

# Allgemeine Chemie für PharmazeutInnen

Vorlesung

Einführung:

Chemie ist die Lehre von Stoffen und Stoffveränderungen.

Physik ist die Lehre von Zuständen und Zustandsänderungen.

Beispiel: Erhitzt man einen Platindraht über einer Gasflamme, so beginnt er zu glühen und strahlt ein gelbliches Licht aus, ein physikalisches Phänomen. Das Platin bleibt unverändert.

Erhitzt man einen Magnesiumdraht, so verbrennt er mit leuchtend weißer Flamme, es bleibt ein weißes Pulver zurück, Magnesiumoxid, das Magnesium hat sich umgewandelt, ein chemisches Phänomen.

Chemische Reaktionen, also substantielle Umwandlungen von Stoffen, werden oft durch Zustandsveränderung ausgelöst, weshalb physikalischen Veränderungen in der Chemie eine große Bedeutung zukommt.

Beispielsweise führt die Veränderung der Zustandsgröße Temperatur im Falle des Magnesiums zu dessen Oxidation.

Die Chemie beschäftigt sich ferner damit, warum chemische Reaktionen ablaufen (oder nicht) zb. warum das Magnesium oxidiert wird und das Platin nicht.

Ferner sind die Zusammensetzung und die Struktur von Substanzen, ebenso die inneren Kräfte, die sie zusammenhalten Gegenstand der Chemie.

Chemie ist die Lehre von Stoffen und Stoffveränderungen

Was ist ein Stoff ? Das Material woraus etwas besteht.

Man unterscheidet dabei einheitliche also homogene Stoffe wie zb. eine klare Lösung und uneinheitliche also heterogene Stoffe wie zb. Granit der schon rein optisch verschiedene Anteile enthält. (Feldspat, Quarz und Glimmer, die drei vergess ich nimmer)

Um die Bestandteile eines heterogenen Systems weiter untersuchen zu können, muss es aufgetrennt werden.

## Zerlegung heterogener Systeme:

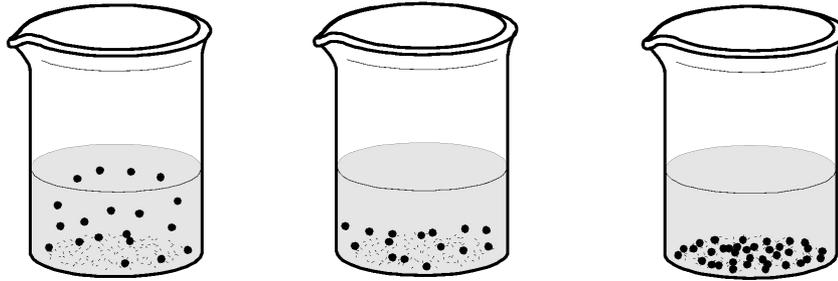
Die Zerlegung heterogener System kommt durch Ausnutzung der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen (=abgegrenzte homogene Systeme) zustande.

Beispielsweise durch unterschiedliche Dichten, unterschiedliche Teilchengröße, unterschiedliche Schmelzpunkte.

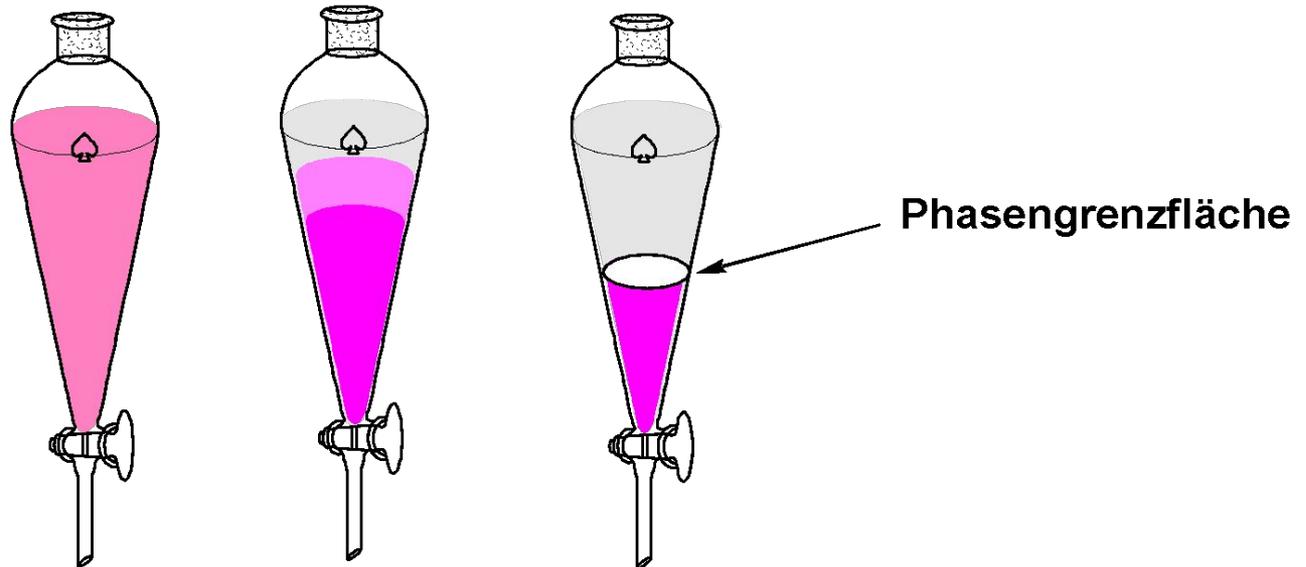
Trennung aufgrund von Dichteunterschieden:

Ein Gemenge aus Sand und Asche kann durch Einbringen in Wasser getrennt werden: der Sand sinkt ab, die Asche schwimmt auf.

Die Auftrennung durch Dichteunterschiede wird bei flüssig-festen Gemischen (Suspensionen) durch Sedimentieren erreicht:



Die Auftrennung durch Dichteunterschiede wird bei flüssig-flüssig Gemischen (Emulsionen) durch Absetzen in einem Scheidetrichter erreicht:



Manche Emulsionen sind stabil (stabile Emulsionen haben auch Bedeutung in der Arzneimittelherstellung, der Kosmetik und der Nahrungsmittelindustrie) und können nicht so ohne weiters durch den Dichteunterschied getrennt werden. Eine beschleunigte Trennung durch den Dichteunterschied kann aber durch Zentrifugieren erreicht werden (hier wird ein Gefäß mit der Emulsion sehr schnell geschleudert und durch die Zentrifugalkraft der Trennungsvorgang beschleunigt). Das geht auch bei Suspensionen.

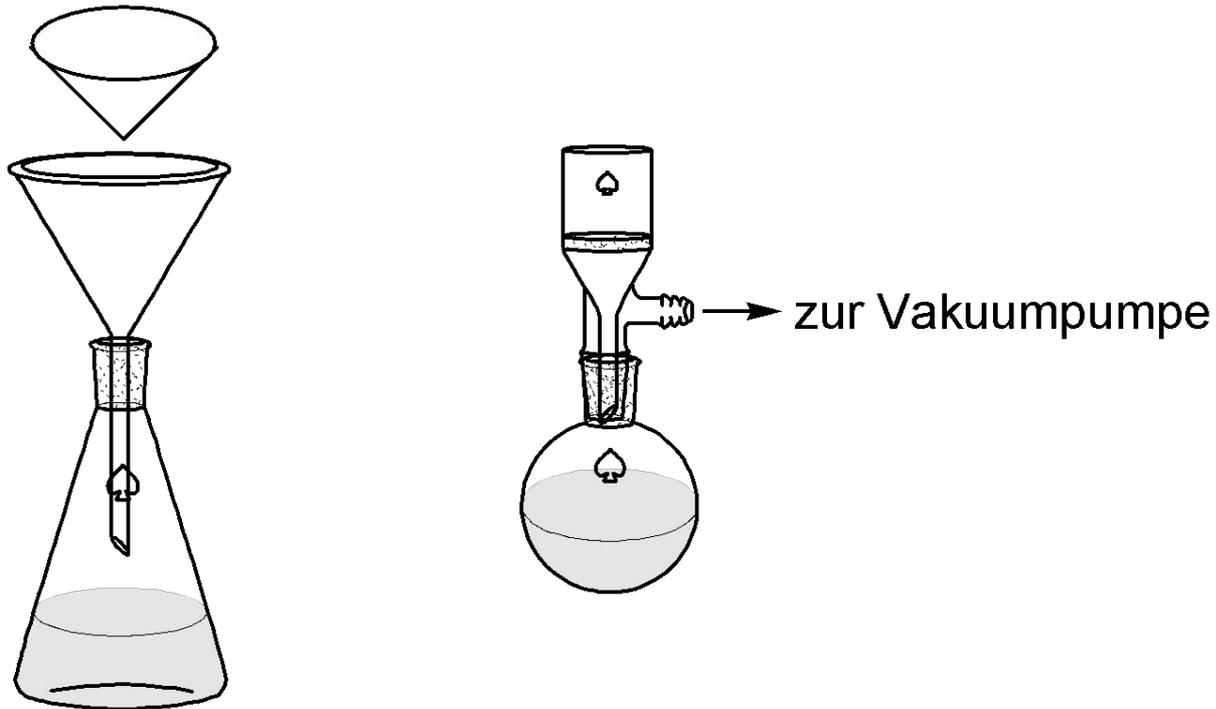
Ist der Dichteunterschied der flüssigen Phasen in einer Emulsion zu gering, kann man den Dichteunterschied vergrößern indem man die Dichte einer Phase verändert. Beispielsweise kann die Dichte der wässrigen Phase durch sättigen mit Kochsalz vergrößert werden, der Dichtunterschied zur zweiten Phase steigt und die Emulsion bricht.

Unterscheiden sich die Phasen eines festen heterogenen Gemisches durch den Schmelzpunkt, so kann das Gemisch erhitzt werden und die sich zuerst verflüssigende Phase abgegossen werden.

Beim Schmelzen von verunreinigten Metallen schwimmen feste Bestandteile am geschmolzenen Metall auf, die als Schlacke bezeichneten Verunreinigungen können abgeschöpft werden.

Manche Festsubstanzen sublimieren, das heißt, sie gehen ohne den flüssigen Aggregatzustand zu durchlaufen, direkt in die Gasphase über. Beispiel: Jod, Menthol, Ammoniumchlorid. Diese Substanzen können dann durch einfaches Erhitzen des festen Gemenges abgetrennt werden. Auch Eis kann bei vermindertem Druck absublimiert werden. Dies hat Bedeutung in der Lebensmittelindustrie zum schonenden Trocknen von Nahrungsmitteln, aber auch Pflanzenmaterial für pharmazeutische Zubereitungen. (Kofrosta-Kaffe, Solubitat-Tea)

Unterscheiden sich die Phasen in ihrer Teilchengröße, so können feste heterogene Systeme durch Sieben oder Sortieren getrennt werden, fest-flüssige Systeme durch Abfiltrieren:



Fest-gasförmige Systeme (zb. Rauch, Aerosol) können durch Durchleiten durch ein Wattefilter getrennt werden oder mit Hilfe elektrostatischer Phänomene, flüssig-gasförmige Systeme (Aerosol, Nebel, Schaum) können durch Absetzen (Sedimentieren) getrennt werden.

Heterogene Systeme zweier Gase existieren nicht, da sich Gase immer miteinander mischen, eine Trennung aufgrund der Dichteunterschiede käme noch in Frage, da manche Gase eine deutlich höhere Dichte als Luft besitzen und sich daher eher am Boden ansammeln. Eine Phasengrenzfläche ist jedoch nicht sichtbar, da keine vollständige Trennung erfolgt.

