriumchlorit $[\text{NaClO}_2]$, Natriumchlorat $[\text{NaClO}_3]$, Natriumperchlorat $[\text{NaClO}_4]$.

Die Benennung von Komplexverbindungen folgt einer eigenen Nomenklatur, in der anionische, kationische und neutrale Komplexe unterschiedlich bezeichnet werden.

Die Komplexeinheit wird in eckigen Klammern geschrieben. Der Komplex besteht aus einem Zentralatom M und den Liganden L. Als Liganden können neutrale Moleküle, z.B. Wasser (H_2O) oder Ammoniak (NH_3), oder Anionen, z.B. Chloridionen (Cl^-) oder Hydroxidionen (OH^-), an das Zentralatom M koordinieren (= binden). Die Koordination erfolgt über ein freies Elektronenpaar des Liganden. In Abbildung 1.57 ist der allgemeine Aufbau eines kationischen sowie eines anionischen Komplexes dargestellt.

Die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand wird als **koordinative Bindung** bezeichnet und ist eine spezielle Form der kovalenten Bindung. Das Zentralatom fungiert dabei als **Lewis-Säure** (Elektronenpaarakzeptor) und der Ligand als **Lewis-Base** (Elektronenpaardonor).

Bei kationischen Komplexen wird zunächst der Ligand benannt mit ggf. Vorsetzen des griechischen Zahlwortes zur Bezeichnung der Anzahl an Liganden, dann folgt das Zentralatom mit Angabe der Ladung in römischen Zahlen, falls dies aus Gründen der Eindeutigkeit notwendig ist und letztlich folgt die Benennung des Anions. Beispiel von kationischen Komplexen sind in Tab. 1.13 dargestellt.

Bei anionischen Komplexen wird zunächst das Kation benannt, das die negative Ladung des in eckigen Klammern stehenden Komplexes ausgleicht. Dann folgt der Ligand mit vorangestellter griechischer Zahl und letztlich folgt das Zentralkation, allerdings in der Benennungsform für ein Anion (häufig wird hier der lateinische Name verwendet). Tabelle 1.14 gibt einige Beispiele. Die Namen (alt) sind die Namen,

Kationischer Komplex



M = Zentralatom, zumeist positiv geladenes Übergangsmetall
L = Ligand, neutrale Moleküle oder Anion
x = Ligandenanzahl
A = Anion, welches die positive Ladung des in eckigen Klammern stehenden Komplexes ausgleicht

Anionischer Komplex



M = Zentralatom, zumeist positiv geladenes Übergangsmetall
L = Ligand, neutrale Moleküle oder Anion
x = Ligandenanzahl
A = Kation, welches die negative Ladung des in eckigen Klammern stehenden Komplexes ausgleicht

Abb. 1.57 Allgemeiner Aufbau eines Komplexes.

Tab. 1.13 Benennung von kationischen Komplexen.

Formel	Name
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Diaminsilber(I)-chlorid
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$	Diaminsilber(I)-bromid
$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$	Nitrosyleisen(II)-sulfat
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Hexaquaaluminium(III)-chlorid
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Hexammincobalt(III)-chlorid
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	Hexammincobalt(II)-chlorid
$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_4$	Hexaquaplatin(IV)-bromid

Tab. 1.14 Benennung von anionischen Komplexen.

Formel	Name (alt)	Name (neu)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	Natriumtetra hydroxy aluminat(III)	Natriumtetra hydroxido aluminat (III)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexa cyano ferrat(III)	Kaliumhexa cyanido ferrat(III)
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexa cyano ferrat(II)	Kaliumhexa cyanido ferrat(II)
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	Natriumtetra cyano nickelat(II)	Natriumtetra cyanido nickelat(II)
$\text{K}_3[\text{FeCl}_6]$	Kaliumhexa chloro ferrat(III)	Kaliumhexa chlorido ferrat(III)
$\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$	Natriumhexa fluoro cobaltat(III)	Natriumhexa fluorido cobaltat(III)
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	Kaliumhexa cyano chromat(III)	Kaliumhexa cyanido chromat(III)

die in der Praxis am häufigsten verwendet werden, die Namen (neu) sind die Namen, die laut IUPAC-Regeln verwendet werden sollten.

1.6.2 Stöchiometrie

Die Stöchiometrie ist eines der grundlegendsten und einfachsten mathematischen Hilfsmittel in der Chemie. Sie beruht auf dem Massenerhaltungssatz und beschäftigt sich mit der Frage, welche quantitativen Informationen aus einer Reaktionsgleichung gewonnen werden können.

Bei den stöchiometrischen Rechnungen geht es darum, die Menge an Ausgangsstoff, Edukt(en), zu berechnen, die bei einer chemischen Reaktion eingesetzt werden muss. Die Berechnung lässt sich natürlich auch so umkehren, dass man bei Kenntnis der Menge an Edukt(en) die Menge an Produkt(en) bestimmen kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Intention der Stöchiometrie verdeutlichen.

Frage: Wie viel mmol sind 8,4 g des Elementes N_2 ?

Antwort: 1 mol N_2 sind $2 \cdot 14,01 \text{ g} = 28,02 \text{ g}$. Mit Hilfe des sog. Dreisatzes ergibt sich die Lösung: Wenn $28,02 \text{ g } N_2$ genau 1 mol N_2 sind, dann ist 1 g N_2 genau $1/28,02 \text{ mol } N_2$ und $8,4 \text{ g } N_2$ sind dann genau $1/28,02 \cdot 8,4 = 0,3 \text{ mol} = 300 \text{ mmol } N_2$.

Frage: Wie viel mol sind in 1 kg Wasser enthalten?

Antwort: Molmasse von $H_2O = 18 \text{ g/mol}$. Mit Hilfe des sog. Dreisatzes ergibt sich die Lösung: Wenn $18 \text{ g } H_2O$ genau 1 mol sind, dann ist 1 g H_2O genau $1/18 \text{ mol}$ und somit sind $1000 \text{ g } H_2O$ genau $1/18 \cdot 1000 = 55,6 \text{ mol } H_2O$.

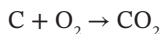
Frage: 90 mmol eines einatomigen Elementes haben eine Masse von 0,36 g. Welche relative Atommasse besitzt das Element? Um welches Element handelt es sich?

Antwort: Die grundlegende Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Molmasse M [g/mol], Stoffmasse m [g] und Stoffmenge n [mol] herstellt, lautet: $M[\text{g/mol}] = (m[\text{g}])/(n[\text{mol}])$.

Durch Einsetzen der gegebenen Zahlen für die Stoffmasse (0,36 g) und die Stoffmenge ($90 \text{ mmol} = 0,09 \text{ mol}$) ergibt sich die Molmasse zu $0,36 \text{ g}/0,09 \text{ mol} = 4 \text{ g/mol}$. Der Blick in das Periodensystem zeigt, dass es sich bei diesem Element nur um Helium handeln kann, das eine Molmasse von 4 g/mol besitzt.

Im Folgenden ein weiteres Rechenbeispiel:

Kohlenstoff und Sauerstoff reagieren zu Kohlendioxid gemäß folgender Reaktionsgleichung



- a) Wie viele Gramm CO_2 entstehen maximal aus 1,8 g Kohlenstoff?
→ Dreisatz: aus 12 g C entstehen $44 \text{ g } CO_2$, dann entstehen aus $1,8 \text{ g C}$ maximal $6,6 \text{ g } CO_2$.
- b) Wie viele mol CO_2 entstehen maximal aus 56 g Sauerstoff?
→ Dreisatz: $32 \text{ g } O_2$ sind 1 mol, dann sind $56 \text{ g } O_2$ genau $1,75 \text{ mol}$.
- c) Wie viel Gramm O_2 wird zur Herstellung von 581 g CO_2 benötigt?
→ Dreisatz: $581 \text{ g } CO_2$ sind $13,2 \text{ mol}$ sowie 1 mol O_2 sind 32 g , also benötigt man genau $13,2 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol} = 422,5 \text{ g Sauerstoff}$.
- d) Wie viel L sind das unter Normalbedingungen?
→ Das Molvolumen eines Gases beträgt $22,41 \text{ l}$; $13,2 \text{ mol } CO_2$ nehmen daher genau $13,2 \text{ mol} \cdot 22,41 \text{ l/mol} = 295,8 \text{ l}$ ein.
Das am Häufigsten benötigte mathematische Werkzeug bei stöchiometrischen Rechenaufgaben ist der Dreisatz.

Bei einigen Aufgabentypen, z.B. bei pH-Wert-Berechnungen oder Aufgaben zur Physikalischen Chemie (siehe später) benötigt man auch Kenntnisse zum dekadischen Logarithmus (log) bzw. zum natürlichen Logarithmus (ln). Dann sind Kenntnisse der Logarithmen-Rechenregeln von Vorteil. Im Bereich der Kinetik und der Thermodynamik kann auch schon mal das Differenzieren oder Integrieren notwendig werden. Anspruchsvollere mathematische Kenntnisse sind i.d.R. nicht notwendig.

Verständnisfragen zum Kapitel 1.6 „Nomenklatur und Stöchiometrie“

1. Wie lauten die chemischen Formeln der Verbindungen Kaliumsulfid, Kaliumsulfid, Kaliumsulfat?
2. Benennen Sie die Verbindung Lachgas (N_2O) mit dem Nomenklaturnamen.
3. Benennen Sie den kationischen Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
4. Wie lautet die Formel des anionischen Komplexes Natriumtetracyanidonickelat(II)?
5. Sie sollen eine 3,5 mol/L Kochsalzlösung herstellen. Wieviel g NaCl müssen Sie in 250 mL Wasser geben, um die geforderte Konzentration zu erhalten?
6. Zu 420 g Wasser werden 87 g Kaliumchlorid gegeben. Wie viel %ig ist diese Lösung?

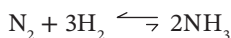
Musterlösungen zu Verständnisfragen zu Kapitel 1.6 „Nomenklatur und Stöchiometrie“

1. K_2S , K_2SO_3 , K_2SO_4
2. Distickstoffmonoxid
3. Hexammincobalt(III)-chlorid
4. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
5. 1 mol NaCl entspricht 58,44 g NaCl, dann entsprechen 3,5 mol NaCl 204,54 g. Damit sind 3,5 mol NaCl in 250 mL 204,54 g : 250 mL = 0,818 g/mL. Es müssen also 0,818 g NaCl in 250 mL Wasser gelöst werden.
6. $420 \text{ g} + 87 \text{ g} = 507 \text{ g}$. 507 g entsprechen 100 %. 87 g entsprechen dann wie viel %? Durch Dreisatz ergibt sich dann als Antwort 17,1 %. Die so hergestellte Lösung ist also 17,1 %ig.

1.7 Chemisches Gleichgewicht

Im chemischen Gleichgewicht betrachtet man die Reaktion von Ausgangsstoffen (Edukten) zu einem oder mehreren Endstoffen (Produkte). Bei chemischen Reaktionen liegen i.d.R. Edukte und Produkte in einem chemischen Gleichgewicht vor, d.h. das Verhältnis von Edukten zu Produkten entspricht je nach äußeren Randbedingungen (z.B. Temperatur oder Druck) einem konstanten Zahlenverhältnis, der sog. Gleichgewichtskonstanten. Dieses Gleichgewicht kann wie bei einer Balkenwaage auf der rechten Seite liegen (es werden mehr Produkte gebildet, als Edukte vorliegen, kenntlich gemacht dadurch, dass der Gleichgewichts-Doppelpfeil nach rechts länger ist, als der Pfeil in der Gegenrichtung) oder es liegt auf der linken Seite (es werden weniger Produkte gebildet, als Edukte vorliegen, kenntlich gemacht dadurch, dass der Gleichgewichts-Doppelpfeil nach links länger ist,

als der Pfeil in der Gegenrichtung). Die nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt die Schreibweise anhand des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniak-Synthese, einem großtechnischen Verfahren, das zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde und den Grundstein für die Synthese von Düngemitteln legte. Die Bedeutung des Verfahrens für die Ernährung der Weltbevölkerung erkennt man darin, dass die Nobelstiftung dieses Verfahren mit insgesamt drei Nobelpreisen für Chemie ausgezeichnet hatte: Der Wissenschaftler Fritz Haber 1918 für die Erarbeitung der wissenschaftlichen Grundlagen, der Industrielle Carl Bosch 1931 für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens sowie der Wissenschaftler Gerhard Ertl 2007 für die vollständige theoretische Erklärung des Mechanismus der Ammoniakbildung.

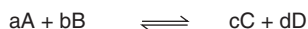


Der Doppelpfeil bedeutet, dass die Reaktion reversibel ist, d.h. NH_3 kann aus N_2 und H_2 gebildet werden, kann aber auch in N_2 und H_2 zerfallen. In welcher Richtung der Prozess abläuft, hängt von äußeren Bedingungen ab.

Ohne besondere Reaktionsbedingungen liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, eine Ammoniakbildung aus den Elementen findet nur in einem untergeordneten Maße statt. Allerdings kann dieses Gleichgewicht so beeinflusst werden, dass das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben wird und damit die Ammoniak-Ausbeute erheblich gesteigert wird. Wie dies geschehen kann, wird später erläutert, nachdem die Herleitung des sog. Massenwirkungsgesetzes abgeschlossen ist.

1.7.1 Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage

In einer reversiblen chemischen Reaktion stehen die Edukte A und B mit ihren stöchiometrischen Koeffizienten a und b in einem chemischen Gleichgewicht mit den Produkten C und D mit ihren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten c und d (Abb. 1.58).



$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$$

im Gleichgewicht gilt: $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$ und damit

$$k_{\text{hin}} \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b = k_{\text{rück}} \cdot [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$$

$$\text{bzw. } k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}} = [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d / [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

$$k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}} = K_{\text{C}} = [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d / [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

$K_{\text{C}} =$ Gleichgewichtskonstante (konstanter Zahlenwert, gleichgültig, welche Ausgangskonzentrationen vorliegen)

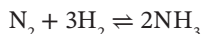
Abb. 1.58 Herleitung des Massenwirkungsgesetzes.

Die Geschwindigkeit v einer chemischen Reaktion ist proportional den Konzentrationen der beteiligten Stoffe, weil die Häufigkeit von Zusammenstößen der Teilchen A und B um so größer ist, je höher die Konzentrationen der Teilchen A und B sind. Befindet sich in einer Lösung ein Teilchen A und ein Teilchen B, ist $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{A}]^1 \cdot [\text{B}]^1$. Befinden sich zwei Teilchen A und 3 Teilchen B in der Lösung, gilt $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{B}] = k_{\text{hin}} \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^3$. Bei der Berechnung der Gesamtwahrscheinlichkeit der Zusammenstöße geht jedes einzelne Teilchen multiplikativ in die Rechnung ein.

Gibt es viele Zusammenstöße von Teilchen ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch, gibt es wenige Zusammenstöße ist die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend geringer. Der Proportionalitätsfaktor k , der in dieser Gleichung auftaucht, ist ein für jede chemische Reaktion konstanter Zahlenwert und wird auch Geschwindigkeitskonstante genannt. Analoge Betrachtungen können für die Rückreaktion (Teilchen C und D stoßen zusammen und bilden die Teilchen A und B) angestellt werden.

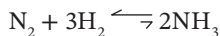
Sobald die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich sind, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor und man kann damit auch die beiden Gleichungen der Hin- und Rückreaktion gleichsetzen, wodurch der Quotient $k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$ gebildet wird. Sowohl k_{hin} als auch $k_{\text{rück}}$ sind konstante und reaktionsspezifische Zahlenwerte. Damit ist auch der Quotient ein konstanter und reaktionsspezifischer Zahlenwert, der K_{C} (Gleichgewichtskonstante) genannt wird. Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen chemischen Reaktionen werden unter vergleichbaren äußeren Randbedingungen (Temperatur und Druck) experimentell gemessen und tabelliert. Der Index C in der Gleichgewichtskonstante K_{C} gibt an, dass sich der Wert auf die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Gleichgewicht bezieht. Bei Reaktionen in der Gasphase werden häufig auch Gleichgewichtskonstanten mit dem Index K_{p} angegeben. Hier bezieht sich der Wert auf den Partialdruck der Edukte und Produkte im Gleichgewicht. Die Werte von K_{C} und K_{p} einer chemischen Reaktion sind unterschiedlich, können aber bei Bedarf ineinander umgerechnet werden.

Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff an, ergibt sich der nachfolgende Ausdruck.



$$K_{\text{C}} = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3) = 0,105 \text{ L}^2/\text{mol}^2$$

Der Zahlenwert von K_{C} ist also < 1 . Das bedeutet, dass der Zähler des Quotienten im Massenwirkungsgesetz kleiner ist als der Nenner, also liegen im Gleichgewicht mehr Edukte vor, als Produkte, das Gleichgewicht liegt also auf der Edukt-Seite. Dies kann man auch durch die Größe des Doppelpfeiles kenntlich machen.



1.7.2 Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes

Die Lage eines chemischen Gleichgewichtes kann durch Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner, durch Änderung des Druckes oder durch Änderung

der Temperatur beeinflusst werden. Diese Gleichgewichtsbeeinflussung folgt dem „Prinzip des kleinsten Zwanges“ und wird auch Prinzip von Le Chatelier genannt. Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen (Konzentration, Druck oder Temperatur) aus, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht, dem Zwang ausweichend, ein.

Am Beispiel der Ammoniak-Synthese werden im Folgenden die Einflüsse von Konzentration, Druck und Temperatur diskutiert.

1.7.2.1 Änderung der Konzentration

Aus der Tatsache, dass die Gleichgewichtskonstante K_c immer einem konstanten Zahlenwert entspricht und das Massenwirkungsgesetz als Quotient aus Produkten und Edukten formuliert ist, folgt eine sehr wichtige Konsequenz. Erhöht man den Zähler im Quotienten (Produkte), muss auch der Nenner (Edukte) größer werden, da ansonsten K_c eben kein konstanter Zahlenwert mehr wäre. Genauso verhält es sich, wenn man den Zähler im Quotienten (Produkte) erniedrigt, muss auch der Nenner (Edukte) erniedrigt werden, damit K_c weiterhin ein konstanter Zahlenwert ist.

In der praktischen Anwendung kann man dies ausnutzen, um z.B. die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen, indem man die Konzentration an Stickstoff erhöht (weil Stickstoff billiger als Wasserstoff ist) oder viel effizienter, indem man gebildeten Ammoniak aus dem Gleichgewicht entzieht. Dieses Entziehen des Ammoniaks geht quasi von selbst, da die Edukte Stickstoff und Wasserstoff gasförmig und schwer zu verflüssigen sind, das Produkt Ammoniak aber leicht verflüssigt werden kann, und als Flüssigkeit dem Gasgleichgewicht entzogen wird.

Die neue Gleichgewichtseinstellung durch Wasserstoffzugabe ist in der nachfolgenden Abb. 1.59 dargestellt.

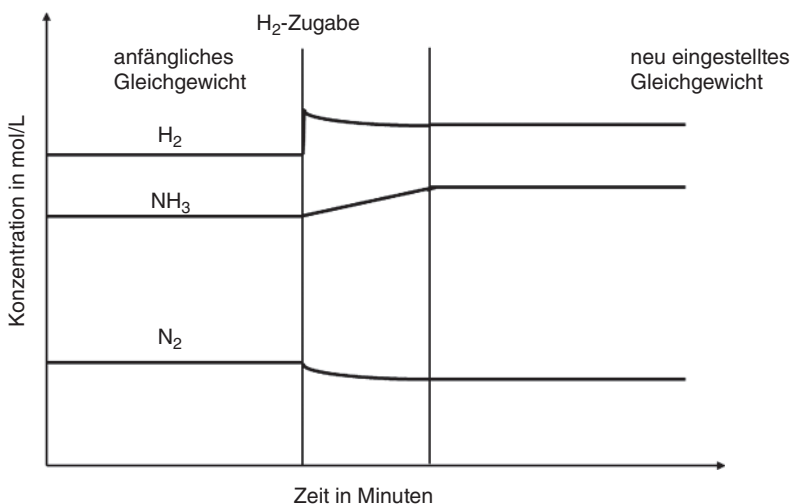


Abb. 1.59 Konzentrations-/Zeitdiagramm der Ammoniak-Bildung.

Die Zugabe von H_2 (Störung des Gleichgewichts) führt zur Neueinstellung des Gleichgewichts und zwar zur Abnahme von N_2 , aber zur Zunahme von NH_3 .

1.7.2.2 Änderung des Druckes

Aus dem Prinzip des kleinsten Zwanges folgt, dass eine Ausbeuteerhöhung durch Druckerhöhung zu erwarten ist, falls das Produktvolumen kleiner als das Eduktvolumen ist. Durch Druckerhöhung weicht das System dorthin aus, wo das Gesamtvolumen kleiner ist. Umgekehrt ist eine Ausbeuterniedrigung durch Druckerhöhung zu erwarten, falls das Produktvolumen größer als das Eduktvolumen ist. Ist das Produktvolumen genauso groß wie das Eduktvolumen, kann das Gleichgewicht durch Druckänderung überhaupt nicht beeinflusst werden.

Einige Beispiele aus der Praxis:



Eduktvolumen = 1 mol N_2 + 3 mol H_2 = 4 mol, bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 90 l

Produktvolumen = 2 mol NH_3 , bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 45 l

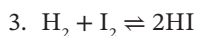
Das bedeutet: **Die Ammoniakausbeute wird durch Druckerhöhung gesteigert.**



Eduktvolumen = 1 mol CO_2 das Volumen des Feststoffes C kann gegenüber dem Volumen des Gases CO_2 vernachlässigt werden, bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 22 l

Produktvolumen = 2 mol CO, bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 45 l

Das bedeutet: **Die Kohlenmonoxidausbeute wird durch Druckerhöhung vermindert.**



Eduktvolumen = 1 mol H_2 + 1 mol I_2 = 2 mol, bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 45 l

Produktvolumen = 2 mol HI, bei Molvolumen von 22,4 l = ca. 45 l

Das bedeutet: **Die Jodwasserstoffausbeute kann durch eine Druckänderung nicht verändert werden.**

1.7.2.3 Änderung der Temperatur

Bei der Temperaturänderungen in einem chemischen Gleichgewicht bestimmt die sog. Wärmetönung (Wärmefreisetzung = exotherme Reaktion bzw. Wärmeaufnahme = endotherme Reaktion), in welche Richtung das Gleichgewicht ausweicht. Per Definition wird dem Enthalpiewert ΔH einer exothermen Reaktion ein negatives Vorzeichen, dem Enthalpiewert ΔH einer endothermen Reaktion ein positives Vorzeichen gegeben.

Wird bei einer Reaktion Wärme freigesetzt (exotherme Reaktion), liegt der kleinere Zwang bei niedriger Temperatur und eine Temperatursenkung führt zu einer Ausbeutesteigerung. Wird bei einer Reaktion Wärme verbraucht (endotherme Reaktion), liegt der kleinere Zwang bei hoher Temperatur und eine Temperaturerhöhung führt zu einer Ausbeutesteigerung.

Einige Beispiele aus der Praxis:

Die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak ist exotherm. Dies kann man in der Reaktionsgleichung wie folgt kenntlich machen:



Die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid ist endotherm. Dies kann man in der Reaktionsgleichung wie folgt kenntlich machen:



Daraus ergibt sich, dass die Ausbeute an Ammoniak höher wird, wenn eine niedrigere Temperatur verwendet wird, und die Ausbeute an Kohlenmonoxid höher wird, wenn eine höhere Temperatur verwendet wird.

1.7.3 Technische Umsetzung der Ammoniak-Synthese

Unter Beachtung der Auswirkungen des Prinzips von Le Chatelier wird eine technische Anlage zur Ammoniaksynthese entsprechend der Abb. 1.60 ausgeführt.

Gasförmiger Wasserstoff und Stickstoff werden in den Reaktor auf der linken Seite eingeleitet. Im Reaktor befindet sich ein Katalysator, der es ermöglicht, dass die Reaktion bei ca. 450 °C ausgeführt werden kann.

Ohne Katalysator müsste bei deutlich höheren Temperaturen gearbeitet werden. Dann wäre die Herstellung von Ammoniak wesentlich teurer, da einerseits der Energieverbrauch höher und andererseits die Ausbeute an Ammoniak wesentlich geringer wäre (eine exotherme Reaktion verlangt eine niedrigere Temperatur).

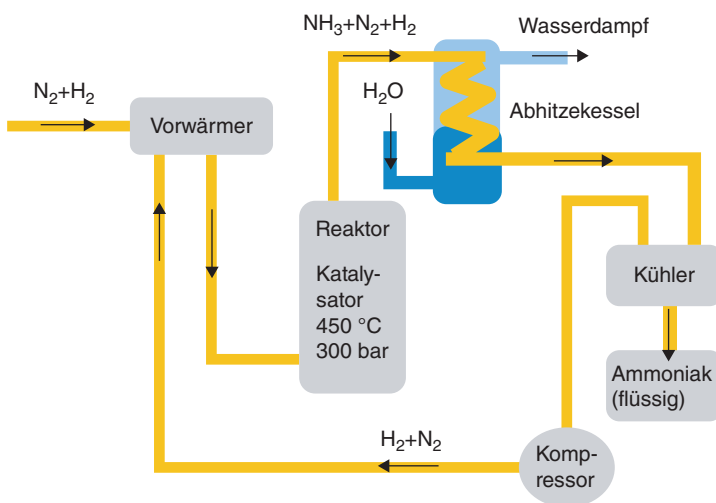


Abb. 1.60 Ammoniak-Syntheseanlage.

Tab. 1.15 Ammoniakausbeute in % in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Temperatur in °C	Gesamtdruck in bar			
	200	300	400	500
400	38,2	47,2	54,2	59,8
450	27,0	35,4	42,3	48,2
500	18,6	25,7	31,8	37,3
600	8,7	12,7	16,7	20,5

Zudem befindet sich der Reaktor unter einem hohen Druck (ca. 300 bar), da ein hoher Druck die Ausbeute des Ammoniaks steigert (Geringeres Volumen des Produktes im Vergleich zum Volumen der Edukte).

Unter diesen Bedingungen wird weniger als die Hälfte des eingegebenen Stickstoffs und des Wasserstoffs zu Ammoniak umgesetzt. Diese Mischung aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak wird sodann über ein Gebläse in

den rechten, nicht mehr unter hohem Druck stehenden Teil der Anlage überführt.

Die expandierenden Gase kühlen sich ab. Wenn der Siedepunkt des Ammoniaks unterschritten wird (ca. -34 °C), kondensiert der zuvor gasförmige Ammoniak. Die Flüssigkeit wird als Produkt aus dem System entlassen. Dadurch wird das Gleichgewicht in der Gasphase gestört und weitere Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle reagieren zu Ammoniak, der nun auch wieder auskondensiert wird. In der Tabelle 1.15 kann man erkennen, wie sich Druck und Temperatur auf die Ammoniakausbeute auswirken.

Verständnisfragen zum Kap. 1.7 „Chemisches Gleichgewicht“

1. Formulieren Sie das chemische Gleichgewicht für die Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$.
2. Begründen Sie, warum die Iodwasserstoff-Ausbeute im Zuge der Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ durch Druckerhöhung nicht verändert werden kann.
3. Was geschieht bei einer chemischen Reaktion, deren Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht vorliegen, wenn die Konzentration eines Eduktes erhöht wird?
4. Was geschieht bei einer chemischen Reaktion, deren Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht vorliegen, wenn eines der Produkte kontinuierlich dem Gleichgewicht entzogen wird?
5. Begründen Sie, warum bei der Ammoniak-Synthese eine Ausbeuteerhöhung durch Temperaturerhöhung nicht möglich ist.

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kap. 1.7 „Chemisches Gleichgewicht“

1.
$$K_C = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{C}] \cdot [\text{CO}_2]}$$
2. Die Iodwasserstoff-Ausbeute kann durch Druckerhöhung nicht verändert werden, weil Edukte und Produkte im gleichen Volumen vorliegen.

3. Wenn die Konzentration eines Eduktes erhöht wird, wird der Nenner im Gleichgewicht vergrößert und damit muss auch der Zähler größer werden, d.h. die Konzentration des Produktes steigt ebenfalls.
4. Wenn eines der Produkte kontinuierlich dem Gleichgewicht entzogen wird, wird dieses Produkt auch kontinuierlich nachgebildet und die Ausbeute steigt.
5. Bei der Ammoniak-Synthese findet bei Temperaturerhöhung keine Steigerung der Ammoniak-Ausbeute statt, weil die Reaktion exotherm (wärmeisetzend) ist und damit das Gleichgewicht dem äußeren Zwang ausweicht.

1.8 Chemische Reaktionstypen

Chemische Reaktionen sind Prozesse, die von stofflichen Änderungen begleitet sind und durch chemische Gleichungen versinnbildlicht werden können. Beispiele für wichtige Stoffveränderungen in Natur und Technik sind: Atmung, Assimilation, Gärung, Verdauung, Rosten von Eisen, Metallveredelung, Kunststoffherstellung, Schmelzen von Glas, Abfallverbrennung.

Bei den chemischen Reaktionstypen unterscheidet man in Säure/Base-Reaktionen, Lösungs- und Fällungsreaktionen, Komplexbildungsreaktionen sowie Redoxreaktionen. Additionsreaktionen, Substitutionsreaktionen und Eliminierungen sind spezielle Reaktionstypen der organischen Chemie, die an dieser Stelle nicht besprochen werden.

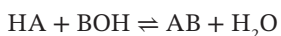
1.8.1 Säure/Base-Reaktionen

Stoffe, die in wässriger Lösung in geladene Teilchen (Kationen und Anionen) zerfallen, nennt man Elektrolyte, da diese den elektrischen Strom leiten. Den Vorgang des Zerfalls nennt man elektrolytische Dissoziation. Beispiele von Elektrolyten sind Säuren, Basen und Salze.

Säuren sind Stoffe, bei deren Dissoziation H^+ -Ionen entstehen; man erkennt die Säuren daran, dass die entstandenen H^+ -Ionen einen Lackmus-Indikator rot färben (Säure-Reaktion). Basen sind Stoffe, bei deren Dissoziation OH^- -Ionen entstehen; man erkennt die Basen daran, dass die entstandenen OH^- -Ionen einen Lackmus-Indikator blau färben (Base-Reaktion).

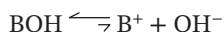
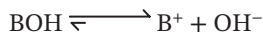
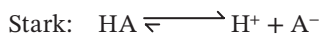
1.8.1.1 Säure/Base-Theorie von Arrhenius

Die historisch ältere Säure/Base-Theorie des schwedischen Chemiker Svante Arrhenius (1887) besagt, dass eine Säure und eine Base miteinander reagieren und dabei ein Salz plus Wasser bilden. In allgemeiner Form kann eine Säure/Base-Reaktion wie folgt geschrieben werden.



Das gebildete Salz setzt sich nach der Dissoziation von Säure und Base zusammen aus dem Anion der Säure und dem Kation der Base.