Trennung homogener Systeme:

Bei dem homogenen kann es sich schon um einen an sich reinen Stoff handeln, das heißt, eine chemische Verbindung, die mit physikalischen Methoden nicht weiter aufgetrennt werden kann, oder es handelt sich um eine homogene Mischung reiner Stoffe, sogenannte Lösungen, die mit Hilfe von physikalischen Methoden getrennt werden können.

Lösungen können alle möglichen Aggregatzustände haben, es gibt feste Lösungen (zb. Metalllegierungen), flüssige Lösungen (zb. Zuckerlösung) und gasförmige Lösungen (zb. Luft) Die Trennung solcher homogener Systeme gelingt dadurch, dass man sie durch physikalische oder chemische Methoden in heterogene Systeme überführt, die dann wie üblich getrennt werden können.

Trennung homogener Systeme:

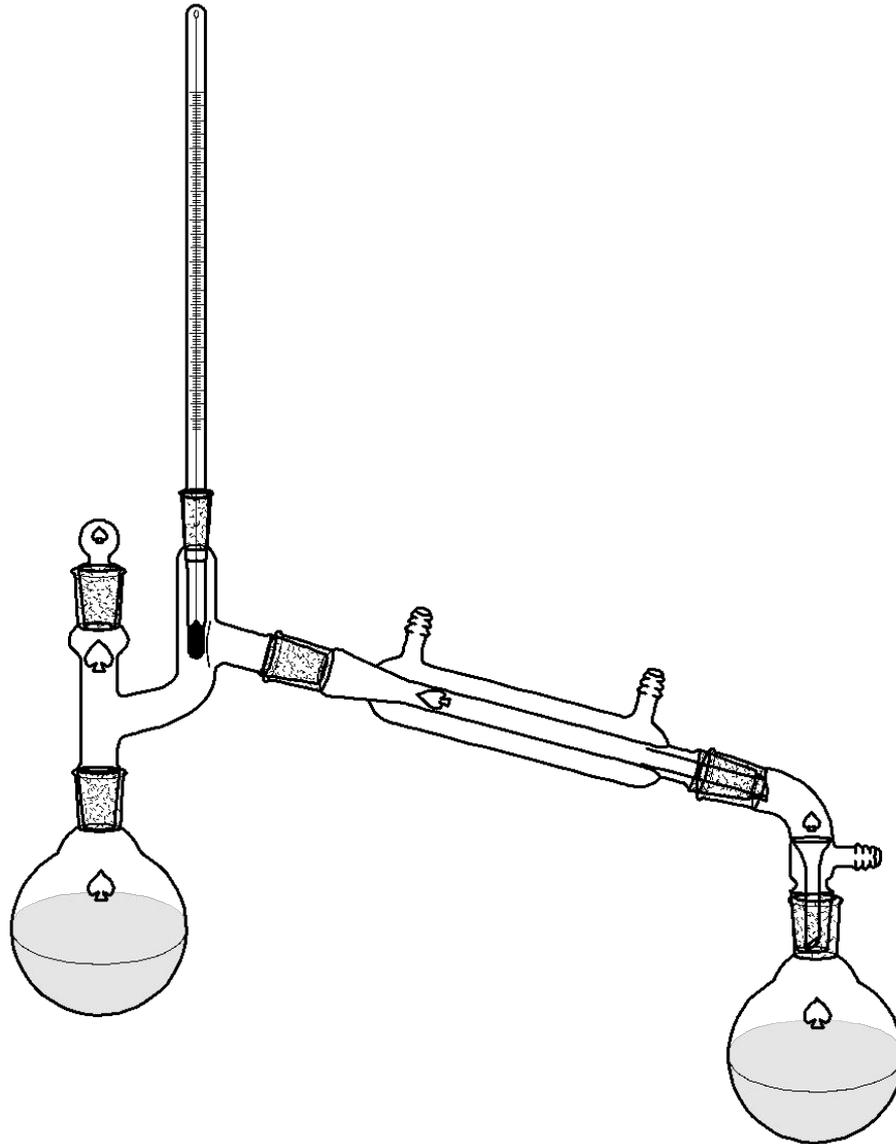
Physikalische Methoden:

Hier wird zb. eine flüssige Phase durch Temperaturänderung, Zusatz anderer nicht mischbarer Lösungsmittel, Adsorption an Adsorptionsmittel zur Bildung einer zweiten Phase gezwungen und damit zur Trennung der Bestandteile des homogenen Systems.

Trennung durch Temperaturänderung:

Liegt zb. ein Gemisch zweier flüssiger Substanzen mit unterschiedlichem Siedepunkt vor, so kann dieses Gemisch durch wiederholtes verdampfen und kondensieren schließlich getrennt werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Destillation. Der Bestandteil mit dem niedrigerem Siedepunkt liegt im Dampf angereichert vor, wird dieser Dampf wieder kondensiert und erneut verdampft so reichert sich der niedrig siedende Bestandteil weiter an, bis es schließlich zur Trennung kommt.

Diesen Vorgang bezeichnet man als Destillation.



Auf diese Weise kann auch ein fester Bestandteil, der nicht verdampft, von einem flüssigen verdampfbar getrennt werden. Verdampft man nur einen Teil des flüssigen Bestandteils, so wird die Lösung übersättigt und der feste Bestandteil scheidet sich ab, was als Kristallisation bezeichnet wird. Der feste Bestandteil kann dann vom flüssigen durch Abfiltrieren getrennt werden. Führt man die Übersättigung durch starke Abkühlung der Lösung herbei, so spricht man von Ausfrieren.

Ein homogenes System zweier fester Stoffe kann durch Absublimieren des einen Bestandteils getrennt werden, besitzen beide unterschiedliche Schmelzpunkte so kann wiederholt verflüssigt und erstarrt werden, der Bestandteil mit dem höheren Schmelzpunkt kristallisiert zu erst aus (fraktionierte Kristallisation).

Homogene Mischungen von Gasen können verflüssigt und anschließend destilliert werden (zb. Destillation verflüssigter Luft: auf diese Weise werden Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Edelgase gewonnen)

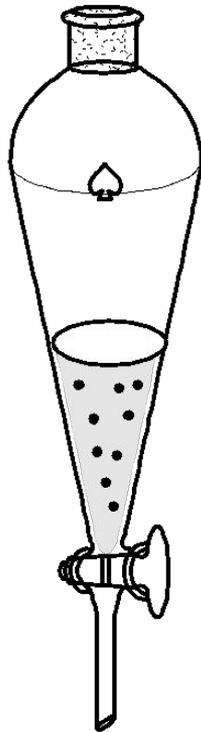
Homogene Mischungen von Gasen und Flüssigkeiten, dh eine Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit können durch Temperaturveränderung getrennt werden. Die Flüssigkeit kann erwärmt werden, die Löslichkeit des darin enthaltenen Gases nimmt dadurch ab und es wird aus der Flüssigkeit gedrängt (zb. Erwärmen von Mineralwasser)

Feststoffe, die in Gasen gelöst sind, sind selbst eigentlich Gase, durch Abkühlen können sie wieder in den festen Zustand übergeführt werden (Sublimation), das gleiche gilt für Flüssigkeiten, hier spricht man von Kondensation.

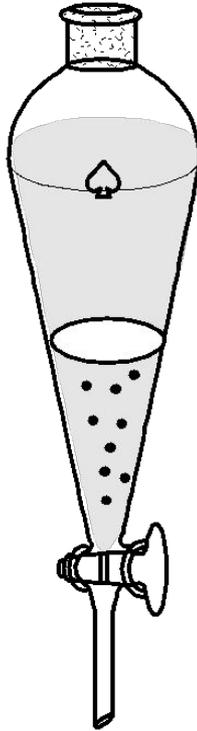
Trennung durch Zugabe eines Lösungsmittels.

Beispiel: eine wässrige Lösung einer Substanz, die auch in einem lipophilen (fettliebenden) Lösungsmittel löslich ist: Die wässrige Lösung wird mit einem Lösungsmittel, das mit Wasser nicht mischbar ist, geschüttelt, ein Teil des gelösten Stoffes löst sich in die zweite Phase (in das Lösungsmittel) die Phasen trennen sich, man hat nun 2 flüssige Phasen in denen der gelöste Stoff verteilt ist. Die werden mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit frischem Lösungsmittel geschüttelt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis der gelöste Stoff aus der Wasserphase vollständig herausextrahiert ist. Man bezeichnet diesen Vorgang als Ausschütteln.

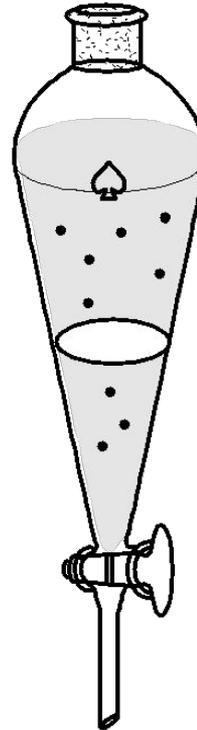
# Trennung durch Zugabe eines Lösungsmittels.



wässrige Lösung



wässrige Lösung  
und Lsgm vor dem  
Schütteln



wässrige Lösung  
und Lsgm nach dem  
Schütteln

Trennung durch Zugabe eines Lösungsmittels.

Dieses Verfahren ist auch auf andere Aggregatzustände anwendbar: So kann man beispielsweise Kristalle, die durch einen zweiten Feststoff verunreinigt sind, durch wiederholtes Auflösen und Auskristallisieren reinigen. Dieser Vorgang wird Umkristallisieren bezeichnet.

Für gasförmige Mischungen ist dieser Vorgang auch anwendbar, da sich die unterschiedlichen Gase unterschiedlich gut in einem zugegebenen Lösungsmittel lösen. Das findet Anwendung bei der Gasanalyse.

Trennung durch Adsorption:

Es wird eine Substanz zum homogenen System zugegeben, die eine besondere Affinität zu einem der Bestandteile hat und diesen bindet, sodass der andere Bestandteil übrig bleibt.

Trennung durch Adsorption:

Beispiel: Cola ist eine Lösung unterschiedlicher Substanzen, Zuckert, Farbstoffe ect., jedenfalls ein homogenes System. Gibt man Aktivkohle (feinst verteilter Kohlenstoff mit sehr großer Oberfläche) hinzu, rührt durch und filtriert ab, so erhält man eine farblose nur mehr süß schmeckende Lösung. Alle anderen Bestandteile, außer dem Zucker und dem Wasser wurden von der Aktivkohle adsorbiert.

Die gleiche Methode funktioniert auch bei Gasen, dies findet Anwendung in der Gaschromatographie.

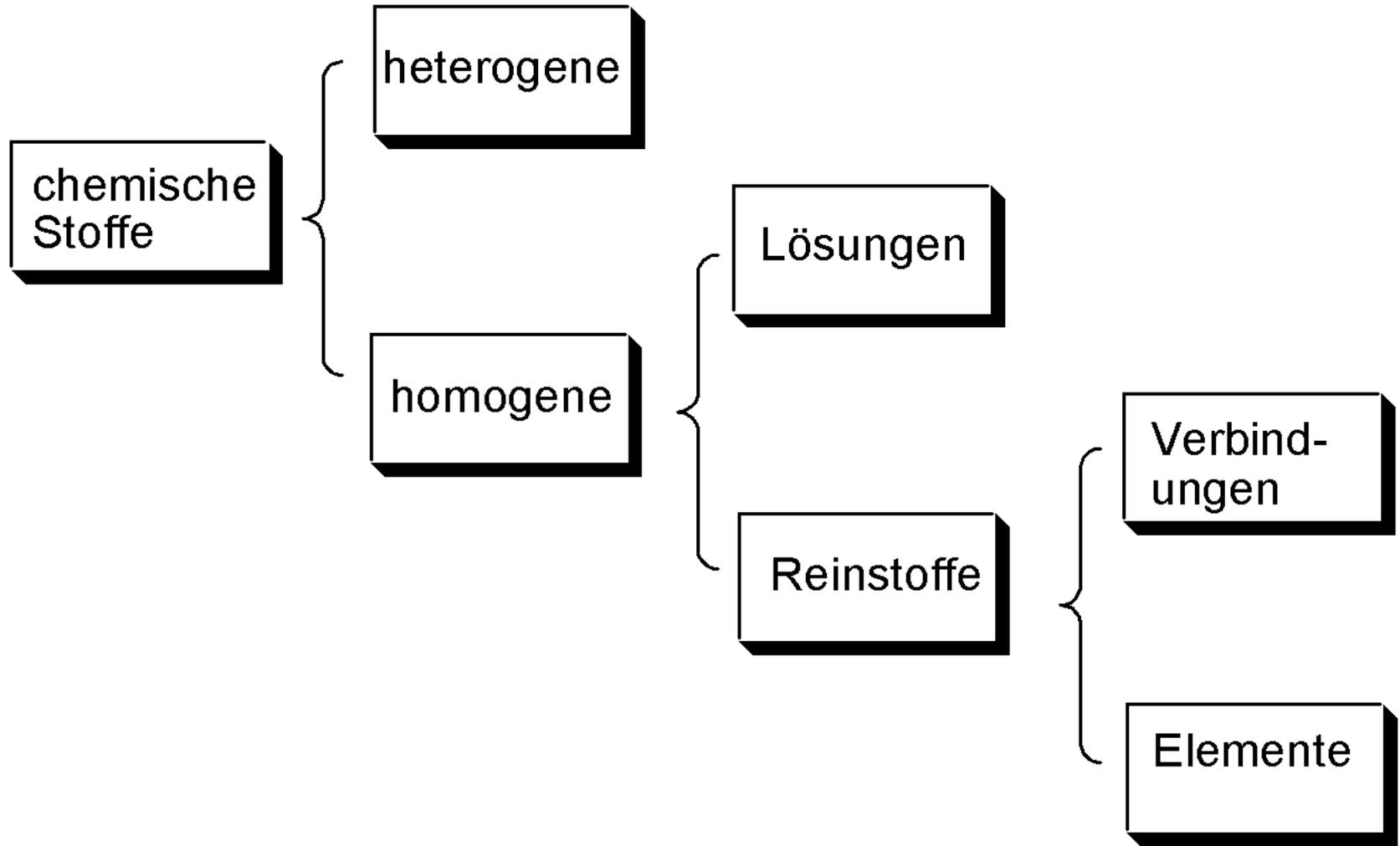
Bei den zugegebenen Substanzen können unterschiedlichste Wechselwirkungen mit einem oder mehreren Bestandteilen des homogenen Systeme ausgenutzt werden. Diese Methoden finden vor allem Anwendung in chromatographischen Trenntechniken, die zur Analyse oder zu Reinigung und Auftrennung von homogenen Mischungen verwendet werden.

Trennung durch chemische Umsetzung:

Hier wird ein homogenes Gemisch dadurch getrennt, dass einer der Bestandteile durch eine chemische Reaktion in einen anderen Aggregatzustand versetzt wird und damit das homogene in ein heterogenes Gemisch verwandelt wird, das dann einfach getrennt werden kann.

Beispiel: Wird in eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen (Stahl) Sauerstoff eingeblasen, so entsteht Kohlendioxid, das gasförmig ist und damit entweicht. Oder z einer homogenen Lösung mehrerer Bestandteile wird ein Reagenz zugesetzt, das mit einem Bestandteil eine schwerlösliche Verbindung bildet und ausfällt. Diese Methode wird in der Fällungsanalyse verwendet.

Nachdem das heterogene oder das homogene Gemisch aufgetrennt wurde, erhält man einen reinen Stoff. Ein wesentliches Kennzeichen eines reinen Stoffes besteht darin, dass er bei gegebenem Druck einen konstanten Siedepunkt, bzw. einen konstanten Schmelzpunkt besitzt. Bei Lösungen steigt der Siedepunkt an, da die leichter flüchtigen Bestandteile mehr und mehr entweichen, bei Feststoffen erhält man bei Mischungen ein Schmelzintervall. Der Reinstoff kann unterschiedlicher Natur sein, entweder handelt es sich dabei um eine chemische Verbindung, die weiter in ihre einzelnen Bestandteile gespalten werden kann, was durch physikalische oder chemische Verfahren gelingt, oder es handelt sich um ein reines Element, das durch konventionelle physikalische und chemische verfahren nicht mehr weiter aufgespalten werden kann.



Nach der altgriechischen Vorstellung von der Materie kommt man nach wiederholter Zerteilung zu einem kleinsten unteilbaren Teilchen dem Atom. Diese Überlegung war rein abstrakter Natur.

Erst Dalton formulierte 1803-1808 eine Atomtheorie, die sich von beobachteten Gesetzmäßigkeiten ableitete:

Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen, alle Atome eines Elements sind gleich und die Atome verschiedener Elemente sind verschieden.

Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt, dabei werden Atome weder zerstört noch gebildet, kein Atom eines Elements wird in das eines anderen Elements verwandelt.

Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen. Eine gegebene Verbindung enthält immer die gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.

Über den Aufbau chemischer Verbindungen:

Chemische Verbindungen sind aus Elementen aufgebaut, dabei gelten folgende Gesetze:

Gesetz der Erhaltung der Masse:

Während einer chemischen Reaktion lässt sich keine Veränderung der Gesamtmasse beobachten. Die Summe der Massen aller miteinander reagierenden Substanzen ist gleich der Masse der Produkte.

Gesetz der konstanten Proportionen:

In einer chemischen Verbindung sind stets die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis enthalten.

Gesetz der multiplen Proportionen:

Wenn zwei Elemente A und B mehr als eine Verbindung miteinander eingehen, dann stehen die Massen von A, die sich mit einer bestimmten Masse von B verbinden, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.

Über den Aufbau der Elemente:

Elemente sind aus Atomen aufgebaut.

Experimente von Rutherford, bei denen er dünne Metallfolien mit Teilchenstrahlen (alpha-Strahlen, bei denen die alpha-teilchen aus 2 Protonen und 2 Neutronen bestehen, also Heliumkerne) bestrahlte legen nahe dass:

Im Mittelpunkt eines Atoms ein Atomkern sitzt der praktisch fast die gesamte Masse des Atoms repräsentiert.

Dieser Atomkern von einer Elektronenwolke umgeben ist, die für das Volumen des Atoms verantwortlich ist.

Der Kern ist positiv geladen und besteht aus Protonen und Neutronen, die negative Ladung zum Erhalt eines neutralen Atome befindet sich in der Elektronenhülle.

# Über den Aufbau der Atome:

## Das Proton:

Aus Atomen und Molekülen können Elektronen entfernt werden, es bleiben positive Ladungen zurück, die genau der Anzahl der entfernten Elektronen entsprechen. Das kleinste positive Ion wird Proton genannt, es ist Kernbestandteil aller Atome.

Ladung eines Protons:  $q = + e = + 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$

Masse eines Protons:

$$m = 1.6726 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

## Das Neutron:

Ist ebenfalls im Atomkern lokalisiert und besitzt eine ähnliche Masse wie das Proton aber keine Ladung.

$$m = 1.6749 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

## Über den Aufbau der Atome:

### Das Elektron:

Bei Versuchen elektrischen Strom durch ein Vakuum zu leiten wurden 1859 die Kathodenstrahlen entdeckt.

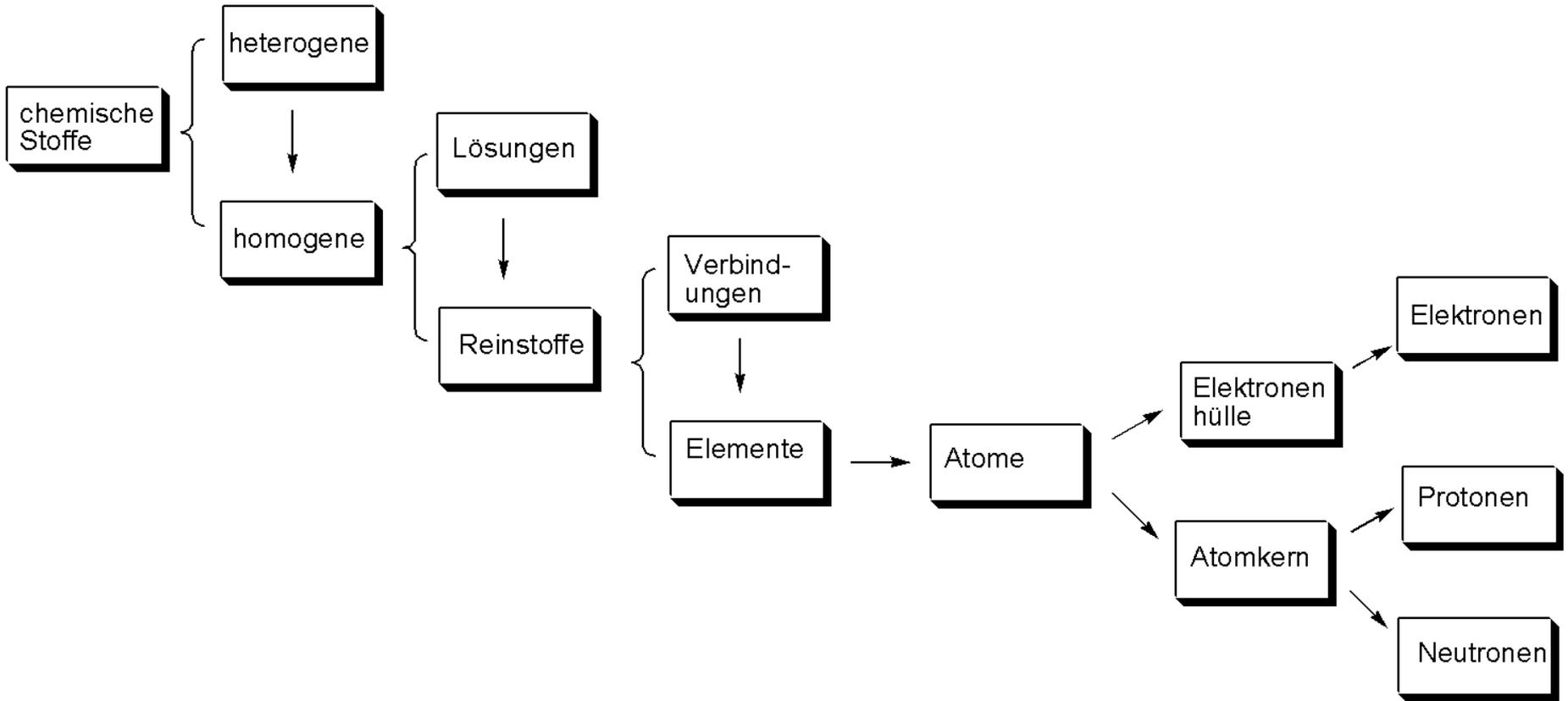
Dieser Ladungstransport wurde als schnell bewegte negativ geladene Teilchenströme gedeutet und als Elektronen bezeichnet. Die Elektronen befinden sich in der Elektronenhülle von Atomen und verfügen über eine viel geringere Masse als Protonen oder Neutronen. Sie sind mit einer Elementarladung negativ geladen.

### Ladung eines Elektrons:

$$q = -e = -1.6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

### Masse eines Elektrons:

$$m = 9.109 \cdot 10^{-28} \text{g}$$



Jede Materie kann demnach in die Elementarteilchen Elektronen, Protonen und Neutronen zerlegt werden.

Wodurch unterscheiden sich dann die Elemente voneinander ?