An dieser Stelle sollte nochmals unterschieden werden in starke und schwache Säuren sowie in starke und schwache Basen. Starke Säuren und Basen zeigen eine stark ausgeprägte Dissoziation beim Lösen in Wasser, die Säuren und Basen sind nahezu vollständig dissoziiert. Schwache Säuren und Basen werden beim Lösen in Wasser nur in einem geringen Ausmaß dissoziiert. Da das Lösen von Säuren und Basen in Wasser Gleichgewichtsreaktionen sind, kann man den Vorgang in folgender Weise schreiben.



Bei starken Säuren und Basen liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, bei schwachen Säuren und Basen liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.

Reagiert eine starke Säure mit einer starken Base, werden die großen Mengen an H^+ -Ionen und OH^- -Ionen zu neutralem Wasser umgesetzt und die wässrige Lösung des gebildeten Salzes reagiert pH-neutral. Gleiches geschieht, wenn eine schwache Säure mit einer schwachen Base reagiert, die geringen Mengen an H^+ -Ionen und OH^- -Ionen werden zu neutralem Wasser umgesetzt und die wässrige Lösung des gebildeten Salzes reagiert pH-neutral.

Reagiert eine starke Säure mit einer schwachen Base, bildet sich ebenfalls aus H^+ -Ionen und OH^- -Ionen neutrales Wasser, allerdings bleiben sehr viele H^+ -Ionen übrig, die mangels OH^- -Ionen nicht zu Wasser reagieren können, die wässrige Lösung des gebildeten Salzes reagiert also sauer.

Reagiert eine starke Base mit einer schwachen Säure, bildet sich ebenfalls aus H^+ -Ionen und OH^- -Ionen neutrales Wasser, allerdings bleiben sehr viele OH^- -Ionen übrig, die mangels H^+ -Ionen nicht zu Wasser reagieren können, die wässrige Lösung des gebildeten Salzes reagiert also basisch.

Einige wichtige Beispiele aus der Praxis zeigt die Abb. 1.61.

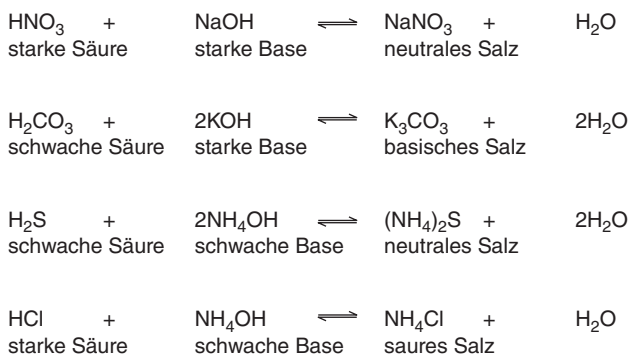


Abb. 1.61 Beispiele von Säure/Base-Reaktionen.

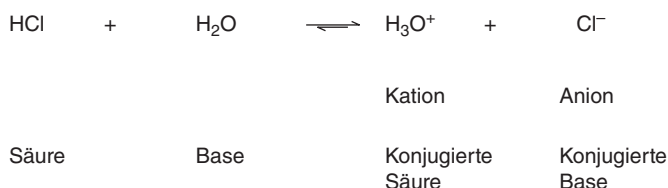
Damit man als Umweltwissenschaftler mögliche Reaktionen von Säuren und Basen einschätzen kann, sollte man die wichtigsten schwachen und starken Säuren und Basen kennen, die in Natur und Technik auftreten können.

1.8.1.2 Säure/Base-Theorie von Brönsted und Lowry

Die historisch neuere Säure/Base-Theorie von Brönsted und Lowry aus dem Jahr 1923 besagt:

Säuren sind Substanzen, die Protonen übertragen (**Protonendonatoren**) und Basen sind Substanzen, die Protonen aufnehmen (**Protonenakzeptoren**).

Eine solche Säure/Base-Reaktion läuft z.B. ab zwischen Chlorwasserstoff (HCl) und Wasser (H₂O) gemäß Abb. 1.62.

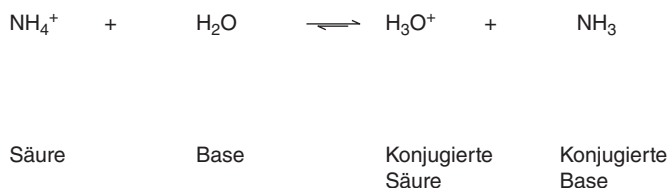


HCl und Cl⁻ ist ein konjugiertes Säure/Base-Paar.

H₃O⁺ und H₂O ist ebenfalls ein konjugiertes Säure/Base-Paar.

Abb. 1.62 Konjugierte Säure/Base-Paare bei HCl und H₂O.

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion zwischen dem Ammonium-Ion (NH₄⁺) und Wasser (H₂O) gemäß Abb. 1.63.



NH₄⁺ und NH₃ ist ein konjugiertes Säure/Base-Paar.

H₃O⁺ und H₂O ist ebenfalls ein konjugiertes Säure/Base-Paar.

Abb. 1.63 Konjugierte Säure/Base-Paare bei NH₄⁺ und H₂O.

Je stärker eine Säure ist, umso schwächer ist ihre konjugierte Base. Je stärker eine Base ist, umso schwächer ist ihre konjugierte Säure.

Die nachfolgende Abbildung 1.64 zeigt einige konjugierte Säure/Base-Paare, die nach der zunehmenden Säure- bzw. Basenstärke geordnet sind.

Konjugierte Säure/Base-Paare

In wässriger Lösung vollständig dissoziiert

		Säure		Base	
Zunehmende Säurestärke	Stark	HCl		Cl^-	Stark
		H_2SO_4		HSO_4^-	
		HNO_3		NO_3^-	
	mittel	H_3O^+		H_2O	Sehr schwach
		HSO_4^-		SO_4^{2-}	
		H_3PO_4		H_2PO_4^-	
	schwach	HF		F^-	schwach
		H_2CO_3		HCO_3^-	
		H_2S		HS^-	
	Sehr schwach	H_2PO_4^-		HPO_4^{2-}	mittel
		NH_4^+		NH_3	
		HCO_3^-		CO_3^{2-}	
	Stark	HPO_4^{2-}		PO_4^{3-}	Stark
		H_2O		OH^-	
HS^-			S^{2-}		
OH^-			O^{2-}		
		H_2		H^-	

In wässriger Lösung vollständig protoniert

Abb. 1.64 Konjugierte Säure/Base-Paare.

1.8.1.3 Säure/Base-Theorie von Lewis

Die Brönsted-Lowry-Theorie erfasst die Übertragung eines H^+ bzw. H_3O^+ -Ions von einer Spezies auf eine andere. Die Säure/Base-Definition des amerikanischen Chemikers G.N. Lewis ist jedoch viel umfassender (weil unabhängig von der Existenz des H^+ -Ion), so dass viele weitere Substanzen in Säuren oder Basen eingeteilt werden können. Lewis-Säuren sind Moleküle oder Ionen mit einem unbesetzten äußeren Orbital (Elektronenlücke), das unter Ausbildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann. Lewis-Säuren sind also **Elektronenpaarakzeptoren**. Lewis-Basen sind in der Lage, Elektronenpaare zur Verfügung zu stellen, sie wirken als **Elektronenpaardonatoren**.

Eine Verbindung, die nach Brönsted eine Base ist, ist auch im Lewis-Konzept eine Base. Bei den Säuren umfasst die Lewis-Definition jedoch eine wesentlich größere Klasse von Substanzen. Ein H^+ -Ion, das an ein einsames Elektronenpaar einer Lewis-Base anlagern kann, ist also ein Elektronenakzeptor und deshalb eine Lewis-Säure.

Das O^{2-} -Ion ist eine Lewis-Base, da es ein H^+ -Ion (die Lewis-Säure) in einer kovalenten Bindung koordiniert. Es stellt beide Elektronen für die neue Bindung zur Verfügung Abb. 1.65.

Wenn die Lewis-Base Ammoniak (NH_3) in Wasser gelöst wird, stellt das nicht-bindende Elektronenpaar des Ammoniaks sein Elektronenpaar zur Aufnahme eines H^+ -Ions zur Verfügung (Abb. 1.66).

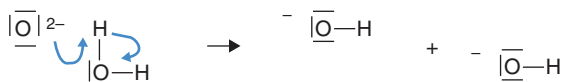


Abb. 1.65
Elektronenübertragung am
Beispiel des Oxid-Ions.

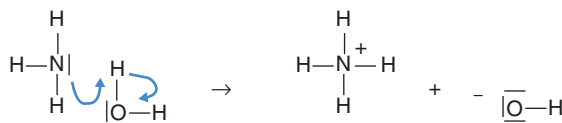


Abb. 1.66
Elektronenübertragung
am Beispiel des
Ammoniak-Moleküls.

Zu den Lewis-Säuren sind folgende Teilchen zu zählen, die von der Brönsted-Lowry-Theorie nicht erfasst werden:

- Moleküle oder Atome mit unvollständigem Elektronenoktett z.B. BF_3 .
- Einfache Kationen bei der Komplexbildung z.B. Cu^{2+} .
- Bildung von Metallcarbonyl-Verbindungen.
- Verbindungen von Elementen, deren Valenzschale über das Elektronenoktett hinaus aufgeweitet werden können z.B. SnCl_4 .
- Nichtmetalloxide, weil der Elektronenzug der Sauerstoffatome einen gewissen Elektronenmangel am Nichtmetall verursacht z.B. SO_2 oder CO_2 .

Die Abbildung 1.67 zeigt die vorgenannten Typen von Lewis-Säuren im Überblick.

Teilchen wie BF_3 , Cu^{2+} , Ni (elementar), SnCl_4 und CO_2 sind also Lewis-Säuren, sofern ihnen geeignete Lewis-Basen zur Reaktion angeboten werden.

Nach Arrhenius und Brönsted ist eine Säure eine Substanz, die H^+ -Ionen zur Verfügung stellt. Nach Lewis ist das H^+ -Ion selbst die Säure.

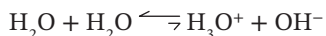
Lewis-Säure	Lewis-Base	Reaktionsprodukt	Reaktionstyp
BF_3	$+ \quad \text{NH}_3$	$\rightarrow \quad \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{B}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$	Unvollständiges Elektronenoktett
Cu^{2+}	$+ \quad 4 \quad \text{NH}_3$	$\rightarrow \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Komplexbildung
Ni	$+ \quad 4 \quad \text{C}\equiv\text{O} $	$\rightarrow \quad \text{Ni}(\text{CO})_4$	Metallcarbonyl-Verbindung
SnCl_4	$+ \quad 2 \quad \text{Cl}^-$	$\rightarrow \quad \text{SnCl}_6^{2-}$	Aufweitung des Elektronenoktetts
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$+ \quad \text{O} ^{2-}$	$\rightarrow \quad \text{CO}_3^{2-}$	Elektronenmangel am Nichtmetall

Abb. 1.67 Lewis-Säuren im Überblick.

1.8.1.4 Quantitative Betrachtung

Bisher war von starken und schwachen Säuren und Basen die Rede. Wie aber kann man eine Skala festlegen, um die Stärke einer Säure oder einer Base zu bestimmen, um dann mit Skalenwerten Säure- und Basenstärken miteinander zu vergleichen? Eine solche Skala ist die pH-Wert-Skala, die sich ergibt, wenn man das Massenwirkungsgesetz auf die Säure/Base-Reaktionen anwendet.

In einem ersten Schritt betrachtet man die sog. Eigendissoziation des Wassermoleküls gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



Das Gleichgewicht liegt ganz überwiegend auf der linken Seite, d.h. nur ein verschwindend geringer Teil der Wassermoleküle reagiert miteinander zu H_3O^+ und OH^- . Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion kann experimentell ermittelt werden. Sie beträgt $K'_w = 10^{-14}$. Das Massenwirkungsgesetz kann daher wie folgt formuliert werden.

$$K'_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

Im nächsten Schritt kann der Nenner dieses Bruches auf die Seite des K'_w -Wertes gebracht werden.

$$K'_w \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Die Wassermoleküle liegen in einem sehr großen Überschuss vor und können im Vergleich zu den Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- als konstant angesehen werden. Daher kann man den konstanten Zahlenwert von $[\text{H}_2\text{O}]^2$ in die Konstante K'_w hinein multiplizieren. Dadurch ergibt sich eine neue Konstante K_w ($K_w = K'_w \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$), die als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet wird.

Die grundlegende Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers lautet also:

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

Der pH-Wert einer Lösung ist nun wie folgt definiert:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+],$$

also der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration.

Der negative dekadische Logarithmus wird deswegen gebildet, weil das vorgenannte Ionenprodukt des Wassers ein sehr kleiner Zahlenwert ist und durch das Logarithmieren der Zahlenwert handhabbarer wird. Bildet man aus einer Zahl den negativ dekadischen Logarithmus, kann man dieser Zahl auch in einer Kurzschreibweise den Buchstaben „p“ voranstellen – deswegen pH-Wert. Das „p“ kommt aus dem Lateinischen „potentia hydrogenii“ und ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer Lösung.

In einer neutralen Lösung gilt, dass die H_3O^+ - und die OH^- -Ionenkonzentration gleich groß sind, also $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Durch Einsetzen in das Ionenprodukt ergibt sich: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$. Daraus

folgt: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$. Durch Logarithmieren und Multiplizieren mit -1 auf beiden Seiten ergibt sich: $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7}$ bzw. $\text{pH} = +7$.

Eine neutrale Lösung hat also einen pH-Wert von 7.

In einer stark sauren Lösung gilt $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$. In einem Rechenbeispiel soll angenommen werden, dass die H_3O^+ -Ionenkonzentration 1 000 000-mal größer ist, als die OH^- -Ionenkonzentration. Dann gilt $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\,000\,000 \cdot [\text{OH}^-]$ bzw. $\frac{1}{1.000.000} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

Eingesetzt in das Ionenprodukt ergibt sich folgender Zusammenhang:

$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{1}{1.000.000} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{1.000.000} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$ und damit erhält man $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-8}$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$. Durch Logarithmieren und Multiplizieren mit -1 auf beiden Seiten ergibt sich:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4} \text{ bzw. } \text{pH} = +4.$$

Eine saure Lösung hat also einen pH-Wert kleiner 7, und dieser wird umso kleiner, je höher der Konzentrationsunterschied zwischen H_3O^+ und OH^- wird.

Demzufolge hat eine basische Lösung einen pH-Wert größer 7, und dieser wird umso größer, je höher der Konzentrationsunterschied zwischen OH^- und H_3O^+ wird.

Den pH-Wert einer Lösung kann man näherungsweise durch Indikatoren bestimmen. Indikatoren sind schwache organische Säuren, bei denen sich die freie Säure und das Säureanion in der Farbe unterscheiden. Diese Indikatoren gibt man entweder als Flüssigkeit in die Lösung, deren pH-Wert man bestimmen will, oder man gibt einen Tropfen der Lösung auf einen Papierstreifen, der mit der Indikatorsubstanz beschichtet ist. Der einfachste aber auch relativ ungenaue Indikator ist Lackmus. Ist die Testlösung sauer, färbt sich der Lackmus-Indikator rot, ist die Testlösung basisch, färbt sich der Lackmus-Indikator blau.

Genauere Indikatoren sind z.B. Phenolphthalein oder Methylrot: Die freie Säure des Phenolphthaleins ist farblos, während die Farbe des Säureanions rot ist. Der Umschlagsbereich dieses Indikators liegt bei einem pH-Wert von 8–10. Die freie Säure des Indikators Methylrot ist rot, während die Farbe des Säureanions gelb ist.