Nur durch die Anzahl der Elementarteilchen, die zum Aufbau des Atomes des betreffenden Elements verwendet werden und zwar im besonderen durch die Anzahl der Protonen im Kern.

Das heißt: Atome unterschiedlicher Elemente besitzen eine unterschiedliche Anzahl von Protonen in ihrem Atomkern

Daher ist es unerlässlich die einzelnen Elemente korrekt zu bezeichnen:

## Atomsymbole

Ein Atom wird zunächst mit zwei Zahlen identifiziert: Der Ordnungszahl und der Massenzahl.

Ordnungszahl  $Z$  : Ist die Zahl der positiven Elementarladungen im Atomkern = der Zahl der Protonen im Kern. In einem neutralen Atom ist das gleichzeitig auch die Anzahl der Elektronen in der Hülle.

Massenzahl  $A$  : Gibt die Gesamtzahl der Nucleonen, das heißt der Elementarteilchen im Atomkern (=Protonen + Neutronen) an.

Massenzahl  $\rightarrow$   
Ordnungszahl  $\rightarrow$   
**Elementsymbol**



## Atomsymbole

Neben der Ordnungszahl und der Massenzahl wird rechts oben noch die Ionenladung (Ladungszahl) angegeben und rechts unten noch ein Index, der die Anzahl der Atome angibt. Steht dort nichts ist die Anzahl eins.



Beispiel:



Isotope:

Isotope sind Atome gleicher Ordnungszahl aber unterschiedlicher Massenzahl. Da sie die gleiche Ordnungszahl besitzen spricht man auch von den Isotopen eines Elements. Der Unterschied in den Massenzahlen ergibt sich durch eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen im Atomkern.

Beispiel:



17 Protonen,  
18 Neutronen,  
17 Elektronen

17 Protonen  
20 Neutronen,  
17 Elektronen

Isotope:

Isotope werden nicht von allen Elementen ausgebildet, es gibt Elemente, die nur in Form eines einzigen Isotops vorkommen, solche Elemente werden als „isotopenrein“ bezeichnet.

Isotope lassen sich durch chemische Reaktionen nicht voneinander trennen, da es sich ja um ein und dasselbe Element handelt, das sich chemisch ident verhält.

Eine Trennung ist aber mit Hilfe eines Massenspektrometers möglich:

Atommasse:

Wegen ihrer geringen Masse können Atome nicht gewogen werden.

Deshalb Angabe relative Atommassen :

Früher wurde Wasserstoff mit 1 angegeben, später Sauerstoff mit 16, heute bezieht man sich auf ein Zwölftel des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ .

Atommasseneinheit:  $1\text{u} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,660540 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Ionenladung:

Die Ionenladung eines Ions (geladenen Atoms) errechnet sich aus der Differenz der Protonen und Elektronenanzahl:

Ionenladung = Gesamtzahl der Protonen - Gesamtzahl der Elektronen

Sie wird rechts oben des Elementsymbols als Ladungszahl angegeben.

Die Elektronenstruktur der Atome:

Atommodell: Positiv geladener Kern, umgebende Elektronen.

Die Anzahl, Verteilung und Energie der umgebenden Elektronen determinieren die chemischen Eigenschaften des Atoms.

Durch Untersuchungen von elektromagnetischer Strahlung wurde einiges über die Elektronenstruktur der Atome herausgefunden.

Die elektromagnetische Strahlung:

Zur Elektromagnetischen Strahlung gehören Radiowellen, Infrarotstrahlung, Licht, Röntgenstrahlen und  $\gamma$ -Strahlung.

Die Strahlung allgemein wird beschrieben mit:

Der Wellenlänge  $\lambda$

Der Amplitude A

Der Ausbreitungsgeschwindigkeit (ist unabhängig von der Wellenlänge) =  
Lichtgeschwindigkeit  $c = 2.9979 \cdot 10^8$  m/s (im Vakuum)

Der Frequenz  $\nu =$  Zahl der Wellen, die pro Sekunde vorbeikommen Einheit Hertz  
 $= 1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$

Die elektromagnetische Strahlung:

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Spektrum der elektromagnetischen Strahlung:

Die elektromagnetische Strahlung:

Die Beschreibung der Elektromagnetischen Strahlung als Wellenbewegung erfasst viele Eigenschaften erfolgreich.

Es gibt aber andere Eigenschaften, die man nur beschreiben kann, wenn man die Strahlung als Teilchenstrom beschreibt.

Quantentheorie:

Die Energie elektromagnetischer Strahlung kann nur in definierten Portionen, sog. Quanten, absorbiert oder abgestrahlt werden.

Planck-Beziehung:

$$E = h \cdot \nu \quad h \text{ ist die Planck-Konstante} = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Zu einer Strahlung mit hoher Frequenz  $\nu$  und kleiner Wellenlänge gehören energiereiche Quanten. Ein einzelnes Quant kann man sich als Teilchen vorstellen, das sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt.

(Photon)

## Atomspektren:

Wird weißes Licht durch ein Prisma geleitet, so erhält man ein kontinuierliches Farbspektrum, das aus allen Farben besteht, da in weißem Licht alle Farben enthalten sind.

Wird ein bestimmtes Element durch Erhitzen oder Stromeinwirkung zum Leuchten gebracht und das entstandene Licht durch ein Prisma geleitet, so erhält man kein kontinuierliches Spektrum, sondern einzelne scharf abgegrenzte Linien, ein sogenanntes Linienspektrum, aus einzelnen Spektrallinien.

Das hängt letztlich mit der Anregung bestimmter Elektronen in der Hülle des Atoms zusammen, die auf eine höhere Bahn gebracht werden und von dieser Bahn dann wieder zurückfallen und dabei Licht einer ganz bestimmten Wellenlänge emittieren.

## Das Bohr'sche Atommodell:

Ein Elektron kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Die Kreisbahnen werden auch Energieniveaus, Energiezustände, Energieterme oder Schalen genannt. Die Bahnen sind konzentrisch und werden mit einem Buchstaben (K, L, M, N..) oder einer Zahl ( $n=1,2,3$ ) bezeichnet.

Für jede Bahn hat das Elektron eine bestimmte Energie, die ganz innen liegende K Schale hat das niedrigsten Energieniveau, führt man Energie zu, so kann das Elektron auf eine weiter außen liegende Schale gebracht werden (angeregter Zustand), beim Herunterfallen in den Grundzustand wird ein definierter Energiebetrag in Form eines Lichtquants emittiert. Das ist der Beitrag zu den Spektrallinien im Linienspektrum.

## Das Periodensystem:

Es wurde zunächst festgestellt, dass Elemente mit ähnlich Massenzahlen auch ähnliche chemische Eigenschaften haben (Lothar Meyer, Dimitri Mendelejew)

Später find man heraus, dass die Ordnungszahl die chemischen Eigenschaften determiniert.

Die Elemente wurden nach steigender Ordnungszahl angeordnet.

Die senkrechten Spalten bezeichnet man als Gruppen

Die waagrechten Reihen bezeichnet man als Perioden.

So kommt das Periodensystem der Elemente zustande.

Vgl. Mortimer Auslegefaltblatt.



## Das Periodensystem:

Die ersten beiden senkrechten Spalten sind die beiden ersten Hauptgruppen. In ihnen werden die s-Orbitale befüllt in denen 2 Elektronen Platz haben.

Die Elemente der ersten Hauptgruppe werden Alkalimetalle genannt.

Li Na K Rb Cs Fr; Wasserstoff nimmt Sonderstellung ein.

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Franzium

Die Elemente der ersten Hauptgruppe werden Erdalkalimetalle genannt.

Be Mg Ca Sr Ba

Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium

Danach, bei der Abstufung kommen die Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle) gereiht, in ihnen werden die d Orbitale befüllt in denen 10 Elektronen Platz haben.

Es folgen die Hauptgruppen 3-8. In ihnen werden p-Orbitale befüllt, in denen 6 Elektronen Platz haben.

Hauptgruppe III: Erdmetalle; Hauptgruppe IV: Tetrele; Hauptgruppe V: Pentele;  
Hauptgruppe VI: Chalkogene, Hauptgruppe VII: Halogene,; Hauptgruppe VIII:  
Edelgase

Zur Erklärung der Orbitale: Wellenmechanik:

1900 -1905 wurde die Quantentheorie des Lichts von Max Planck und Albert Einstein entwickelt.

Beschreibung des Lichts als Teilchenströme.

Andere Eigenschaften des Lichts lassen sich besser mit der Vorstellung des Lichts als Welle erklären.

Welle-Teilchen-Dualismus des Lichts.

Beschreibung der Elektronen als Welle: von de Broglie:

$E = h \cdot c / \lambda$ , mit der Einstein-Beziehung  $E = mc^2$  ergibt sich:

$$mc^2 = h \cdot c / \lambda \quad \text{und damit:} \quad \lambda = h / mc$$

Nach de Broglie kann nicht nur einem mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  fliegenden Photon, sondern auch jedem anderen fliegendem Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden.

$$\lambda = h / mv$$

Das Produkt  $mv$  wird dabei als Impuls bezeichnet.

Die Heisenbergsche Unschärferelation:

Nach der Bohr'schen Theorie ist das Elektron ein bewegtes Teilchen. Um seine Bahn zu berechnen müsste man zu einem gegebenen Zeitpunkt seine Geschwindigkeit und gleichzeitig seinen Aufenthaltsort kennen. Das ist aber nach Heisenberg grundsätzlich nicht möglich:

Nach der Unschärferelation von Heisenberg ist es grundsätzlich unmöglich von einem Objekt den genauen Aufenthaltsort und den Impuls zu bestimmen.

Nach Heisenberg ist die Unschärfe bei der Bestimmung des Ortes ( $\Delta x$ ) mit der Unschärfe des Impulses ( $\Delta mv$ ) verknüpft:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq h/4\pi$$

Für gewöhnliche Objekte ist wegen der großen Masse  $m$  die Unschärfe einer Messung ohne Bedeutung, bei kleinen Teilchen aber doch so erheblich, dass Aussagen über Elektronenbahnen in Atomen hoffnungslos sind.

Das Elektron im Kasten:

Stellt man sich ein Elektron in einem eindimensionalen Kasten vor, so verhält es sich, als Welle betrachtet, wie eine schwingende Saite.

Es ist eine stehende, Welle oder stationäre Schwingung, die durch die Wellenfunktion  $\psi$  (psi) beschrieben wird.

$\psi = \sin \pi \cdot n \cdot x$ , wobei  $n = 1, 2, 3, \dots$  ist und  $x$  der Ort, der in Einheiten  $d$  ( $d$ =Länge des Kastens) gemessen wird.

Es sind zahlreiche stehende Wellen möglich, aber die Bedingung  $n \cdot \lambda / 2 = d$  muss erfüllt sein, wobei  $n$  ganzzahlig ist.

Für das Elektron sind, da die Wellenlänge geschwindigkeitsabhängig ist, nur bestimmte Geschwindigkeiten und damit bestimmte Energiebeträge möglich um als stehende Welle existieren zu können, je größer  $n$  ist desto höher ist das Energieniveau. Die Anzahl der Knotenpunkte der stehenden Welle beträgt  $n-1$ . Zur Charakterisierung einer stehenden Welle im eindimensionalen Raum genügt  $n$ . Will man eine dreidimensionale Welle, die das Elektron tatsächlich ist, charakterisieren, braucht man dementsprechend 3 Zahlen:  $n$ ,  $l$  und  $m$ .

## Quantenzahlen:

Charakterisieren die Aufenthaltsbereiche eines Elektrons in einem Atom.

Um ein Elektron vollständig zu charakterisieren braucht man 4 Quantenzahlen:

### Hauptquantenzahl $n$ :

Gibt das Orbital an, steht für die Größe des Orbitals:  $n = 1, 2$ , usw.

Nebenquantenzahl  $l$ : gibt die Unterschale an:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$  wird auch durch Buchstaben s, p, d, f, beschrieben (wobei damit  $l=0, 1, 2, 3$ ) beschrieben wird. Die Nebenquantenzahl gibt die Form des Orbitals an.

Magnetquantenzahl  $m$ : kann für eine gegebene Unterschale  $l$  die Werte  $-l, -(l-1), 0, +(l-1),$  und  $+l$  annehmen.

Zb: für  $l=0$  gibt es nur  $m=0$ , dh es gibt nur ein Orbital. Für  $l=1$  gibt es  $-1, 0, +1$  also 3 Orbitale

Die Magnetquantenzahl bezeichnet die Orientierung des Orbitals im Raum.

### Spinquantenzahl $s$ :

Ein Elektron kann als sich ständig drehendes Teilchen aufgefasst werden, diese Drehung kann durch die Spinquantenzahl charakterisiert werden, wobei  $s$  nur die Werte  $+1/2$  oder  $-1/2$  annehmen kann.





## Quantenzahlen:

Charakterisieren die Aufenthaltsbereiche eines Elektrons in einem Atom.

Um ein Elektron vollständig zu charakterisieren braucht man 4 Quantenzahlen:

### Hauptquantenzahl $n$ :

Gibt das Orbital an, steht für die Größe des Orbitals:  $n = 1, 2$ , usw.

Nebenquantenzahl  $l$ : gibt die Unterschale an:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$  wird auch durch Buchstaben s, p, d, f, beschrieben (wobei damit  $l=0, 1, 2, 3$ ) beschrieben wird. Die Nebenquantenzahl gibt die Form des Orbitals an.

Magnetquantenzahl  $m$ : kann für eine gegebene Unterschale  $l$  die Werte  $-l, -(l-1), 0, +(l-1),$  und  $+l$  annehmen.

Zb: für  $l=0$  gibt es nur  $m=0$ , dh es gibt nur ein Orbital. Für  $l=1$  gibt es  $-1, 0, +1$  also 3 Orbitale

Die Magnetquantenzahl bezeichnet die Orientierung des Orbitals im Raum.

### Spinquantenzahl $s$ :

Ein Elektron kann als sich ständig drehendes Teilchen aufgefasst werden, diese Drehung kann durch die Spinquantenzahl charakterisiert werden, wobei  $s$  nur die Werte  $+1/2$  oder  $-1/2$  annehmen kann.

Das Pauli Prinzip :

**Ist ein Ausschlussprinzip nach dem keine zwei Elektronen in einem Atom in allen 4 Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.**

Daraus ergibt sich dass sich in einem Orbital nur 2 Elektronen mit jeweils unterschiedlicher Spinquantenzahl aufhalten können.

Zb: 1s: wird mit 2 Elektronen besetzt mit  $s = +1/2$  und  $s = -1/2$   
Oder  $2p_x$  wird mit 2 Elektronen besetzt mit  $s = +1/2$  und  $s = -1/2$

Da es aber 3 p Orbitale (Magnetquantenzahl gibt Orientierung im Raum an) gibt, haben in den 3 p Orbitalen der 2. Schale 6 Elektronen Platz !

Die maximale Anzahl der Elektronen in einer Schale ist  $2n^2$ .

Tabelle der maximalen Anzahl für die Elektronen der ersten vier Schalen

Siehe Mortimer S 78 !



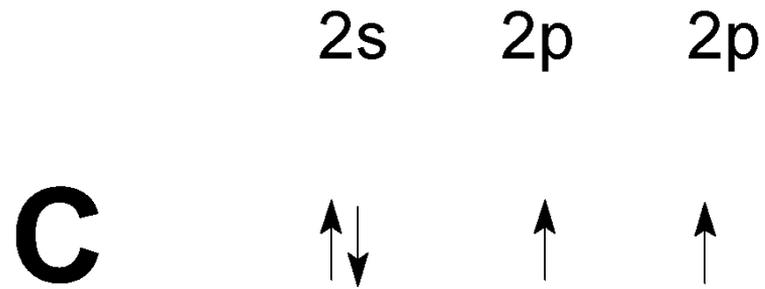
**Hund'sche Regel:**

**Orbitalbesetzung:**

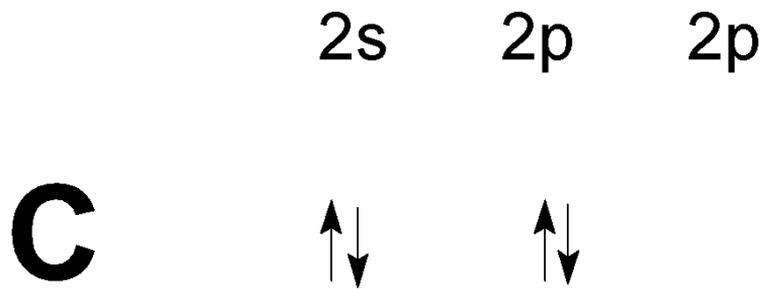
**Die Verteilung der Elektronen eines Atoms auf die verschiedenen Orbitale nennt man Orbitalbesetzung.**

**Hierbei ist zu beachten, dass die Orbitale so aufgefüllt werden, dass sich eine maximale Anzahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem spin ergibt.**

Vergleiche dazu tab.6.4, Mortimer S79 !



**und nicht:**



Einfluss der Orbitalbesetzung auf die magnetischen Eigenschaften von Substanzen:

Substanzen in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, werden in ein Magnetfeld hineingezogen, sie verhalten sich paramagnetisch.

Substanzen in denen nur gepaarte Elektronen vorhanden sind, werden aus dem Magnetfeld heraus gedrückt, sie verhalten sich diamagnetisch.

Die Elektronenstruktur der Elemente:

Ausgehend vom Wasserstoff wird jeweils ein Proton im Kern und ein Elektron in der Hülle zugefügt, um so die weiteren Elemente zu erhalten.

Jedes neu hinzugefügte Elektron besetzt das energetisch am tiefsten liegende noch verfügbare Orbital. (Aufbauprinzip nach Pauli)

Alle Orbitale einer Unterschale sind energetisch gleichwertig, Orbitale verschiedener Unterschalen der gleichen Schale unterscheiden sich jedoch:

$$s > p > d > f$$

Sodass die Unterschale f innerhalb eines Orbitals die höchste Energie beinhaltet.

Weiters steigen die Energien auch mit größerer Hauptquantenzahl an. Allerdings gibt es bei den höheren Schalen gewisse Unregelmäßigkeiten: Beispielsweise ist 3d energiereicher als 4s und 4d energiereicher als 5s, 5f ist energiereicher als 7s

Vergleiche auch Energiediagramm Mortimer S81 !

Im Periodensystem der Elemente sind die Elemente nach ihrer Elektronenkonfiguration geordnet:

Maßgeblich ist dabei das als letztes hinzugekommene Elektron !

s-Block: Alkali und Erdalkalimetalle der ersten beiden Hauptgruppen.

p-Block: Die Hauptgruppen 3-8.

d-Block: Die Übergangsmetalle die zwischen Hauptgruppen 2 und 3 liegen.

f-Block: Die Lanthanoiden und Actinoiden, die manchmal extra herausgezeichnet, manchmal aber auch unter den Übergangsmetallen und den Hauptgruppen eingezeichnet sind.

Siehe Mortimer : Faltblatt, u. S81.



Ionen:

Ionen sind Atome oder Moleküle, die eine elektrische Ladung tragen.

Kationen sind positiv geladen, sie wandern während einer Elektrolyse zur Kathode, dem negativ geladenen Pol.

Anionen sind negativ geladen, sie wandern während einer Elektrolyse zur Anode, dem positiv geladenen Pol.

Beispiele:  $\text{SO}_4^{2-}$  Sulfat

$\text{PO}_4^{3-}$  Phosphat

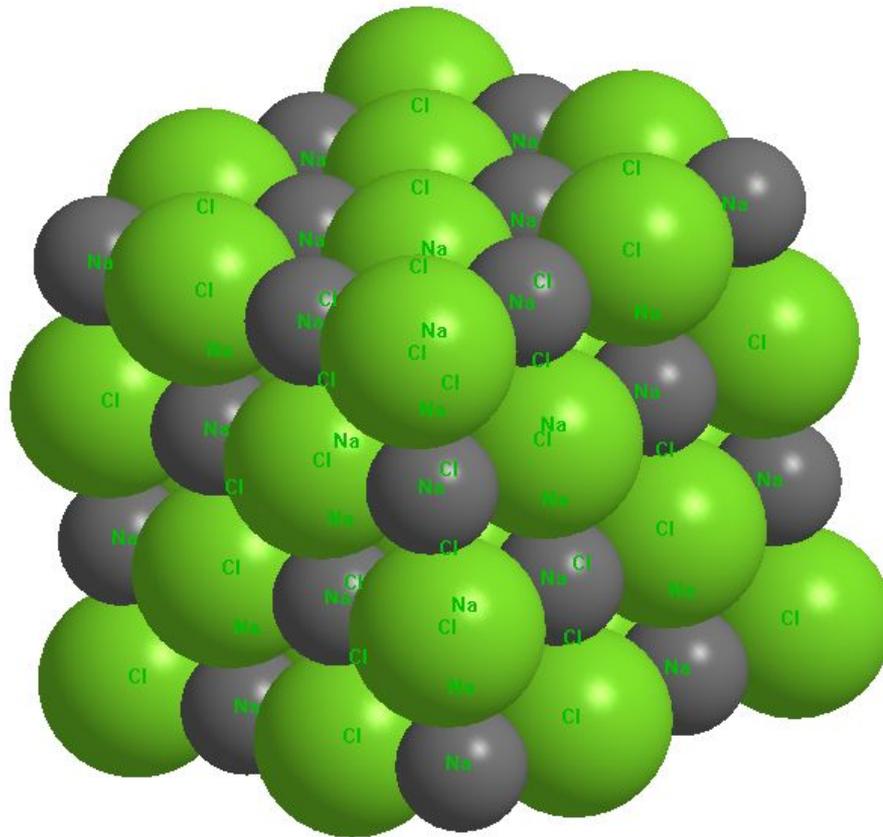
$\text{Cl}^-$  Chlorid

$\text{NH}_4^+$  Ammonium

Das Zeichen für die Ladung bezieht sich auf die Ladung des Gesamtteilchens !

Ionische Verbindungen sind aus Kationen und Anionen aufgebaut, sie bilden im festen Zustand Kristalle, in denen die einzelnen Ionen in einem geordneten geometrischen Muster angeordnet sind.

Beispiel: Kochsalz, Natriumchlorid: NaCl



Ionen:

In diesem Kristall kommt genau ein Chloridion auf ein Natriumion, die chemische Formel NaCl beschreibt in diesem Fall kein Molekül sondern gibt nur die Zusammensetzung an indem das relative Zahlenverhältnis der Ionen zueinander bezeichnet wird.

Beispiel: das Bariumion  $\text{Ba}^{2+}$  und das Chloridion  $\text{Cl}^-$  bilden einen Salzkristall, der nach außen hin neutral ist, wie lautet die Formel ?  
( $\text{BaCl}_2$ )

Für  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$ , für  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$  ?

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ )

Ionen:

In diesem Kristall kommt genau ein Chloridion auf ein Natriumion, die chemische Formel NaCl beschreibt in diesem Fall kein Molekül sondern gibt nur die Zusammensetzung an indem das relative Zahlenverhältnis der Ionen zueinander bezeichnet wird.

Beispiel: das Bariumion  $\text{Ba}^{2+}$  und das Chloridion  $\text{Cl}^-$  bilden einen Salzkristall, der nach außen hin neutral ist, wie lautet die Formel ?  
( $\text{BaCl}_2$ )

Für  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$ , für  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$  ?