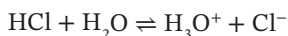
Der Umschlagsbereich von Methylrot liegt bei einem pH-Wert von 4–6. Es gibt eine Vielzahl solcher Indikatoren, die alle einen definierten Umschlagsbereich von einem oder zwei pH-Einheiten anzeigen. Universalindikatorpapier ist mit einer Mischung verschiedener Indikatoren getränkt. Diese Mischung ist so gewählt, dass sich je nach pH-Wert in der Lösung unterschiedliche Farben auf dem Indikatorpapier zeigen (pH 0–2: Farbe Rot, pH 3–4: Farbe Orange, pH 5–6: Farbe Gelb, pH 7–8: Farbe Grün, pH 9–10: Farbe Blau).

Die nachfolgende Tabelle 1.16 zeigt die pH-Werte einiger flüssiger Materialien.

Weiterhin gibt es einen mathematischen Zusammenhang zwischen einer Säure und ihrer konjugierten Base bzw. zwischen einer Base und ihrer konjugierten Säure.

Das nachfolgende Beispiel soll dies zeigen.

Für eine Säure (z.B. HCl) in Wasser gilt das Massenwirkungsgesetz



und damit

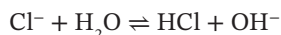
Tab. 1.16 pH-Werte von Flüssigkeiten.

Material	pH-Wert
Batteriesäure (verd. H_2SO_4)	< 1
Magensaft	1,2–3,0
Zitronensaft	2,4
Cola	2,5
Orangensaft	3,2
Wein	3,0–4,0
Bier	4,5–5,0
Kaffee und Tee	5,0–5,5
Regenwasser	5,6
Mineralwasser	6,0
Milch	6,5
Reines Wasser	7,0
Blut	7,4
Meerwasser	7,5–8,4
Seife	9,0–10,0
Bleichmittel	12,5
Natronlauge	13,5–14,0

$K_S' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ und $K_S = K_S' \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, da Wasser im großen Überschuss vorliegt und damit als konstant angesehen werden kann. Im Gleichgewicht gilt also:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}]}{[\text{HCl}]}$$

Ebenso gilt für eine Base (Cl^- aus dem konjugierten Säure/Base-Paar HCl/Cl^-)



und damit

$K_B' = \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH}]}{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ und $K_B = K_B' \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, da Wasser im großen Überschuss vorliegt und damit als konstant angesehen werden kann. Im Gleichgewicht gilt also:

$$K_B = \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH}]}{[\text{Cl}^-]}$$

Multipliziert man nun K_S mit K_B , ergibt sich folgender Zusammenhang:

$K_S \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}]}{[\text{HCl}]} \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH}]}{[\text{Cl}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, da sich sowohl HCl als auch Cl^- herauskürzen.

Daraus folgt:

$$K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14}$$

In einem letzten Schritt wird aus Praktikabilitätsgründen aus den K_S -, K_B - und K_W -Werten der negativ dekadische Logarithmus gebildet, weil die vorgenannten Gleichgewichtskonstanten i.d.R. sehr kleine Zahlenwerte sind und durch das Logarithmieren die Zahlenwerte handhabbarer werden. Man kann also das „p“ nicht nur der Konzentration an H_3O^+ als Rechenanweisung voranstellen, sondern auch einer Gleichgewichtskonstante K_S oder K_B .

$$-\log K_S = pK_S \text{ oder } -\log K_B = pK_B \text{ oder } -\log K_W = pK_W$$

Ersetzt man nun die K-Werte durch den negativ dekadischen Logarithmus, lautet die vorherige Gleichung $K_S \cdot K_B = K_W$:

$$-\log(K_S \cdot K_B) = -\log K_W = pK_W = 14$$

Es gilt weiterhin (Logarithmen-Rechenregel):

$$-\log(K_S \cdot K_B) = -\log K_S - \log K_B$$

und damit:

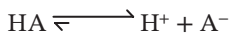
$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

1.8.1.5 pH-Wert-Berechnungen

Nachfolgend wird gezeigt, wie pH-Wert-Berechnungen durchgeführt werden können.

a) pH-Wert einer starken Säure oder einer starken Base

Eine starke Säure HA (z.B. HCl, HNO_3 oder H_2SO_4) dissoziiert nahezu vollständig, das Gleichgewicht liegt weit auf der rechten Seite (Näherung).

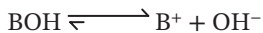


Aus einem Teilchen HA entsteht somit genau ein Teilchen H^+ bzw. H_3O^+ . Damit kann aus der grundlegenden Definition des pH-Wertes dieser direkt aus der Konzentration der starken Säure berechnet werden.

Definition einer Säure: $pH = -\log H_3O^+$

z.B. 0,2 mol/L HCl entspricht 0,2 mol/L H_3O^+ und damit $pH = -\log 0,2 = 0,70$.

Eine starke Base BOH (z.B. NaOH, KOH) dissoziiert nahezu vollständig, das Gleichgewicht liegt weit auf der rechten Seite (Näherung).



Aus einem Teilchen BOH entsteht somit genau ein Teilchen OH^- . Damit kann aus der grundlegenden Definition des pOH-Wertes dieser direkt aus der Konzentration der starken Base berechnet werden.

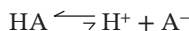
Definition einer Base: $pOH = -\log OH^-$

z.B. 0,05 mol/L NaOH entspricht 0,05 mol/L OH^- und damit $pOH = 1,30$.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,30 = 12,7$$

b) pH-Wert einer schwachen Säure oder einer schwachen Base

Eine schwache Säure HA (z.B. CH_3COOH) dissoziiert nur unvollständig, das Gleichgewicht liegt nicht auf der rechten Seite, sondern eher links.



Es entstehen zwar genauso viele Teilchen H^+ wie A^- , aber nicht alle HA dissoziieren überhaupt. Das Ausmaß der Dissoziation wird von der Säurekonstante bestimmt (chemisches Gleichgewicht).

$K_s = ([\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]) / ([\text{HA}])$ damit gilt: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, weil immer genauso viele Teilchen H^+ wie A^- entstehen. Es gilt auch $[\text{HA}] = [\text{HA}_0]$ = Konzentration der undissoziierten Säure.

Die letztgenannte Gleichsetzung ist natürlich nicht korrekt, da die Ausgangskonzentration HA_0 immer geringfügig größer ist, als die Konzentration von HA im Gleichgewicht. Dieser sehr geringe Fehler kann aber getrost vernachlässigt werden.

Mit diesen Annahmen kann nun formuliert werden:

$$[\text{H}^+]^2 = K_s \cdot [\text{HA}_0].$$

Dies entspricht nun: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_s \cdot [\text{HA}_0]}$

mit $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ gilt dann:

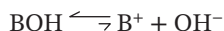
$$\text{pH} = -\log(\sqrt{K_s \cdot [\text{HA}_0]}) = 1/2 \cdot (\text{p}K_s - \log[\text{HA}_0]),$$

$$\text{da } -\log K_s = \text{p}K_s$$

Rechenbeispiel: Wie hoch ist der pH-Wert von 0,002 mol/L CH_3COOH , wenn der $\text{p}K_s$ -Wert von Essigsäure 4,75 ist?

$$\text{pH} = 1/2 \cdot (4,75 + 2,70) = 3,73$$

Eine schwache Base BOH (z.B. NH_4OH) dissoziiert nur unvollständig, das Gleichgewicht liegt nicht auf der rechten Seite, sondern eher links.



Es entstehen zwar genauso viele Teilchen B^+ wie OH^- , aber nicht alle BOH dissoziieren überhaupt. Das Ausmaß der Dissoziation wird von der Basenkonstante bestimmt (chemisches Gleichgewicht).

$K_b = ([\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]) / ([\text{BOH}])$ damit gilt: $[\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$, weil immer genauso viele Teilchen B^+ wie OH^- gebildet werden. Es gilt auch $[\text{BOH}] = [\text{BOH}_0]$ = Konzentration der undissoziierten Base.

Die letztgenannte Gleichsetzung ist natürlich nicht korrekt, da die Ausgangskonzentration BOH_0 immer geringfügig größer ist, als die Konzentration von BOH im Gleichgewicht. Dieser sehr geringe Fehler kann aber getrost vernachlässigt werden.

Mit diesen Annahmen kann nun formuliert werden: $[\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot [\text{BOH}_0]$. Dies entspricht nun:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot [\text{BOH}_0]}$$

mit $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ gilt dann: $\text{pOH} = -\log(\sqrt{K_B \cdot [\text{BOH}_0]}) = 1/2 \cdot (\text{p}K_B - \log[\text{BOH}_0])$,

da $-\log K_B = \text{p}K_B$ und damit

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1/2 \cdot (\text{p}K_B - \log[\text{BOH}_0])$$

Rechenbeispiel: Wie hoch ist der pH-Wert von 0,05 mol/L NH_4OH , wenn der $\text{p}K_B$ -Wert von Ammoniumhydroxid 4,76 ist?

$$\text{pH} = 14 - 1/2 \cdot (4,76 + 1,30) = 10,97$$

Die Tabelle 1.17 zeigt K_S - und $\text{p}K_S$ -Werte einiger wichtiger konjugierter Säure/Base-Paare.

Tab. 1.17 Einige wichtige konjugierte Säure/Base-Paare.

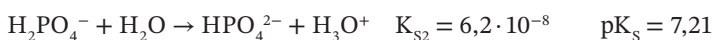
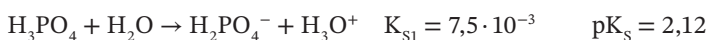
Säure	Base	$\text{p}K_S$	K_S
HClO_4	ClO_4^-	-10	$1 \cdot 10^{10}$
HCl	Cl^-	-7	$1 \cdot 10^7$
HNO_3	NO_3^-	-1,37	$2,34 \cdot 10^1$
H_3PO_4	H_2PO_4^-	+2,12	$7,5 \cdot 10^{-3}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	+4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	HCO_3^-	+6,35	$4,47 \cdot 10^{-7}$
NH_4^+	NH_3	+9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$

Mithilfe der K_S - und $\text{p}K_S$ -Werte kann man mit einer Faustregel abschätzen, ob eine Säure stark oder schwach ist.

Eine Säure ist eine starke Säure, wenn der $\text{p}K_S$ -Wert < 3 ist, eine Säure ist eine schwache Säure, wenn der $\text{p}K_S$ -Wert > 3 ist. Der $\text{p}K_S$ -Wert von 3 entspricht einem K_S -Wert von 0,001.

1.8.1.6 Mehrprotonige Säuren

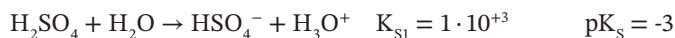
Mehrprotonige Säuren (z.B. H_3PO_4) geben zunächst nur ein Proton ab. Die dadurch entstandene konjugierte Base kann daraufhin ein weiteres Proton abgeben, und zwar solange, bis kein weiteres absplittbares Proton mehr verfügbar ist.



Bei einer mehrprotonigen Säure wird das erste Proton i.d.R. nahezu vollständig abgespalten, die Abspaltung weiterer Protonen läuft dann in geringerem Maße ab.

H_3PO_4 ist eine mittelstarke Säure, H_2PO_4^- ist eine schwache Säure, HPO_4^{2-} ist eine sehr schwache Säure.

Eine weitere mehrprotonige Säure ist Schwefelsäure.



H_2SO_4 ist eine starke Säure, HSO_4^- ist ebenfalls eine starke Säure.

1.8.1.7 Pufferlösungen

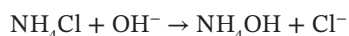
Gibt man eine schwache Säure mit ihrer konjugierten Base in ungefähr gleichen Anteilen zusammen, entsteht eine Pufferlösung, z.B. die schwache Säure NH_4Cl und die konjugierte Base NH_4OH bilden eine basische Pufferlösung.

Gibt man eine schwache Base mit ihrer konjugierten Säure in ungefähr gleichen Anteilen zusammen, entsteht eine Pufferlösung, z.B. die schwache Base CH_3COONa und die konjugierte Säure CH_3COOH bilden eine saure Pufferlösung.

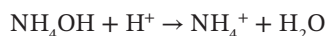
Eine starke Säure mit ihrer konjugierten Base sowie eine starke Base mit ihrer konjugierten Säure bilden **keine** Pufferlösungen.

Eine Pufferlösung ist in der Lage, zugegebene Säure oder Base zu neutralisieren, ohne dass sich der pH-Wert der Mischung wesentlich ändert. Daher spielen Pufferlösungen in Natur und Technik eine herausragende Rolle, da durch sie der pH-Wert im Wesentlichen konstant gehalten werden kann.

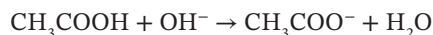
In der basischen Pufferlösung $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ werden eintretende OH^- -Ionen durch folgende Reaktion neutralisiert:



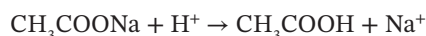
Gelangen H^+ -Ionen in die Lösung, läuft die folgende Neutralisation ab:



In der sauren Pufferlösung $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ werden eintretende OH^- -Ionen durch folgende Reaktion neutralisiert:



Gelangen H^+ -Ionen in die Lösung, läuft die folgende Neutralisation ab:



In allen Fällen kann ein Puffergemisch sowohl überschüssiges OH^- , als auch H^+ „binden“. Je nach Konzentrationen der beteiligten Säuren/konjugierte Basen-Paare bzw. Basen/konjugierte Säuren-Paare stellt sich ein nahezu konstanter pH-Wert ein.

Beispiele für natürlich vorkommende Puffersysteme sind:

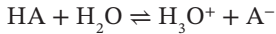
Blut (enthält eine Mischung aus $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ sowie $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$): pH = 7,4

Urin (enthält unterschiedliche organische Säuren und Salze): pH = 6

Meerwasser (enthält unterschiedliche Puffersysteme): pH = 8

Die sich in einem Puffersystem einstellenden pH-Werte können mit Hilfe der Henderson-Hasselbalchen-Gleichung berechnet werden. Die Herleitung dieser Gleichung ist im Folgenden gezeigt:

Aus dem Protolysegleichgewicht für schwache Elektrolyte folgt



Damit gilt für die Säurekonstante K_s :

$$K_s = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]) / ([\text{HA}]) \text{ entspricht } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot ([\text{HA}]) / ([\text{A}^-]) \text{ und damit}$$

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_s \cdot ([\text{HA}]) / ([\text{A}^-])) \text{ entspricht } \text{pH} = \text{p}K_s - \log([[\text{HA}]] / ([\text{A}^-])) \text{ bzw.}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log([[\text{A}^-]] / ([\text{HA}])))$$

Die Gleichung zeigt, dass der pH-Wert eines Puffers weitgehend unabhängig von seiner Gesamtkonzentration ist, solange das Konzentrationsverhältnis Salz/Säure konstant bleibt, d.h. bei Verdünnung der Pufferlösung tritt keine wesentliche Änderung des pH-Wertes ein. Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung ermöglicht die Ermittlung des $\text{p}K_s$ -Wertes. Werden gleiche Konzentrationen an Salz und Säure gewählt, gilt $\text{pH} = \text{p}K_s$, d.h. der $\text{p}K_s$ -Wert lässt sich dann durch eine pH-Messung direkt bestimmen. Man mischt also die schwache Säure und ihre konjugierte Base bzw. die schwache Base und ihre konjugierte Säure im Verhältnis 1:1 und misst den sich einstellenden pH-Wert. Der gemessene pH-Wert entspricht dann direkt dem $\text{p}K_s$ -Wert des Puffersystems.

Im Pufferschwerpunkt gilt: Die Konzentration der schwachen Säure ist gleich der Konzentration der konjugierten Base.