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ )

## Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Verbinden sich Atome miteinander zu einer chemischen Verbindung, treten Veränderungen in der Elektronenverteilung auf.

Es werden drei Arten chemischer Bindungen unterschieden:

### Die Ionen-Bindung

Kommt dadurch zustande, dass Elektronen von Atomen einer Sorte auf Atome einer anderen Sorte übergehen.

Die Atome eines der Element geben Elektronen ab und werden zu positiv geladenen Ionen. Die Atome des anderen Elements nehmen Elektronen auf und werden zu negativ geladenen Ionen.

Die Bindung wird durch die elektrostatischen zwischen den gegensätzlichen Ladungen zusammengehalten.

Beispiel:

$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$  Kochsalz, das aus  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  -Ionen besteht.

Diese Reaktion des metallischen Natriums mit Chlorgas läuft unter Feuererscheinung ab.

Eigenschaften der Atome, Bindungen:

### Die kovalente Bindung

Hier teilen sich Atome gemeinsam Elektronen.

Eine kovalente Bindung besteht aus einem Elektronenpaar, das zwei Atomen gemeinsam angehört.

Es entstehen Moleküle die aus Atomen bestehen, die über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.

Das gemeinsamen Elektronenpaar kommt durch Überlappung von zwei Orbitalen zustande.

In der Regel liegt dann eine kovalente Bindung vor, wenn der Unterschied zwischen den Elektronegativitäten der beiden beteiligten Elemente nicht besonders hoch ist.



Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Die metallische Bindung:

Tritt bei Metallen und Legierungen auf.

Zahlreiche Atome sind zusammengefügt, wobei jedes Atom mit einem oder mehr Außenelektronen zu einem gemeinsamen Elektronengas beiträgt. Das Elektronengas besteht aus einer sehr großen Zahl delokalisierten Elektronen, die allen Atomen gemeinsam angehören. Die Elektronen des Elektronengases können sich frei durch die Gesamtstruktur bewegen.

Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Die Atomgröße:

Die chemischen Eigenschaften der Atome werden primär durch ihre Kernladung und durch ihre Elektronenkonfiguration determiniert.

Die Bestimmung der Größe von Atomen ist problematisch, da nach der Wellenmechanik die Elektronendichte in einem bestimmten Abstand vom Atomkern zwar ein Maximum erreicht und danach wieder abnimmt, dadurch aber keine exakte Oberfläche des Atoms bestimmbar ist.

Allerdings kann der Abstand der Kerne zwischen zwei aneinandergelagerten Atomen gemessen werden.

Nähern sich zwei Atome, die eine chemische Bindung eingehen sollen aneinander an, so überwiegen zunächst die Anziehungskräfte, wenn sich die Elektronenwolken jedoch zu sehr durchdringen treten Abstoßungskräfte auf, es gibt also den optimalen Abstand zweier Atomkerne der durch ein Energieminimum gekennzeichnet ist.

vergl. Mortimer S 90.

Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Die Atomgröße:

Wird nun der Abstand zwischen zwei Atomen, einer chemischen Verbindung ein und desselben Elements, die sogenannte Bindungslänge, bestimmt, so könnte man die Hälfte dieses Wertes als Atomgröße ansehen, dieser Wert wird als Kovalenzradius bezeichnet.

Beispiel: In  $\text{Cl}_2$  beträgt die Bindungslänge 198 pm, die Hälfte davon, 99 pm ist der Kovalenzradius.

In festen Chlorverbindungen in denen nur van der Waals Kräfte zwischen den Molekülen wirken, wurde ein Abstand von 350 pm zwischen zwei Chloratomen, die zu unterschiedlichen Molekülen gehören, gemessen

Die Hälfte davon, 175 pm, wird als van der Waals-Radius bezeichnet.

Bezüglich der van der Waals-Kräfte hat Chlor eine größere effektive Größe als bezüglich der kovalenten Bindungskraft.

Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Die Atomgröße:

Weiter effektive Größen von Atomen:

Ionenradien

Metall-Atomradien

Der effektive Radius eines Atoms hängt von den jeweiligen Bindungskräften ab.

Die Bezeichnung „Atomradius ist üblicherweise die Hälfte des interatomaren Abstands im reinen Element.

Innerhalb einer Gruppe im Periodensystem nimmt die effektive Größe mit zunehmender Ordnungszahl zu.

Es kommen innerhalb einer Gruppe immer neue Schalen hinzu, die von Elektronen besetzt werden, die Elektronenwolke wird größer.

Eigenschaften der Atome, Bindungen:

Die Atomgröße:

Bei den Hauptgruppenelementen nehmen die Kovalenzradien und auch die van der Waals Radien innerhalb einer Periode von links nach rechts ab.

Es kommt immer ein Elektron in der gleichen Schale und eine Kernladung hinzu, die Zunahme der Kernladung bewirkt eine Schrumpfung der Elektronenschale.

Ionisierungsenergie:

Die aufzuwendende Energie, um einem Atom im Grundzustand das am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen heißt **die erste Ionisierungsenergie**.

Allgemein nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode von links nach rechts zu, da die Atome kleiner werden und mit zunehmender Kernladungszahl die Elektronen stärker festgehalten werden.

**Ionisierungsenergie:**

Allgemein nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Hauptgruppe des Periodensystems mit zunehmender Ordnungszahl ab.

Die Atomgröße nimmt zu, das zu entfernende Elektron stammt aus einer immer weiter außen liegenden Schale und wird deshalb zunehmend leichter.

Metalle zeichnen sich durch relativ geringe Ionisierungsenergien aus, sie verlieren bei chemischen Reaktionen leicht Elektronen und werden zu positiv geladenen Ionen.

Nichtmetalle dagegen haben hohe Ionisierungsenergien.

**Zweite Ionisierungsenergie:**

Wenn von einem einfach positiv geladenem Teilchen ein weiteres Elektron entfernt wird:



Ionisierungsenergie:

**Dritte Ionisierungsenergie:**

Wenn von einem zweifach positiv geladenen Ion ein weiteres Elektron entfernt wird.

Je positiver die Ionen sind, umso schwieriger wird es weitere Elektronen zu entfernen:

Die Ionisierungsenergien nehmen deshalb in folgender Reihenfolge zu:

erste < zweite < dritte usw...

Die Ionisierungsenergien ab der dritten sind so hoch, dass Ionen mit höheren Ladungen als +3 selten sind.

Eine große Zunahme der Ionisierungsenergien erfolgt auch dann, sobald die Valenzelektronen entfernt sind und die unteren Schalen (mit Edelgaskonfiguration) angetastet werden.

## Elektronenaffinitäten:

Die Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein Atom freigesetzt wird, ist die erste Elektronenaffinität.



Es entsteht dabei ein negativ geladenes Teilchen.

Wenn sich ein Elektron einem Atom nähert, so wird es einerseits vom positiv geladenem Atomkern angezogen, andererseits von den negativ geladenen Elektronen abgestoßen.

Je nachdem, ob Anziehung oder Abstoßung überwiegen, wird bei der Aufnahme des Elektrons Energie freigesetzt oder verbraucht um ein negativ geladenes Ion zu bilden.

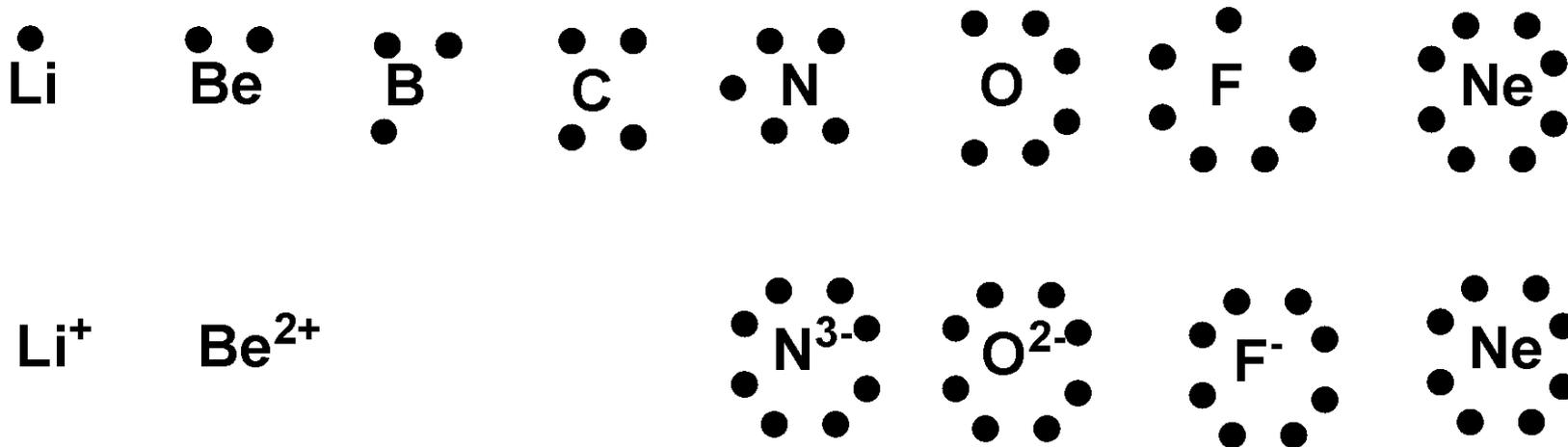
Bei den Halogenen, rechts im Periodensystem wird mehr Energie bei der Aufnahme eines Elektrons frei (da sie dadurch die Edelgasschale erreichen) als bei den Elementen der vorangehenden Hauptgruppen.

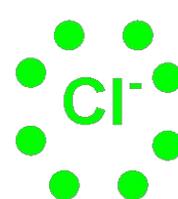
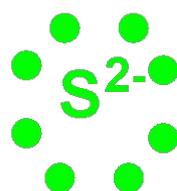
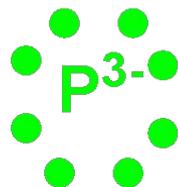
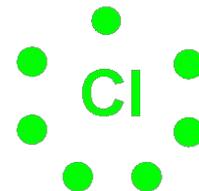
Für die Aufnahme von zwei Elektronen durch ein Atom (zweite Ionisierungsenergie) wird in jedem Fall Energie benötigt, da sich das negativ geladene Ion und das Elektron abstoßen.

## Die Ionenbindung:

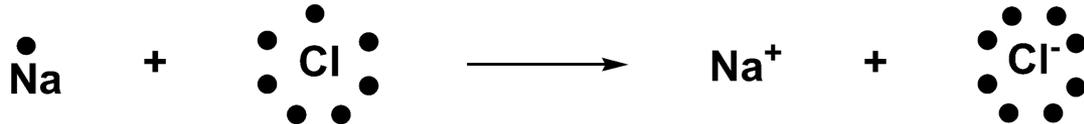
Bei den Hauptgruppenelementen nehmen nur die Valenzelektronen der äußersten Schale an chemischen Reaktionen teil.

Die Anzahl der Valenzelektronen stimmt mit der Hauptgruppennummer überein.





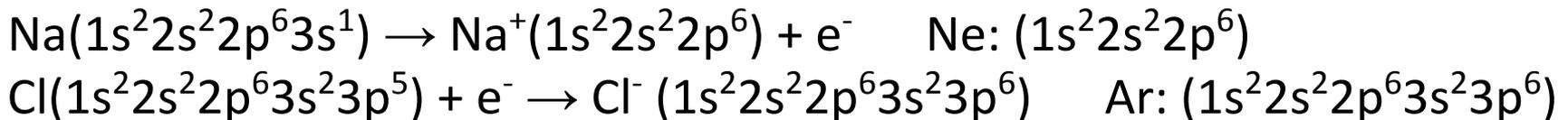
Bei der Reaktion eines Natrium Atoms mit einem Chlor Atom gibt das Natrium sein Valenzelektron ab, das Chlor-Atom nimmt es auf:



Das Natrium hat ein Elektron verloren, in der Elektronenhülle sind nur mehr 10 Elektronen, im Kern sind aber noch 11 Protonen enthalten: deshalb ist das Teilchen einmal positiv geladen.

Das Chlor hat ein Elektron dazu gewonnen und verfügt über 18 Elektronen und 17 Protonen: einmal negativ geladen.

Das Natrium Ion hat die gleiche Elektronenkonfiguration wie das Neon, es ist mit Neon isoelektronisch, ebenso ist das Chlorid-Ion isoelektronisch mit Argon.



Die positiv geladenen Natriumionen und die negativ geladenen Chlorid-ionen ordnen sich abwechselnd in einem Ionenkristall an.

Die Anzahl der nächsten Nachbarn um ein einzelnes Ion heißt Koordinationszahl.

Da die nächsten Nachbarn immer entgegengesetzt geladen sind, überwiegen die Anziehungskräfte. Diese Anziehungskräfte halten den Kristall zusammen und kennzeichnen die Ionenbindung.

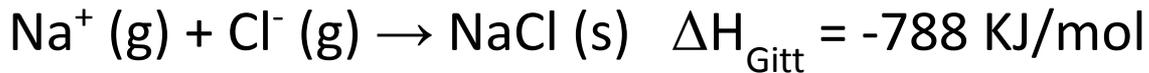
Kein Ion gehört exklusiv zu einem anderen Ion.

Die Ionenbindung wird durch elektrostatische Anziehungskräfte gegensätzlich geladener Ionen determiniert, wobei auch mehrere Ladungen von einem Ion übernommen werden können.

Zb: in  $\text{CsCl}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Gitterenergie:

Fügt man weit voneinander entfernte, im Gaszustand befindliche positive und negative Ionen zu einem Kristall zusammen, wird die Gitterenergie frei.



Zur Berechnung der Gitterenergie macht man sich im Born-Haber-Zyklus (vgl. Mortimer S98, Schema 7.9) die Tatsache zunutze, dass die Reaktionsenthalpie chemischer Reaktionen einen festen Betrag hat, unabhängig von der Anzahl der Schritte mit der diese Reaktion abläuft (Satz von Hess)

Die Bildung von festem NaCl lässt sich nun auf zwei Wegen formulieren:

1. Direkt aus festem Natrium und aus gasförmigen Chlorgas:



Die Gitterenergie:

2. Man verdampft und ionisiert beide Reaktionspartner und lässt die Reaktion von den gasförmigen Ionen ablaufen, die man sozusagen in ein Kristall bringt:

Dieser Vorgang ist deutlich komplizierter und es sind dazu folgende Schritte notwendig:

Sublimation des festen Natriums in gasförmiges Natrium:



Dissoziation des dimeren Chlors zu Chloratomen:



Ionisierung des Natriums:



Die Gitterenergie:

Bildung der Chlorid-Ionen: Aufnahme von Elektronen:



Und schließlich der Gitterenergie, die frei wird wenn sich die Ionen in einem

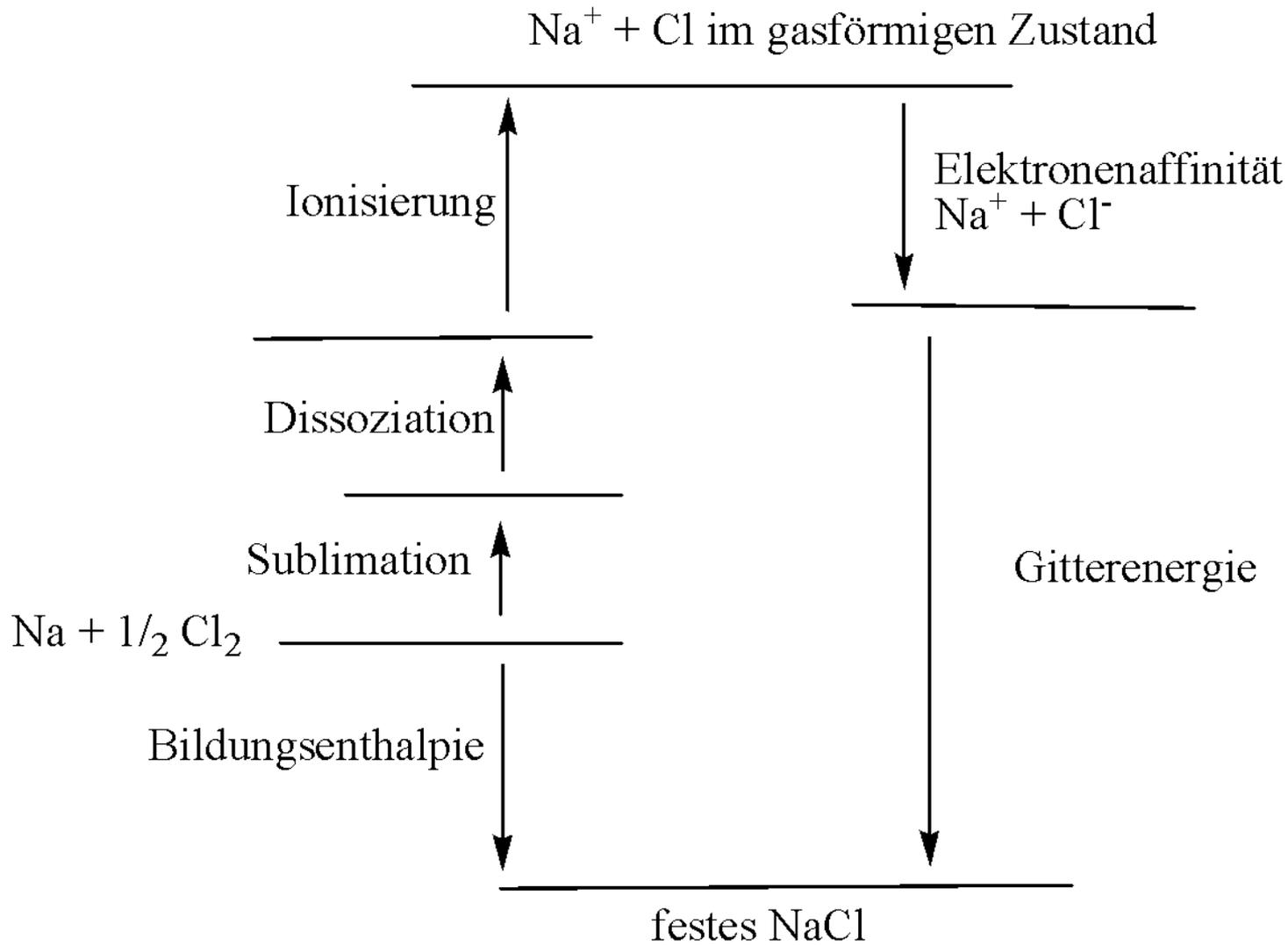
Kristallgitter anordnen:



Alle Enthalpien lassen sich messen, bis auf die Gitterenergie, die sich dann

errechnet aus:

$$\Delta H_{\text{f}} = \Delta H_{\text{sub}} + 1/2\Delta H_{\text{Diss}} + \Delta H_{\text{Ion}} + \Delta H_{\text{EA}} + \Delta H_{\text{Gitt}}$$



Arten von Ionen:

Die Bildung von Ionen mit Edelgaskonfiguration ist begünstigt:

Deshalb bildet Natrium leicht  $\text{Na}^+$  aus und nicht mehr  $\text{Na}^{2+}$  da für den zweiten Ionisierungsschritt erheblich mehr Energie aufgewendet werden müsste, da das  $\text{Na}^+$  bereits isoelektronisch mit Neon ist.

Magnesium aus der zweiten Hauptgruppe gibt dagegen leicht 2 Elektronen ab und erreicht dadurch die Neonschale.

Ionen mit Edelgaskonfiguration haben entweder die Konfiguration des Heliums  $s^2$  oder sie haben die Konfiguration  $s^2p^6$  in der äußeren Schale.

Bevorzugt werden Ionen mit Edelgaskonfiguration gebildet, es gibt aber auch Ionen, die keine Edelgaskonfiguration haben.

Ionenradien:

Der Ionenradius für ein Kation ist immer kleiner als der Kovalenzradius für das gleiche Element.

Der Ionenradius für ein Anion ist immer größer als der Kovalenzradius des gleichen Elements.

Nomenklatur von Ionenverbindungen:

Kationen (positiv geladene Teilchen)

Die meisten sind Metall kationen, hier wird der deutsche Name des Metalls

auch für das Kation verwendet.

Zb:  $\text{Na}^+$  = Natrium Ion;  $\text{Mg}^{2+}$  Magnesium Ion,

Sind von einem Metall mehrere Ionen möglich so werden sie zusätzlich mit römischen Ziffern gekennzeichnet:

Zb:  $\text{Cu}^+$  Kupfer(I)-Ion,  $\text{Cu}^{2+}$  Kupfer (II)-Ion,  $\text{Co}^{3+}$  Kobalt (III)-Ion

## Nomenklatur von Ionenverbindungen:

Mehratomige Kationen bestehen aus mehreren Atomen, die durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.

Mehratomige Kationen, die Wasserstoff enthalten, erhalten im Namen die Nachsilbe –onium.

Beispiel:  $\text{NH}_4^+$  Ammonium

Anionen: Sind negativ geladene Teilchen, werden von Nichtmetallen gebildet und erhalten den lateinischen Namen des Elements mit der Nachsilbe –id

Beispiel:  $\text{S}^{2-}$  Sulfid (nicht Schwefelid);

Der lateinische Name wird manchmal verkürzt.

$\text{O}^{2-}$  Oxid (nicht Oxygenid)

# Nomenklatur von Ionenverbindungen:

## Mehratomige Anionen:

$\text{OH}^-$  Hydroxid,  $\text{CN}^-$  Cyanid,  $\text{OCl}^-$  Hypochlorit,  $\text{ClO}_3^-$  Chlorat,  $\text{SO}_3^{2-}$

Sulfit,

$\text{SO}_4^{2-}$  Sulfat,  $\text{NO}_2^-$  Nitrit,  $\text{NO}_3^-$  Nitrat,  $\text{PO}_4^{3-}$  Phosphat,  $\text{HPO}_4^{2-}$

Hydrogenphosphat,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  Dihydrogenphosphat,  $\text{CO}_3^{2-}$  Carbonat,

$\text{HCO}_3^-$  Hydrogencarbonat,  $\text{CrO}_4^{2-}$  Chromat,  $\text{MnO}_4^-$  Permanganat,  $\text{N}_3^-$

Azid,  $\text{O}_2^{2-}$  Peroxid,  $\text{ClO}_4^-$  Perchlorat.

## Die kovalente Bindung:

Bei Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen geben die Metallatome Elektronen ab und die Nichtmetalle nehmen sie auf, es entstehen Ionen, die miteinander eine Ionenbindung eingehen.

Reagieren zwei Elemente die beide Nichtmetalle sind, kommt eine kovalente Bindung zustande, an deren Elektronen beide Bindungspartner Anteil haben und durch die beide eine Edelgasähnliche Elektronenstruktur zu erreichen.

Eine kovalente Einfachbindung besteht aus einem Paar von Elektronen, das zwei Atomen gemeinsam gehört:

Zb:  $H_2$  Schreibweise: H-H hier spendet jedes Wasserstoffatom ein Elektron, sodass beide Atome an zwei Elektronen Anteil haben, die der Elektronenschale des Helium entspricht.