Für den Puffer $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}\right)$$

Im Pufferschwerpunkt gilt: $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4^+]$ und damit: $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = 1$

Daraus folgt: $\text{pH} = \text{p}K_s + \log 1$ und $\text{pH} = \text{p}K_s = 9,24$

d.h.: Der Pufferschwerpunkt liegt bei $\text{pH} = 9,24$.

Für den Puffer NaAz/HAz gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log\left(\frac{[\text{Az}^-]}{[\text{HAz}]}\right)$$

im Pufferschwerpunkt gilt: $[\text{Az}^-] = [\text{HAz}]$ und damit: $\frac{[\text{Az}^-]}{[\text{HAz}]} = 1$

Daraus folgt: $\text{pH} = \text{p}K_s + \log 1$ und $\text{pH} = \text{p}K_s = 4,75$

d.h.: Der Pufferschwerpunkt liegt bei $\text{pH} = 4,75$.

1.8.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Bringt man einen aus Ionen zusammengesetzten Elektrolyten wie Kochsalz in Wasser, beginnen die Wassermoleküle das Kristallgitter aufzulösen, indem die Dipole Wasser in den Kristallverband eindringen, sowohl die Kationen (Na^+) als auch die

Anionen (Cl^-) mit der jeweils entgegengesetzt geladenen Dipolseite umhüllen und damit den Feststoff auflösen (Lösungsreaktion). Diesen Vorgang nennt man Solvation (Auflösen) bzw. wenn man das in unserer Welt wichtigste Lösemittel nämlich Wasser betrachtet, nennt man den Vorgang Hydratation. Der umgekehrte Vorgang, nämlich das Zusammentreten von Kationen und Anionen in einer Lösung zu einer regelmäßigen Anordnung in Form eines Ionengitters und damit zur Bildung eines Feststoffes in einer Lösung, ist ebenfalls möglich (Fällungsreaktion).

Lösungs- und Fällungsreaktionen hängen damit zusammen, wie fest die Kationen und Anionen eines Elektrolyten im Ionengitter zusammenhalten und ob oder wie leicht es den Wassermolekülen gelingt, sich als Dipol in das Ionengitter hinein zu drängen, um sowohl Kationen als auch Anionen mit einer Hydrathülle zu umgeben.

Der Vorgang der Hydratation des NaCl-Kristalls ist in Abb. 1.68 gezeigt.

Die Dipolmoleküle H_2O umhüllen das positiv geladene Na^+ -Kation mit ihrem negativen Ende bzw. das negativ geladene Cl^- -Anion mit ihrem positiven Ende.

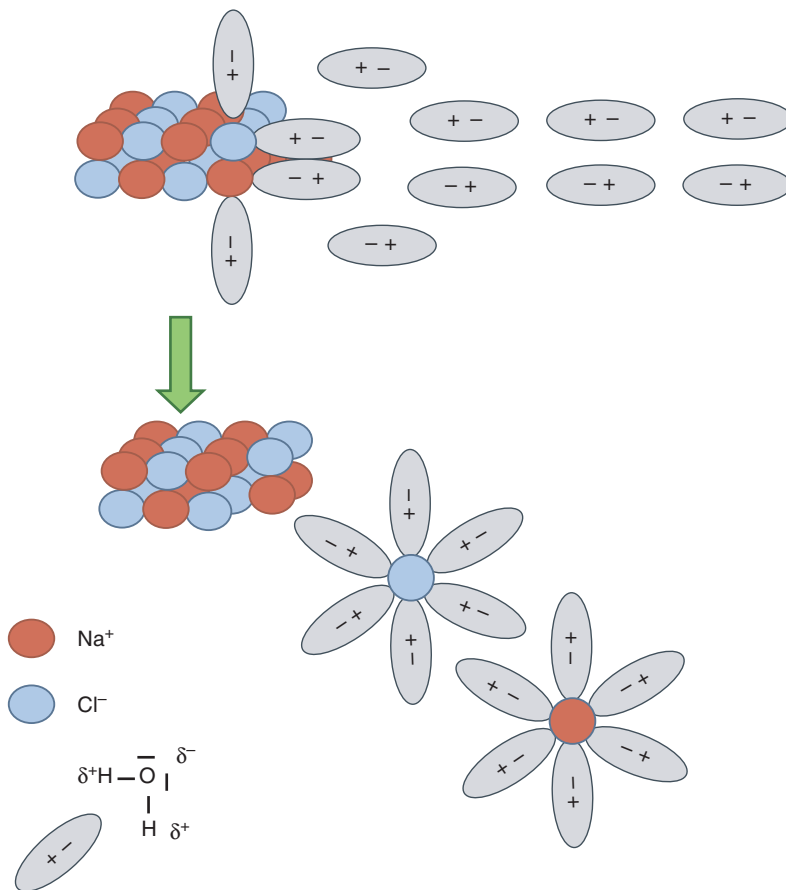


Abb. 1.68 Hydratation des NaCl-Kristalls.

Daher ist der Elektrolyt NaCl in Wasser leicht löslich. Viele andere Metallchloride (z.B. KCl, MgCl_2 , CaCl_2) sind ebenfalls in Wasser leichtlöslich.

Die Sulfate der Alkalielemente Na und K sind ebenfalls leichtlöslich, die der Erdalkalielemente Ca und Ba jedoch schwerlöslich. Gibt man in eine klare Lösung von Natriumsulfat (Na_2SO_4) einige Tropfen einer ebenfalls klaren Lösung von Calciumchlorid (CaCl_2), bildet sich sofort ein weißer Niederschlag aus CaSO_4 , der sich am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt. Die in der Na_2SO_4 -Lösung leicht löslichen SO_4^{2-} -Anionen treffen in der CaCl_2 -Lösung auf Ca^{2+} -Kationen und bilden sofort ein relativ stabiles Ionengitter, in dem die beteiligten Ionen (Ca^{2+} und SO_4^{2-}) nur noch sehr schlecht durch die Dipolmoleküle des Wassers hydratisiert werden. Folglich bildet sich ein Niederschlag aus CaSO_4 , der sich durch Abfiltrieren von der überstehenden Lösung aus NaCl abtrennen lässt (Abb. 1.69).

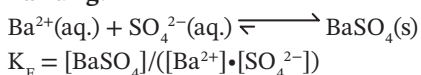
In schwerlöslichen Salzen (z.B. CaSO_4) sind die Gitterkräfte zwischen Ca^{2+} und SO_4^{2-} so groß, der Zusammenhalt der Ionen damit so stark, dass die Dipolwirkung des H_2O -Moleküls nicht ausreicht, einzelne Ionen aus dem Verband heraus zu brechen.

Eine einfache Merkregel ist hilfreich für die Beurteilung, ob ein Salz im Lösungsmittel Wasser leicht oder schwerlöslich ist: Gut löslich sind Salze der Hauptgruppenelemente dann, wenn sie überwiegend einfach geladene Ionen enthalten, da in solchen Kristallen die Gitterkräfte nicht besonders groß sind (z.B. NaCl, KBr, CaCl_2 , $\text{Mg}[\text{NO}_3]_2$). Schwerlöslich sind Salze dann, wenn sie überwiegend mehrfach geladene Ionen enthalten, da in solchen Kristallen die hohe Ladung starke Gitterkräfte verursacht (z.B. CaSO_4 , MgCO_3 , AlPO_4).

Aus der Kenntnis der unterschiedlichen Elektrolytlöslichkeiten können sowohl qualitative als auch quantitative Bestimmungsmöglichkeiten entwickelt werden, die in der Analytischen Chemie von großer Bedeutung sind.

Fällung und Wiederauflösung von Salzen können auch unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes mathematisch behandelt werden. Am Beispiel der Fällung von Ba^{2+} mit SO_4^{2-} sowie der Wiederauflösung von BaSO_4 soll dies im Folgenden erläutert werden.

Fällung:



Wiederauflösung:

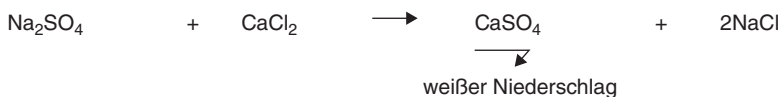
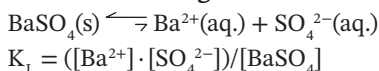
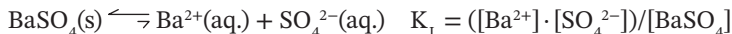


Abb. 1.69 Fällung von CaSO_4 aus Na_2SO_4 und CaCl_2 .

Fällung und Wiederauflösung sind entgegengesetzt, laufen aber gleichzeitig und in schnellem Wechsel ab. Es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor.

Üblicherweise wird zur quantitativen Beschreibung des Lösungs-/Fällungsvorganges nur der Lösungsvorgang betrachtet, also:



$[\text{BaSO}_4]$ ist eine feste Phase in der wässrigen Phase, ist also in großem Überschuss vorhanden und damit nahezu konstant. Um die nachfolgende Berechnung zu vereinfachen, kann daher $[\text{BaSO}_4] = 1$ gesetzt werden, ohne dass man einen erheblichen Fehler begeht. Damit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Die Konstante K_L wird Löslichkeitsprodukt genannt. Der konstante Zahlenwert für diese Reaktion beträgt $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Damit lautet die Gleichung: $K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Nachfolgend seien einige Rechenaufgaben dargestellt, die die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Fällungs- und Lösungsvorgänge zeigen.

Aufgabe: Wie groß ist die molare Löslichkeit (mol/L) von BaSO_4 in Wasser

Lösung: $K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Es gilt zwangsläufig $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, da immer nur genauso viele Teilchen Ba^{2+} wie SO_4^{2-} entstehen können, wenn ein Teilchen BaSO_4 in Lösung geht.

$$\text{Daraus folgt: } \rightarrow K_L = [\text{Ba}^{2+}]^2 = [\text{SO}_4^{2-}]^2 = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ d.h.: } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{K_L} = 10^{-5}$$

Da nur genauso viel Ba^{2+} vorhanden sein kann, wie BaSO_4 in Lösung geht, lösen sich in 1 Liter Wasser 10^{-5} mol BaSO_4 .

Damit beträgt die Löslichkeit von BaSO_4 in Wasser $1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Aufgabe: Wie groß ist die molare Löslichkeit (mol/L) von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in Wasser, wenn das Löslichkeitsprodukt von Calciumphosphat $2 \cdot 10^{-29}$ beträgt?

Lösung: Geht 1 mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in Lösung, werden 3 mol Ca^{2+} sowie 2 mol PO_4^{3-} gebildet (wegen des Massenwirkungsgesetzes).



$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x \text{ mol und } [\text{PO}_4^{3-}] = 2x \text{ mol, d.h. } K_L = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 27x^3 \cdot 4x^2 = 108x^5 = 2 \cdot 10^{-29}$$

Auflösung nach x ergibt: $x = 7,1 \cdot 10^{-7}$ mol/L

Damit beträgt die Löslichkeit von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in Wasser $7,1 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

1.8.3 Komplexbildungsreaktionen

Eine Komplexbildungsreaktion ist eine chemische Reaktion bei der ein Metall-Kation mit Molekülen oder Ionen reagiert, die als Lewis-Basen ihre freien Elektronenpaare zur Bildung einer koordinativen Bindung mit dem Kation zur Verfügung stellen.

Ein Beispiel hierfür ist die Komplexierung von Ag^+ (eine Lewis-Säure) mit NH_3 (eine Lewis-Base).



Die Konstante K_K wird Komplexbildungskonstante genannt. Da diese $\gg 1$ ist, liegt das Gleichgewicht sehr weit auf der rechten Seite.

Weitere Beispiele von Komplexbildungsreaktionen sind:



Es gibt viele verschiedene Arten von Komplexverbindungen. Einige Beispiele zeigt die folgende Aufstellung:

Oxokomplexe: KMnO_4 oder Na_2CrO_4

Hydroxokomplexe: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$

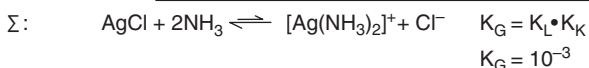
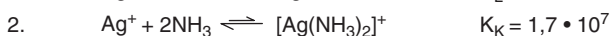
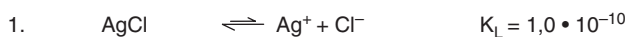
Chlorokomplexe: $\text{K}_3[\text{FeCl}_6]$ oder $\text{Na}_2[\text{TiCl}_6]$

Cyanokomplexe: $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ oder $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Aquakomplexe: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ oder $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Amminkomplexe: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oder $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Häufig sind Komplexbildungsreaktionen mit Fällungsreaktionen gekoppelt. Ein Beispiel ist die Fällung von schwerlöslichem AgCl . Wenn auf diesen Niederschlag verdünnte Ammoniak-Lösung gegeben wird, löst sich der Niederschlag unter Komplexbildung wieder auf. Diesen Vorgang kann man mit den nachfolgenden Reaktionsgleichungen und dem dazugehörigen Löslichkeitsprodukt K_L bzw. der Komplexbildungskonstante K_K darstellen.



Die Gesamtgleichgewichtskonstante K_G ist < 1 , d.h. die Auflösung von AgCl in Ammoniak sollte eigentlich nicht ablaufen, wenn man allein die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten betrachtet. Allerdings werden gemäß dem Prinzip von Le Chatelier die sehr geringe Menge an Ag^+ -Kationen sukzessive durch NH_3 aus dem Gleichgewicht Nr. 1 entfernt, und damit gehen immer mehr Ag^+ -Kationen in Lösung. Diese wiederum werden dann durch NH_3 komplexiert.

Das Gleichgewicht wird somit nach rechts verschoben und immer mehr AgCl geht als Diamminsilberchlorid in Lösung. Diese Komplexbildung von AgCl durch NH_3 ist eine wichtige Nachweisreaktion für Chlorid-Anionen.

1.8.3.1 Koordinationslehre

Der Schweizer Chemiker Alfred Werner entwickelte 1898 eine Theorie der chemischen Bindung bei Komplexverbindungen, die sog. Koordinationslehre, für die er 1913 den Nobelpreis in Chemie zuerkannt bekam.

Die Werner'sche Theorie besagt, dass ein Metallion nicht nur eine charakteristische Ladung (Hauptvalenz), sondern zugleich eine bestimmte Koordinationszahl (Nebenvalenz) besitzt. Die Nebenvalenz gibt an, wie viele Liganden in der Koordinationsosphäre des Metallions gebunden sind. Metalle besitzen charakteristische und konstante Koordinationszahlen (vollkommen unabhängig von der Hauptvalenz des Ions).

Zur damaligen Zeit war die höchste existierende Koordinationszahl = 6. Dies führt zu einer oktaedrischen Anordnung der Liganden. Die Nebenvalenzen sind also räumlich gerichtet.

Haupt- und Nebenvalenzen basieren also auf unterschiedlichen Bindungstypen. In der Hauptvalenz findet sich die Ionenbindung, in der Nebenvalenz die Komplexbindung.

Werner konnte seine Theorie durch Experimente beweisen: Zu der damaligen Zeit waren zwei verschiedene Kobalt-Verbindungen bekannt, die damals wie folgt geschrieben wurden – $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ [1] sowie $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ [2]. In der Verbindung [1] sind alle drei Cl^- -Teilchen mit AgNO_3 als AgCl ausfällbar. In der Verbindung [2] sind nur zwei Cl^- -Teilchen mit AgNO_3 als AgCl ausfällbar. Dieses unterschiedliche Verhalten muss durch die Struktur der beiden Verbindungen erklärbar sein. Heute weiß man, dass in der Verbindung [2] eines der Cl^- -Anionen fester gebunden ist, als die beiden anderen Cl^- -Anionen und daher mit AgNO_3 nicht als AgCl gefällt werden kann. Daher werden diese beiden Verbindungen heute wie folgt geschrieben: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ [1] sowie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [2]. In [1] sind alle drei Chlorid-Anionen in der Hauptvalenz, in [2] sind zwei Chlorid-Anion in der Hauptvalenz, aber ein Chlorid-Anion in der Nebenvalenz. Das komplex gebundene Anion in der Nebenvalenz kann nicht mit AgNO_3 als AgCl ausgefällt werden.

Einen weiteren Beweis für die Werner'sche Koordinationslehre stellen 7 Platin-Komplexe dar, die in Abb. 1.70 beschrieben sind.

Frühere Formulierung	Molare Leitfähigkeit	Anzahl der Ionen	Heutige Formulierung
$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	523	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+} + 4\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$	404	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+} + 3\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	229	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} + 2\text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	97	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+ + \text{Cl}^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	0	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
$\text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	109	2	$\text{K}^+ + [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$	256	3	$2\text{K}^+ + [\text{PtCl}_6]^{2-}$

Abb. 1.70 Experimenteller Beweis der Koordinationslehre anhand von Platin-Komplexen.

Die molare elektrische Leitfähigkeit in einer Lösung ist abhängig von der Anzahl der Ionen in dieser Lösung. Sind viele Ionen vorhanden, ist die molare Leitfähigkeit hoch, sind wenig Ionen vorhanden, ist die molare Leitfähigkeit gering. Die gemessenen molaren Leitfähigkeiten der Platin-Komplexe in Abb. 1.70 stimmt ebenfalls sehr gut überein mit den heutigen Formulierungen dieser Komplexe.

1.8.3.2 Kristallfeldtheorie

Ein Komplex kann als Lewis-Säure/Base-Paar aufgefasst werden, da die Liganden je ein bindendes Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Am Beispiel des Hexammincobalt(III)-Komplexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, siehe Abb. 1.71) sei dies beschrieben:

Die Elektronenstruktur des Co^{3+} lautet $[\text{Ar}]3d^6$. 12 hinzukommende Elektronen ($6 \cdot 2$) aus den 6 Ammoniak-Liganden führt schließlich zu der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$. Es wird also die sehr stabile Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases Krypton erreicht. Da allerdings alle 6 Ammoniak-Moleküle in gleicher Art und Weise an das Co-Zentrum gebunden sind, muss eine Hybridisierung (Gleichschaltung) aller hinzukommenden Elektronen erfolgen. Bei der Hybridisierung geht es um das Verschmelzen von verschiedenen Orbitalen in einem Atom, um sich dann besser mit einem anderen Atom binden zu können. Die Hybridorbitale ermöglichen es dem Molekül dann, einen energetisch günstigeren Zustand anzunehmen. Die hier eintretende Hybridisierung erfolgt bei zwei 3d-, einem 4s- und drei 4p-Orbitalen. Es entstehen sechs oktaedrisch gerichtete d^2sp^3 -Hybrid-Atomorbitale, was zu einer sehr stabilen Komplexbindung führt, da schließlich ein Edelgaszustand erreicht wird. Der entstandene Kobalt-Komplex ist diamagnetisch, da ausschließlich gepaarte Elektronen ($\uparrow\downarrow$) vorliegen.

Ein anderes Beispiel ist der Tetramminkupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ den die Abb. 1.72 zeigt.

Die Elektronenstruktur des Cu^{2+} lautet $[\text{Ar}]3d^9$. 8 hinzukommende Elektronen ($4 \cdot 2$) aus den 4 Ammoniak-Liganden führt schließlich zu der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^5$. Daher wird in diesem Komplex die Edelgasstruktur des Kryptons nicht erreicht, es fehlt ein Elektron. Der Tetramminkupfer(II)-Komplex ist also weniger stabil als der Hexammincobalt(III)-Komplex. Dennoch sind alle 4 Ammoniak-Moleküle in gleicher Art und Weise an das Cu-Zentrum gebunden, eine Hybridisierung aller hinzukommenden Elektronen muss erfolgen.

Es erfolgt eine Hybridisierung von einem 3d-, einem 4s- sowie zwei 4p-Orbitalen, d.h. es entstehen vier planar-quadratisch gerichtete dsp^2 -Hybrid-Orbitale und damit ein planar-quadratischer Komplex. Der entstandene Komplex ist paramagnetisch, weil ein ungepaartes Elektron ($\uparrow$) vorliegt.

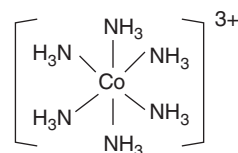


Abb. 1.71 Räumliche Struktur des Komplexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

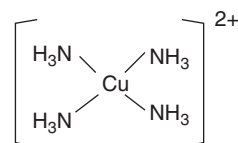


Abb. 1.72 Räumliche Struktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

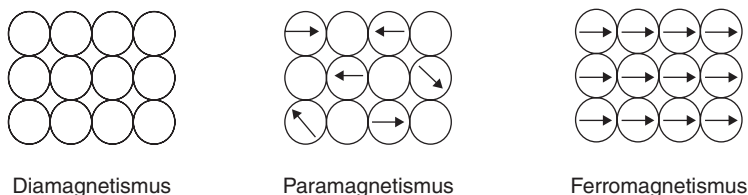


Abb. 1.73 Spineinstellungen von paramagnetischen und ferromagnetischen Stoffen.

Paramagnetismus liegt immer dann vor, wenn sich die magnetischen Momente der einzelnen Elektronen nicht gegenseitig aufheben (das ist bei einem ungepaarten Elektron immer der Fall) und der Komplex wird von einem äußeren Magnetfeld angezogen.

Diamagnetismus liegt immer dann vor, wenn sich die magnetischen Momente der einzelnen Elektronen gegenseitig durch die Spinpaarung (Spinquantenzahl $s = +1/2$ und $s = -1/2$) aufheben. Diamagnetische Stoffe werden von einem äußeren Magnetfeld abgestoßen.

Ferromagnetismus liegt vor, wenn ungepaarte Elektronen wie beim Paramagnetismus magnetische Zentren bilden, alle diese Zentren sich aber gegenseitig beeinflussen und sich gemeinsam ausrichten. Beispiele für Ferromagnetismus sind Eisen, Cobalt und Nickel.

Die Abbildung 1.73 zeigt die Spineinstellungen von paramagnetischen und ferromagnetischen Stoffen schematisch.

Die Elektronenspins eines diamagnetischen Stoffes gleichen sich gegenseitig aus und das magnetische Moment eines solchen Stoffes ist Null. Die Größe des paramagnetischen Momentes ist proportional der Zahl der ungepaarten Elektronen in einem Komplex. Daher kann die Bestimmung der paramagnetischen Momente (bzw. des Diamagnetismus) dazu dienen, die Struktur von Komplexverbindungen aufzuklären.

Das elektrische Feld der Liganden in einem Komplex spaltet die d -Orbitale des Metall-Ions energetisch auf. Aus diesem Verhalten resultiert der Name Kristallfeldaufspaltung. Die Abbildung 1.74 zeigt diese energetische Aufspaltung der Orbitale.

Die Stärke dieser Aufspaltung hängt vom elektrischen Feld der Liganden ab, die sich um das Zentralion anlagern. Das Anion Chlorid führt zu einer geringen energetischen Aufspaltung, ein neutraler Ligand wie H_2O führt zu einer mittleren energetischen Aufspaltung und das Anion Cyanid führt zu einer starken energetischen Aufspaltung. Man kann die möglichen Liganden eines Komplexes gemäß der Stärke der Aufspaltung der d -Orbitale ordnen und erhält dann die sog. Spektrochemische Reihe (Tab. 1.18). Der Name resultiert daher, dass man die Stärke der Aufspaltung mit Hilfe eines Spektrometers messen kann.

Am Beispiel zweier verschiedener Co^{3+} -Komplexe (d^6 -Konfiguration) soll der Einfluss der Aufspaltung durch die Liganden demonstriert werden (Abb. 1.75).

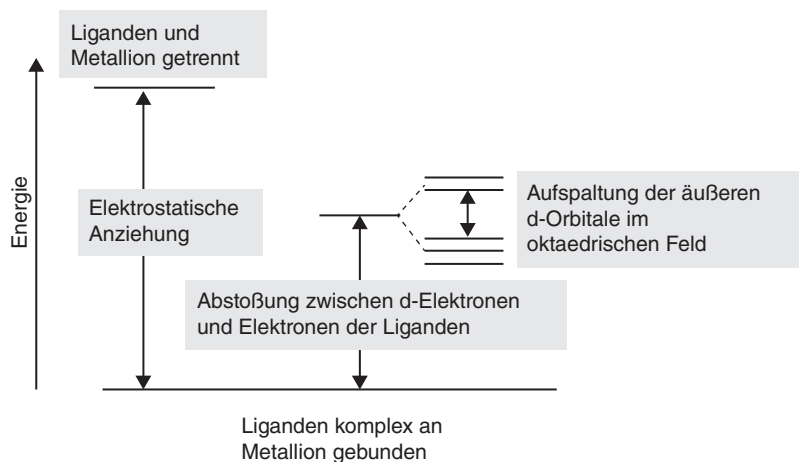


Abb. 1.74 Energetische Aufspaltung der d -Orbitale durch die Liganden.

Tab. 1.18 Spektrochemische Reihe der Liganden.

Schwachtes Feld					Starkes Feld				
I^-	Br^-	SCN^-	Cl^-	F^-	OH^-	H_2O	NH_3	CN^-	CO

Fluorid-Anionen, die nur ein schwaches Feld erzeugen, führen zu einer geringen Aufspaltung der d -Energieniveaus. Es verbleiben 4 ungepaarte Elektronen, da die notwendige Energie zur Spinumkehr größer ist, als die Energiedifferenz Δ_1 . Man nennt eine solche Verbindung High-spin-Komplex. $[CoF_6]^{3-}$ ist daher paramagnetisch.

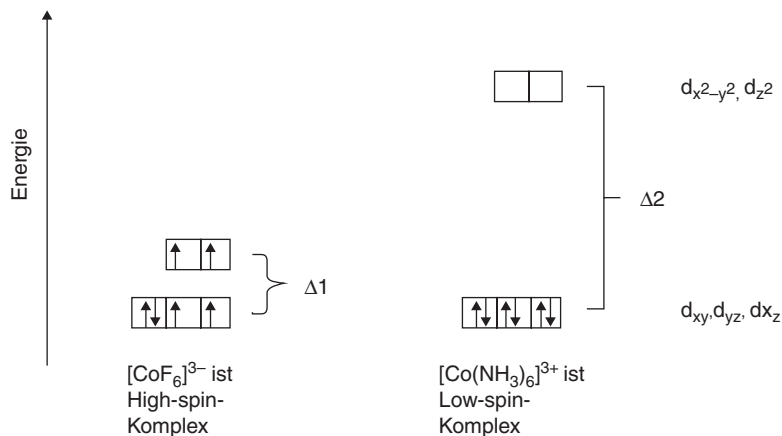


Abb. 1.75 Energetische Aufspaltung bei schwachem und bei starkem Feld.

Die Ammoniak-Liganden, die ein starkes Feld erzeugen, führen zu einer starken Aufspaltung der d -Energieniveaus. Es verbleibt kein ungepaartes Elektron, da die notwendige Energie zur Spinumkehr kleiner ist, als die Energiedifferenz Δ_2 . Man nennt eine solche Verbindung Low-spin-Komplex. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ist daher diamagnetisch.

Die Größe von Δ_1 bzw. Δ_2 beeinflusst nicht nur die magnetischen Eigenschaften, sondern auch die Farbe von Komplexverbindungen.

Bei der Farbe von Komplexverbindungen gelten einige allgemeine Grundsätze:

- Absorbiert ein Körper alles Licht, welches auf ihn fällt, erscheint er schwarz.
- Absorbiert ein Körper überhaupt kein sichtbares Licht, erscheint er weiß.
- Absorbiert ein Körper nur orangefarbenes Licht, erscheint er blau.
- Absorbiert ein Körper nur grünes Licht, erscheint er rot.
- Absorbiert ein Körper nur gelbes Licht, erscheint er violett.

Wir nehmen also eine Komplexverbindung in der Komplementärfarbe wahr, die zur Anregung eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau absorbiert wird. Damit hat die Größe der Aufspaltung der Energieniveaus durch das Ligandenfeld einen sehr großen Einfluss auf die Farbe der Komplexverbindung.

Die Absorption von sichtbarem Licht ist mit Elektronenanregungen auf ein höheres Orbitalniveau verbunden.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ besitzt einen sehr großen Unterschied der Niveaus $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$ sowie $d_{xy}/d_{yz}/d_{xz}$, da es sich um einen Low-spin-Komplex handelt, d.h. bei Anregung wird Strahlung hoher Energie (blau) absorbiert. Die Komplexverbindung ist orange.

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ besitzt einen sehr kleinen Unterschied der Niveaus $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$ sowie $d_{xy}/d_{yz}/d_{xz}$, da es sich um einen High-spin-Komplex handelt, d.h. bei Anregung wird Strahlung niedriger Energie (rot) absorbiert. Die Komplexverbindung ist grün.

Somit lassen sich auch die Farben von Metallkomplexen mit unterschiedlichen Liganden über die spektrochemische Reihe ($\text{F}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$) erklären.

Die Farben anderer Komplexverbindungen (z.B. Cr^{3+} -Komplexe) sind ebenfalls konsistent mit den zuvor beschriebenen Erklärungen (Abb. 1.76).

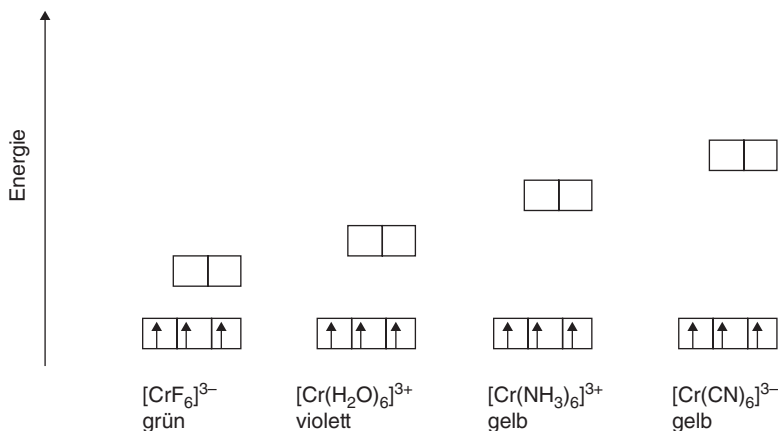


Abb. 1.76 Farben von Cr^{3+} -Komplexen in Abhängigkeit der Ligandenfeld-Aufspaltungen.

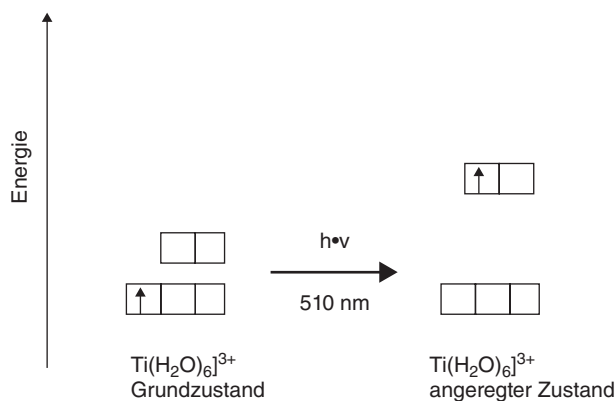


Abb. 1.77 Anregung eines Elektrons durch sichtbare Strahlung am Beispiel $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$.

Die Abbildung 1.77 zeigt schematisch am Beispiel $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$, wie die durch Absorption elektromagnetischer Strahlung ein Elektron angeregt wird.

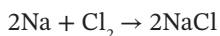
Elementares Titan besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^2$. Die Elektronenkonfiguration von Ti^{3+} lautet $[\text{Ar}]3d^1$. Die Komplexverbindung $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ ist orange, weil grünes Licht der Wellenlänge 510 nm absorbiert wird.

1.8.4 Redoxreaktionen

Der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier veröffentlichte 1774 eine Arbeit, in der er die alte Phlogiston-Theorie der Alchemisten widerlegte. Gemäß dieser Theorie sind nur solche Materialien brennbar, die den Stoff „Phlogiston“ enthalten, der ihnen während der Verbrennung entzogen wird. Nach dieser Theorie müsste ein Stoff nach der Verbrennung leichter sein als vorher. Lavoisier erkannte, dass bei der Verbrennung eines Stoffes dieser mit Sauerstoff reagiert, der Stoff ist also tatsächlich nach der Verbrennung schwerer als vorher. Lavoisier definierte die Oxidation als einen Vorgang ist, bei dem sich ein Stoff mit Sauerstoff verbindet.

Später wurde die Oxidation als Sauerstoffaufnahme oder als Wasserstoffabgabe definiert. Demzufolge war die Reduktion die Sauerstoffabgabe oder die Wasserstoffaufnahme.

Mit diesen historischen Definitionen konnte aber die Reaktion zwischen elementarem Natrium und elementarem Chlor, die auch eine Oxidation des Natriums darstellt, nicht erklärt werden.



Die Grundlagen für die Betrachtung von Oxidation und Reduktion auf Teilchenebene legte 1897 Joseph John Thomson mit der Entdeckung des Elektrons. Diese Entdeckung hatte auch Auswirkungen auf die Vorstellung von Atomen: Laut

dem Thomsonschen Atommodell bestehen Atome aus einer gleichmäßig verteilten positiven Ladung, in die die Elektronen als negative Ladungen eingebettet sind.

Heute wird die Oxidation als Abgabe von Elektronen und die Reduktion als Aufnahme von Elektronen verstanden. Da freie Elektronen nicht existieren können, muss jede Oxidation zwangsweise auch mit einer Reduktion verknüpft sein. Ein solches „Reaktionspaar“ wird Redoxreaktion genannt.

Moderne Definitionen von Oxidation und Reduktion lauten wie folgt:

Oxidation ist die Elektronenabgabe bzw. die Zunahme der Oxidationszahl.

Reduktion ist die Elektronenaufnahme bzw. die Abnahme der Oxidationszahl.

Oxidationsmittel ist ein Stoff, dessen Oxidationszahl im Verlauf einer Redoxreaktion abnimmt (Erklärung des Begriffes Oxidationszahl erfolgt später).

Reduktionsmittel ist ein Stoff, dessen Oxidationszahl im Verlauf einer Redoxreaktion zunimmt.

Am Beispiel der Reaktion zwischen Natrium und Chlor sei dies beschrieben.

Oxidation: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ (Abgabe eines Elektrons)

Reduktion: $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ (Aufnahme eines Elektrons)

Da in der Natur freie Chloratome nicht vorkommen, sondern das Chlor nur diatomar (Chlormolekül) vorliegt, muss die gesamte Reduktionsgleichung mit dem Faktor 2 multipliziert werden:

Reduktion: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$. Da für diese Reduktion 2 Elektronen benötigt werden, muss auch die Oxidationsgleichung mit dem Faktor 2 multipliziert werden, damit sich in der Gesamtgleichung (Redox) alle Elektronen herauskürzen, weil freie Elektronen nicht existent sind:

Oxidation: $2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$

Redox: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{NaCl}$

Die Redoxreaktion ergibt sich durch Addition der beiden Teilgleichungen, wobei sich die Elektronen herauskürzen müssen, da diese nicht frei existent sind.

Am Beispiel der Oxidation von Na durch Cl_2 kann man wie folgt schreiben:

Oxidation: $2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$

Na ist das Reduktionsmittel, Na^+ ist das Oxidationsmittel.

Reduktion: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Cl_2 ist das Oxidationsmittel, Cl^- ist das Reduktionsmittel.

Oder allgemein:

$\text{Red} \rightarrow \text{n} \cdot \text{e}^- + \text{Ox}^{\text{n}+}$ (Korrespondierendes Redoxpaar)

Man kann also Na/Na^+ sowie Cl/Cl^- als korrespondierende Redoxpaare betrachten.

1.8.4.1 Oxidationszahlen

Oxidationszahlen sind ein wichtiges Hilfsmittel, um Gleichungen von Redoxreaktionen aufzustellen. Oxidationszahlen sind die fiktiven Ionenladungen, die sich

ergeben, wenn die Elektronenpaare von kovalenten Bindungen ganz dem jeweils elektronegativeren Atom einer Bindung zugewiesen werden.

Bei der Ermittlung von Oxidationszahlen von Verbindungen oder Ionen gelten die folgenden Regeln strikt in der angegebenen Reihenfolge:

1. Im elementaren Zustand haben alle Stoffe die Oxidationszahl 0.
2. Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ionenwertigkeit.
3. In einer kovalenten Bindung werden die Elektronen dem elektronegativeren Partner zugeordnet.
4. Alle Metalle haben positive Oxidationszahlen, ebenso Si und B.
5. Fluorid hat die Oxidationszahl -1.
6. Wasserstoff hat die Oxidationszahl +1.
7. Sauerstoff hat die Oxidationszahl -2.
8. Halogene haben die Oxidationszahl -1.

Es folgen nun einige Beispiele, die zeigen sollen, wie diese Regeln angewendet werden:

Na^+ hat die Oxidationszahl +1, Ca^{2+} hat die Oxidationszahl +2, Cl^- hat die Oxidationszahl -1, O^{2-} hat die Oxidationszahl -2, S_8 hat die Oxidationszahl 0, K hat die Oxidationszahl 0.

In neutralen Molekülen oder Salzen muss die Summe aller Oxidationszahlen gleich Null sein. Demzufolge hat der Wasserstoff im Molekül HBr die Oxidationszahl +1 und Brom die Oxidationszahl -1. Im Molekül H_2O hat der Wasserstoff die Oxidationszahl +1 (ist aber zweimal vorhanden!) und der Sauerstoff hat die Oxidationszahl -2. In der Verbindung HNO_3 hat der Wasserstoff die Oxidationszahl +1, der Sauerstoff die Oxidationszahl -2 und folglich der Stickstoff die Oxidationszahl +5. Im Salz KMnO_4 hat Kalium die Oxidationszahl +1, Sauerstoff die Oxidationszahl -2 und demzufolge besitzt Mangan die Oxidationszahl +7.

In komplizierten zusammengesetzten Ionen ist die Summe der Oxidationszahlen gleich der Ionenladung. Demzufolge ist in SO_4^{2-} die Oxidationszahl für Sauerstoff -2 und für Schwefel +6. In SO_3^{2-} ist folglich die Oxidationszahl für Sauerstoff -2, aber für Schwefel +4. In H_2PO_4^- hat der Wasserstoff die Oxidationszahl +1, der Sauerstoff die Oxidationszahl -2 und demzufolge der Phosphor die Oxidationszahl +5.

Für diese einfachen Regeln gibt es allerdings einige wenige Besonderheiten. In der Verbindung NaAlH_4 (Natriumaluminiumhydrid) müssen die Oxidationszahlen von Na und Al mit +1 und +3 positiv sein, da Na und Al Metalle sind (Merksatz mit der Nummer 3 kommt vor dem Merksatz mit der Nummer 5 und hat damit Vorrang). Demzufolge muss der Wasserstoff in dieser Verbindung die Oxidationszahl -1 besitzen. In allen Hydriden besitzt der Wasserstoff die Oxidationszahl -1.

In der Verbindung OF_2 (Sauerstofffluorid) hat Fluor die Oxidationszahl -1, weil gemäß der obigen tabellarischen Auflistung der Merksätze Fluorid mit der Nummer 4 vor Sauerstoff mit der Nummer 6 steht. Demzufolge muss dann Sauerstoff in dieser Verbindung die Oxidationszahl +2 besitzen.

In der Verbindung H_2O_2 (Wasserstoffperoxid) hat der Wasserstoff die Oxidationszahl +1 (Wasserstoff steht in der obigen Auflistung mit der Nummer 5 vor Sauerstoff

mit der Nummer 6 und hat damit Vorrang.) Demzufolge muss der Sauerstoff in dieser Verbindung die Oxidationszahl -1 besitzen. In allen Peroxiden besitzt der Sauerstoff die Oxidationszahl -1.

1.8.4.2 Aufstellen von Redoxreaktionen

Wenn man einige grundlegende Regeln berücksichtigt, kann man zielsicher jede beliebige Redoxreaktion mit den richtigen stöchiometrischen Faktoren aufstellen.

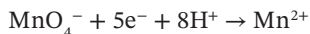
1. Schreiben Sie zunächst Edukt und Produkt von Oxidations- und Reduktionsreaktion auf.
2. Versetzen Sie jedes wesentliche Edukt und Produkt mit der Oxidationszahl.
3. Schreiben Sie zunächst die Reduktionsreaktion auf und gleichen Sie diese Teilgleichung in drei Schritten (Elektronenübergang, Ladungsausgleich, Atomausgleich) aus.
4. Schreiben Sie dann die Oxidationsgleichung auf und gleichen Sie diese Teilgleichung in drei Schritten (Elektronenübergang, Ladungsausgleich, Atomausgleich) aus.
5. Addieren Sie Reduktionsteilgleichung und Oxidationsteilgleichung zur Gesamtgleichung (Redox).
6. Kürzen Sie, sofern möglich, gleiche Teilchen auf der Edukt- und Produktseite. Sofern an dieser Stelle auf der Edukt- oder Produktseite Elektronen übrigbleiben, haben Sie einen Fehler gemacht.
7. Sofern Sie den Ladungsausgleich mit H^+ und nicht mit H_3O^+ durchgeführt haben (was durchaus empfohlen wird, um die Gleichungen übersichtlich zu halten), müssen Sie letztendlich auf beiden Seiten der Gesamtgleichung so viele Wassermoleküle addieren, wie H^+ -Ionen enthalten sind, damit Sie H^+ , welches nicht existent ist, in H_3O^+ umwandeln können.

Am Beispiel der Reduktion von KMnO_4 durch FeSO_4 in saurem Milieu zu MnSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ soll das Aufstellen der korrekten Redoxgleichung gezeigt werden.

Häufig werden bei Redoxgleichungen Kationen und Anionen, die am Geschehen nicht beteiligt sind, der Einfachheit halber weggelassen. Im vorliegenden Fall ist dies bei den K^+ -Kationen des KMnO_4 sowie bei den SO_4^{2-} -Anionen des FeSO_4 der Fall.

1. Reduktion: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
Oxidation: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
2. Oxidationszahl von Mn im $\text{MnO}_4^- = +7$, Oxidationszahl von Mn in $\text{Mn}^{2+} = +2$
Oxidationszahl von $\text{Fe}^{2+} = +2$, Oxidationszahl von $\text{Fe}^{3+} = +3$
3. Reduktionsteilgleichung: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
 - a) Elektronenübergang: Es müssen fünf Elektronen aufgenommen werden, um von der Oxidationszahl +7 auf +2 zu kommen, also
 $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
 - b) Ladungsausgleich: Es gibt sechs negative Ladungen auf der linken Seite, aber zwei positive Ladungen auf der rechten Seite. Um den Ladungsausgleich herbeizuführen, muss man acht positive Ladungen auf der rechten Seite in Form

von H^+ addieren. Das ist gerechtfertigt, da die Reaktion im sauren Milieu abläuft, also



- c) Atomausgleich: Durch den Ladungsausgleich stimmen nunmehr die Atome links und rechts nicht mehr überein. Auf der linken Seite gibt es vier Sauerstoffatome und acht Wasserstoffatome, auf der rechten Seite tauchen diese gar nicht auf, können aber auf der rechten Seite durch vier Wassermoleküle ergänzt werden.



Nachdem die Reduktionsgleichung in den Schritten Elektronenübergang, Ladungsausgleich und Atomausgleich angepasst wurde, müssen die gleichen Schritte auf die Oxidationsgleichung angewendet werden.

4. Oxidationsgleichung: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

- a) Elektronenübergang: Es muss ein Elektron abgegeben werden, um von der Oxidationszahl +2 auf +3 zu kommen, also

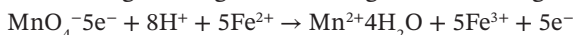


- b) Ladungsausgleich: Es gibt zwei positive Ladungen auf der linken Seite und zwei positive Ladungen auf der rechten Seite. Es muss also nichts weiter veranlasst werden.

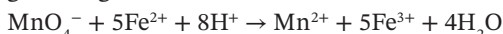
- c) Atomausgleich: Ein Atomausgleich ist nicht mehr notwendig, da es ein Eisenatom auf der linken Seite und ein Eisenatom auf der rechten Seite gibt.

- d) Nunmehr könnte die Reduktionsgleichung und die Oxidationsgleichung addiert werden. Allerdings stimmt die Anzahl der Elektronen in beiden Teilgleichungen nicht überein, wodurch nach der Addition freie Elektronen übrigbleiben würden. Freie Elektronen können nicht existieren. Daher muss die Oxidationsgleichung mit der Zahl 5 multipliziert werden, damit in beiden Teilgleichungen Elektronengleichheit vorliegt. Die Oxidationsgleichung lautet daher: $5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5\text{e}^-$.

5. Gesamtgleichung (Redoxgleichung): Die Addition von Reduktionsgleichung und Oxidationsgleichung führt zur folgenden Gesamtgleichung:



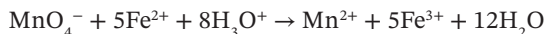
Die fünf Elektronen können nunmehr herausgekürzt werden und die Gesamtgleichung lautet damit:



6. Zur Plausibilitätskontrolle kann abschließend nochmals die Korrektheit von Ladungsausgleich und Atomausgleich überprüft werden. Auf der linken Seite gibt es 17 positive Ladungen, ebenso auf der rechten Seite. Auf der linken Seite ein Manganatom, vier Sauerstoffatome, fünf Eisenatome und acht Wasserstoffatome, genauso wie auf der rechten Seite. Wenn an dieser Stelle keine Gleichheit von Ladungen und Atomen herrscht, wurde vorher ein Fehler gemacht.

7. Die unter 5. Aufgestellt Redoxgleichung ist dem Grunde nach bereits richtig. Allerdings existieren in einer Lösung keine freien H^+ -Ionen. Diese liegen real als H_3O^+ -Ionen vor. Diesen „Schönheitsfehler“ kann man einfach beheben, indem man in

der Gesamtgleichung auf beiden Seiten so viele H_2O -Moleküle addiert, wie H^+ -Ionen in der Gleichung vorkommen. Die perfekte Redoxgleichung lautet daher:



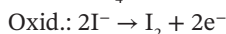
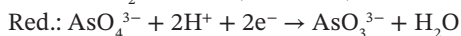
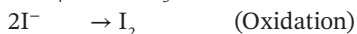
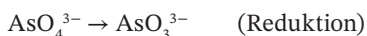
Selbstverständlich kann man bereits vorher unter 3b) den Ladungsausgleich nicht mit H^+ -Ionen, sondern gleich mit H_3O^+ -Ionen durchführen. Diese Vorgehensweise wird aber nicht empfohlen, da hierdurch das korrekte Aufstellen der Gleichungen verkompliziert und damit fehleranfälliger wird.

8. Abschließende Bemerkungen: Läuft eine Reaktion nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung ab, erfolgt der Ladungsausgleich nicht durch H^+ -Ionen, sondern durch OH^- -Ionen. Diese müssen auf diejenige Seite der Reaktionsgleichung geschrieben werden, dass man damit den Ladungsausgleich herbeiführen kann. Treten in der Gesamtgleichung neben den Elektronen auch andere Atome oder Ionen auf beiden Seiten auf, muss auch hier soweit gekürzt werden, dass diese Atome oder Ionen nur noch auf einer Seite stehen bleiben.

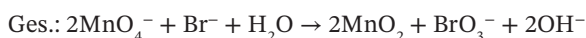
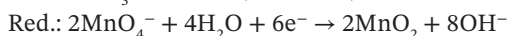
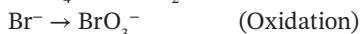
Treten auf einer Seite der Gesamtgleichung sowohl H^+ -, als auch OH^- -Ionen auf, müssen daraus H_2O -Moleküle gebildet werden. Sofern dann auch auf der anderen Seite H_2O -Moleküle auftreten, muss auch hier entsprechend gekürzt werden.

Das korrekte Aufstellen von Redoxgleichungen kann mit Hilfe der nachfolgenden zwei weiteren Beispiele eingeübt werden.

Oxidation von Iodid mit Arsenat(V) in saurem Milieu



Oxidation von Bromid mit MnO_4^- im alkalischen Milieu



Weitere Beispiele zum Üben sind: $\text{I}_2/\text{SO}_2 \rightarrow \text{HI}/\text{H}_2\text{SO}_4$ oder $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}/\text{Cl}_2$

Verständnisfragen zum Kap. 1.8 „Chemische Reaktionstypen“

1. Definieren Sie die Begriffe Säuren und Basen. Nennen Sie jeweils zwei Säuren und zwei Basen.
2. Wie reagiert Schwefelsäure $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ mit Calciumhydroxid $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
3. Definieren Sie den Begriff Hydratation.

4. Die Elemente Natrium (Na) und Chlor (Cl_2) reagieren miteinander in einem Redoxprozess und bilden das Salz Natriumchlorid (NaCl). Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
5. Welche der nachfolgenden vier Reaktionen ist eine Säure/Base-Reaktion, welche eine Fällungsreaktion, welche eine Redoxreaktion, welche eine Komplexbildungsreaktion?
 - $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$
 - $\text{CoCl}_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kap. 1.8 „Chemische Reaktionstypen“

1. Säuren sind Stoffe, die bei der Dissoziation in H^+ -Ionen zerfallen. Beispiele sind: Salzsäure (HCl) und Essigsäure (CH_3COOH).
Basen sind Stoffe, die bei der Dissoziation in OH^- -Ionen zerfallen. Beispiele sind: Natronlauge (NaOH) und Ammoniumhydroxid (NH_4OH).
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. Hydratation: Auflösevorgang einer festen Ionenverbindung in Wasser, indem das Dipolmolekül Wasser die Kationen und Anionen der Ionenverbindung entsprechend der Ladungsverhältnisse umhüllt und damit den Ionenkristall auflöst.
4. Redoxgleichung der Reaktion von Na und Cl_2 : $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$
5. Die Reaktion $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist eine Redoxreaktion
Die Reaktion $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ist eine Säure/Base-Reaktion.
Die Reaktion $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$ ist eine Fällungsreaktion.
Die Reaktion $\text{CoCl}_3 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ist eine Komplexbildungsreaktion.

Klausuraufgaben zum Kap. 1 „Allgemeine Chemie“

1. Ergänzen Sie die Summenformeln bzw. die Namen der nachfolgenden Verbindungen.
 Perchlorsäure: _____; Ammoniumsulfat: _____;
 Eisen(III)-sulfat: _____; Natriumcarbonat: _____;
 Magnesiumchlorid: _____; Kaliumhydroxid: _____;
 SO_3 : _____; SiO_2 : _____;
 NaH_2PO_4 : _____;
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: _____;
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$: _____;
 Tetraminkupfer(II)-sulfat: _____;

2. Wie viele Protonen, Elektronen und Neutronen sind in folgenden elektrisch neutralen bzw. geladenen Isotopen enthalten?

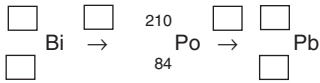
Isotop	Anzahl Protonen	Anzahl Elektronen	Anzahl Neutronen
$^{56}_{26}\text{Fe}$	–	–	–
$^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	–	–	–
$^{16}_8\text{O}^{2-}$	–	–	–

3. Welches Symbol hat das Element, welches aus 44 Protonen und 57 Neutronen zusammengesetzt ist und wie groß ist die Massenzahl dieses Elementes?
Elementsymbol: _____; Massenzahl: _____
4. a) Mit wie vielen Elektronen sind die folgenden Orbitale **voll** besetzt?
d-Orbital: _____; s-Orbital: _____; p-Orbital: _____; f-Orbital: _____;
b) Welches Element ist hier dargestellt? $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$: _____
5. Rechnen Sie die nachfolgenden Zahlenwerte um:
25,4 nm ist _____ mm; 65,9 g ist _____ kg; 38 mg/kg ist _____ %.
6. Welchen pH-Wert besitzt eine $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L KOH-Lösung (starke Base)?
7. Welchen pH-Wert besitzt eine 20 mmol/L HCOOH (Ameisensäure)? HCOOH ist eine schwache Säure mit einem $K_s = 2,0 \cdot 10^{-4}$.
8. Wie viel Mol sind jeweils 10 g der nachfolgenden Verbindungen?
 MgNH_4PO_4 : _____ mol
 Ba(OH)_2 : _____ mol
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: _____ mol
 $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: _____ mol
9. Sterling-Silber besteht aus 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer. Wie viele Silber-Atome kommen auf ein Kupfer-Atom?
10. Eine $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösung oxidiert Cl^- in saurer Lösung zu Cl_2 und wird dabei zu Cr^{3+} umgewandelt. Formulieren Sie die Redoxgleichung.
a) Oxidation: _____
b) Reduktion: _____
Gesamtgleichung: _____
11. Welche der nachfolgenden Reaktionsgleichungen ist eine Disproportionierung, welche eine Komproportionierung, welche keines von beiden?
a) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ _____
b) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ _____
c) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ _____
12. Bei der sog. Spaltgasreaktion wird Methan und Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$
Wie kann im Hinblick auf Temperatur, Druck und Konzentration die Lage des Gleichgewichtes nach Le Chatelier beeinflusst werden. Begründen Sie Ihre Aussage.
Temperatur: _____

Druck:

Konzentration:

13. Die molare Löslichkeit von CrF_3 beträgt $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt von CrF_3 .
14. Ergänzen Sie die fehlenden Zahlen und Buchstaben bei den nachfolgenden radioaktiven Zerfallsreaktionen aus der Uran/Radium-Reihe.



15. Die Elektronenkonfigurationen von Schwefel lautet: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Welche Elektronenkonfiguration besitzt Schwefel in den folgenden 3 Verbindungen (bitte die Elektronegativität der einzelnen Elemente beachten)?

H_2S : _____;

H_2SO_4 : _____;

H_2SO_3 : _____;

16. PbO_2 oxidiert Mn^{2+} zu MnO_4^- und wird dabei in PbO umgewandelt. Formulieren Sie die Redoxgleichung.

a) Oxidation:

b) Reduktion:

Gesamtgleichung:

17. Ordnen Sie die folgenden Elemente nach abnehmendem Atomradius: Aluminium (Al), Calcium (Ca), Cäsium (Cs), Kohlenstoff ©, Fluor (F), Strontium (Sr).

____; ____; ____; ____; ____; ____

18. Wie reagiert HCl mit H_2O sowie AgNO_3 und wie reagiert H_2S mit O_2 ? Formulieren Sie alle drei Reaktionsgleichungen. Um welche Reaktionstypen handelt es sich jeweils?

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ _____; Reaktionstyp: _____

$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ _____; Reaktionstyp: _____

$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$ _____; Reaktionstyp: _____

19. Wie groß ist der pH-Wert einer 10 mmol/L Hypochlorigen Säure (HClO)? HClO ist eine schwache Säure mit dem K_s -Wert von $3,1 \cdot 10^{-8}$.

20. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem pK_s -Wert von Essigsäure (4,76) und dem pK_B -Wert von Acetat (9,24)? Bitte Begründung angeben.

Musterlösungen zu den Klausuraufgaben zum Kap. 1 „Allgemeine Chemie“

1. Ergänzen Sie die Summenformeln bzw. die Namen der nachfolgenden Verbindungen.

Perchlorsäure: HClO_4 ; Ammoniumsulfat: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

Eisen(III)-sulfat: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; Natriumcarbonat: Na_2CO_3 ;

Magnesiumchlorid: MgCl_2 ; Kaliumhydroxid: KOH ;
 SO_3 : Schwefeltrioxid; SiO_2 : Siliciumdioxid;
 NaH_2PO_4 : Natriumdihydrogenphosphat;
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: Bariumnitrat;
 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$: Natriumtetrahydroxoaluminat;
 Tetraminkupfer(II)-sulfat: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;

2. Wie viele Protonen, Elektronen und Neutronen sind in folgenden elektrisch neutralen bzw. geladenen Isotopen enthalten?

Isotop	Anzahl Protonen	Anzahl Elektronen	Anzahl Neutronen
$^{56}_{26}\text{Fe}$	26	26	30
$^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	13	10	14
$^{16}_8\text{O}^{2-}$	8	10	8

3. Welches Symbol hat das Element, welches aus 44 Protonen und 57 Neutronen zusammengesetzt ist und wie groß ist die Massenzahl dieses Elementes?
 Elementsymbol: Ru ; Massenzahl: 101
4. a) Mit wie vielen Elektronen sind die folgenden Orbitale **voll** besetzt?
 d -Orbital: 10; s -Orbital: 2; p -Orbital: 6; f -Orbital: 14;
 b) Welches Element ist hier dargestellt? $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$: Vanadium
5. Rechnen Sie die nachfolgenden Zahlenwerte um:
 25,4 nm ist 25 400 μm ; 65,9 g ist 0,0659 kg; 38 mg/kg ist 0,38 %
6. Welchen pH-Wert besitzt eine $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L KOH-Lösung (starke Base)?
 $\text{pOH} = -\log 2 \cdot 10^{-5} = 4,7$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,7 = 9,3$
7. Welchen pH-Wert besitzt eine 20 mmol/L HCOOH (Ameisensäure)? HCOOH ist eine schwache Säure mit einem $K_s = 2,0 \cdot 10^{-4}$.
 $c = 20 \text{ mmol/L} = 0,02 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_s - \log c) = 2,70$
8. Wie viel Mol sind jeweils 10 g der nachfolgenden Verbindungen?
 MgNH_4PO_4 : 0,073 mol
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 0,058 mol
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0,068 mol
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: 0,037 mol
9. Sterling-Silber besteht aus 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer. Wie viele Silber-Atome kommen auf ein Kupfer-Atom?
 100 g enthalten 92,5 g Ag und 7,5 g Cu;
 $92,5/107,9 = 0,857 \text{ mol Ag}$ und $7,5/63,54 = 0,118 \text{ mol Cu}$; $0,857/0,118 = 7,26$
 Auf 1 Cu-Atom kommen ca. 7 Ag-Atome
10. Eine $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösung oxidiert Cl^- in saurer Lösung zu Cl_2 und wird dabei zu Cr^{3+} umgewandelt. Formulieren Sie die Redoxgleichung.
 a) Oxidation: $6\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 6e^-$
 b) Reduktion: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 Gesamtgleichung: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
 besser $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$

11. Die Reaktionsgleichung a) $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ ist eine Komproportionierung.

Die Reaktionsgleichung b) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ ist weder eine Disproportionierung, noch eine Komproportionierung.

Die Reaktionsgleichung c) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ist eine Disproportionierung.

12. Bei der sog. Spaltgasreaktion wird Methan und Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



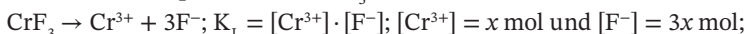
Wie kann im Hinblick auf Temperatur, Druck und Konzentration die Lage des Gleichgewichtes nach Le Chatelier beeinflusst werden. Begründen Sie Ihre Aussage.

Temperatur: Ausbeuteerhöhung durch Temperaturerhöhung, da die Reaktion endotherm ist.

Druck: Ausbeuteerhöhung durch Druckerniedrigung, da das Produktvolumen größer als das Eduktvolumen ist.

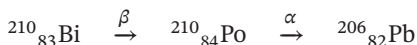
Konzentration: Ausbeuteerhöhung durch Entziehen von z.B. CO aus dem Gleichgewicht (z.B. durch Adsorption als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder Ausfrieren).

13. Die molare Löslichkeit von CrF_3 beträgt $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt von CrF_3 .

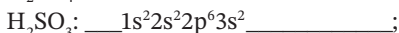
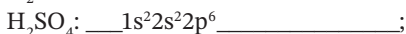
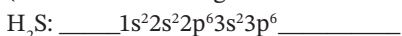


$$K_L = x \cdot (3x)^3 = 27x^4 \text{ mit } x = 1,28 \cdot 10^{-3}; K_L = 27(1,28 \cdot 10^{-3})^4 = 7,25 \cdot 10^{-11}.$$

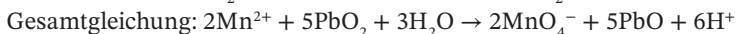
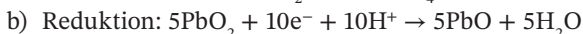
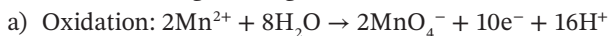
14. Ergänzen Sie die fehlenden Zahlen und Buchstaben bei den nachfolgenden radioaktiven Zerfallsreaktionen aus der Uran/Radium-Reihe.



15. Die Elektronenkonfigurationen von Schwefel lautet: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Welche Elektronenkonfiguration besitzt Schwefel in den folgenden 3 Verbindungen (bitte die Elektronegativität der einzelnen Elemente beachten)?



16. PbO_2 oxidiert Mn^{2+} zu MnO_4^- und wird dabei in PbO umgewandelt. Formulieren Sie die Redoxgleichung.



17. Ordnen Sie die folgenden Elemente nach abnehmendem Atomradius: Aluminium (Al), Calcium (Ca), Cäsium (Cs), Kohlenstoff (C), Fluor (F), Strontium (Sr).

Cs; Sr; Ca; Al; C; F

18. Wie reagiert HCl mit H_2O sowie AgNO_3 und wie reagiert H_2S mit O_2 ? Formulieren Sie alle drei Reaktionsgleichungen. Um welche Reaktionstypen handelt es sich jeweils?

$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ _____; Reaktionstyp: Säure/Base-Reaktion

$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ _____; Reaktionstyp: Fällungsreaktion

$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ _____; Reaktionstyp: Redoxreaktion

19. Wie groß ist der pH-Wert einer **10 mmol/L** Hypochlorigen Säure (HClO)? HClO ist eine schwache Säure mit dem K_s -Wert von $3,1 \cdot 10^{-8}$.

$c = 10 \text{ mmol/L} = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{p}K_s = 7,51$

$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_s - \log c) = 4,75$

20. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem $\text{p}K_s$ -Wert von Essigsäure (4,76) und dem $\text{p}K_b$ -Wert von Acetat (9,24)? Bitte Begründung angeben.

$\text{p}K_s + \text{p}K_b = 4,76 + 9,24 = 14$, da Essigsäure und Acetat ein korrespondierendes Säure/Base-Paar bildet.