Um ein Element oder eine Verbindung korrekt zu beschreiben verwendet man chemische Formeln:

Jedes vorhandene Element wird durch sein Elementsymbol bezeichnet, gefolgt von einer tiefgestellten Zahl zur Angabe der relativen Anzahl der Atome in der chemischen Verbindung.

Einzig und allein die Edelgase kommen in der Natur als Einzelatome vor:

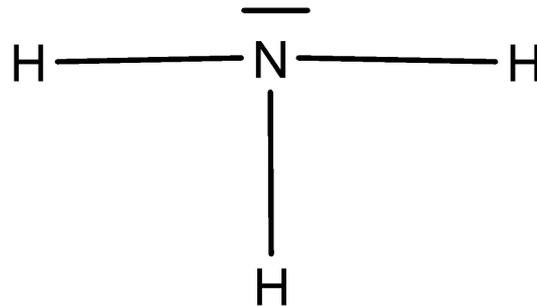
Es sind dies Helium (He) Neon (Ne) Argon (Ar) Krypton (Kr) Xenon (Xe) und Radon (Ra).

Alle anderen Elemente treten als größere Einheiten auf, in denen Atome miteinander verknüpft sind.

zb  $O_2$  ,Sauerstoff;  $H_2$ , Wasserstoff;  $S_8$  Schwefel

Sollte gezeigt werden, wie die einzelnen Atome miteinander verknüpft sind, bedient man sich der Strukturformel oder Konstitutionsformel, in der die Verknüpfung durch sogenannte Bindungsstriche dargestellt ist:

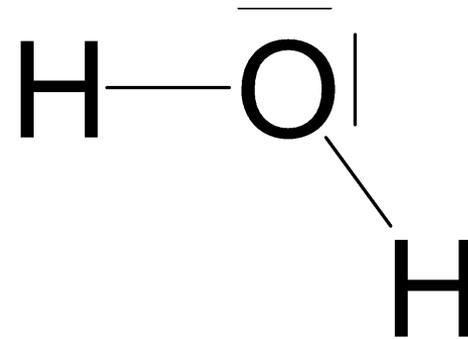
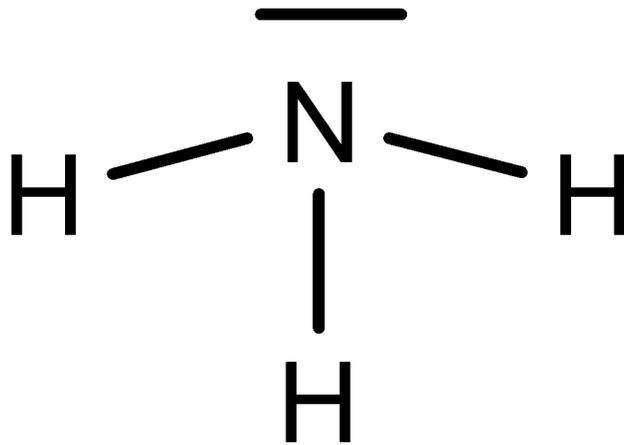
Beispiel: Ammoniak mit der Molekularformel  $\text{NH}_3$



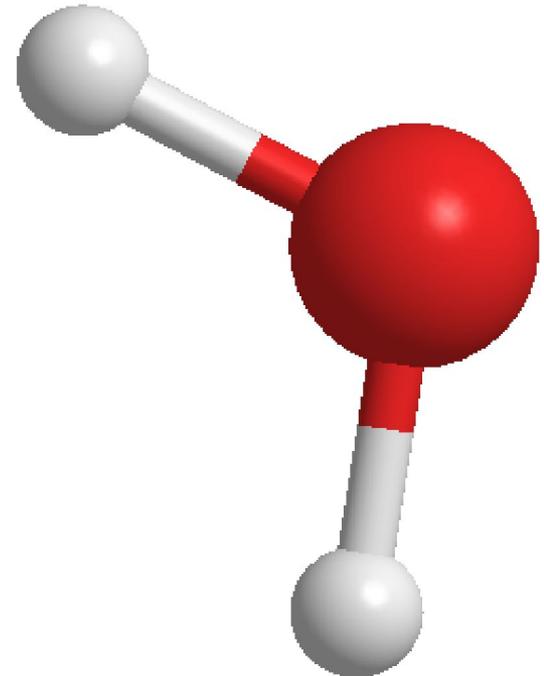
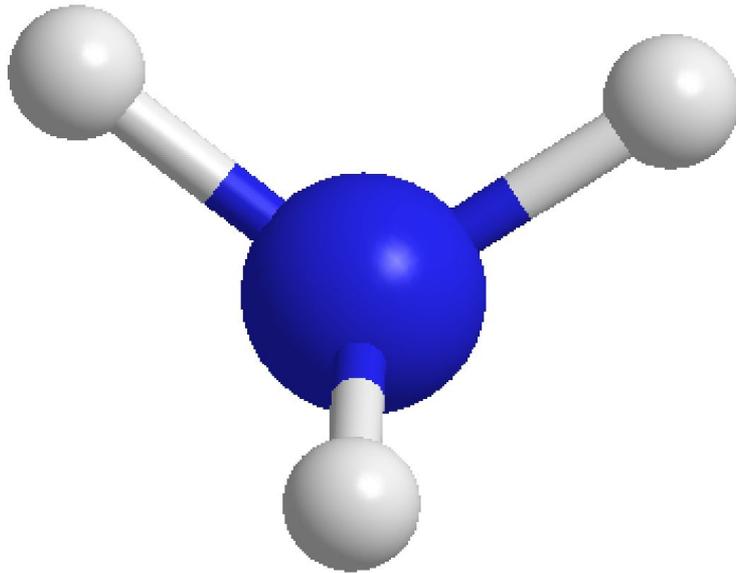
Beispiel: Wasser mit der Molekularformel  $\text{H}_2\text{O}$



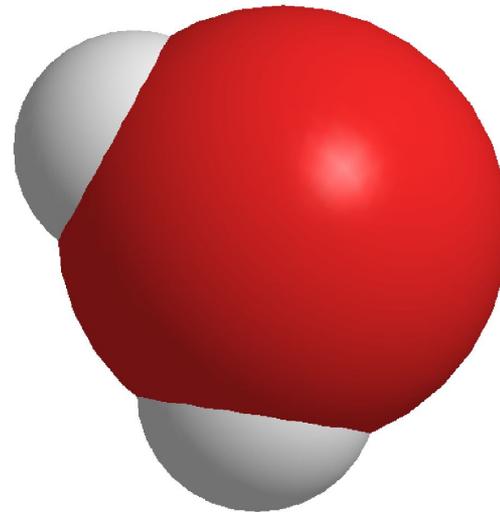
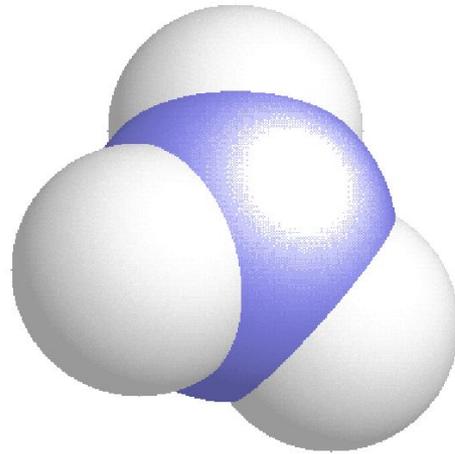
Die Strukturformel zeigt jedoch nicht die tatsächliche räumliche Anordnung der Atome. Manche Formelzeichenprogramme haben eine „clear structure“ Funktion, mit der man zu wahrheitsgetreueren 2-dimensionalen Darstellungen kommt:



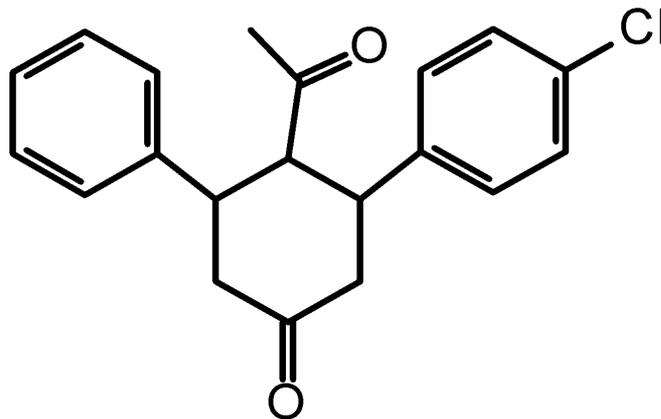
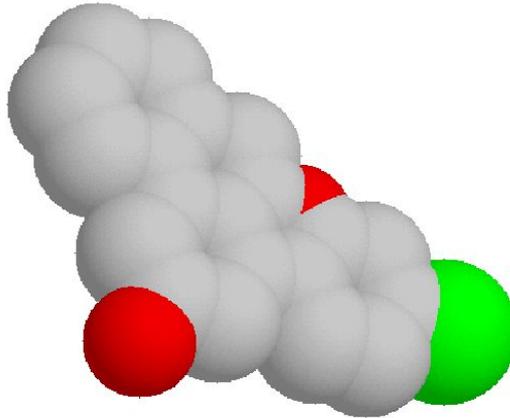
Eine 3-dimensionale Darstellung erhält man mit dem „Ball and Stick“-Modell, hier werden die Atome als Kugeln und die Bindungen als Stäbe dargestellt:



Eine realistische 3-dimensionale Darstellung erhält man mit dem Kalottenmodell, wobei die Atome als Kalotten (Kugelabschnitte) dargestellt werden:



Da aber etwas kompliziertere Moleküle mit dem Kalottenmodell nur sehr unübersichtlich darstellbar sind ist es üblich die Strukturformel zu verwenden.



Schreibweise:

Moleküle werden meist als Valenzstrichformeln gezeichnet, wobei der Strich das gemeinsame Elektronenpaar darstellt. Die übrigen Elektronen werden als Punkte oder Striche dargestellt. Die Strichformeln werden auch als Valence-Bond-(VB)-Formeln oder Lewis-Formeln genannt.



Die Lewis Theorie betont das Erreichen der Edelgaskonfiguration als Ziel für jedes Atom .

Triebkraft für die Atome, kovalente Bindungen einzugehen ist das Erreichen einer Edelgasähnlichen Elektronenkonfiguration.

Für das Wasserstoffatom ist das die zwei-Elektronenkonfiguration des Heliums,

Für die anderen Elemente ist es das Oktett der äußersten Schale, das heißt die Acht-Elektronenkonfiguration der übrigen Edelgase.

Beispiel  $F_2$ : jedes der beiden Fluoratome hat das Oktett erreicht, da die Bindungselektronen ja gemeinsam sind..



Valenzelektronen, die ein Atom für sich alleine behält werden als nichtbindende Elektronenpaare, freie Elektronenpaare oder einsame Elektronenpaare bezeichnet.

Die Anzahl der kovalenten Bindungen, an denen ein Atom beteiligt ist ergibt sich oft aus der Zahl der Elektronen, die noch fehlen, um die Konfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen !

Da bei Nichtmetallen die Zahl der Valenzelektronen gleich der Hauptgruppennummer  $N$  ist, werden zum Erreichen des Elektronenoktetts  $8-N$  Elektronen benötigt.

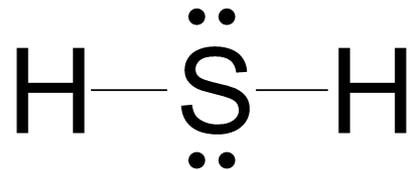
Durch je eine kovalente Bindung kommt ein Atom zu je einem weiteren Elektron, es werden also  $8-N$  kovalente Bindungen gebildet.

Beispiel: Stickstoff N, fünfte Hauptgruppe, braucht  $8-5 = 3$  zusätzliche Elektronen, um die Neon-Schale zu erreichen.

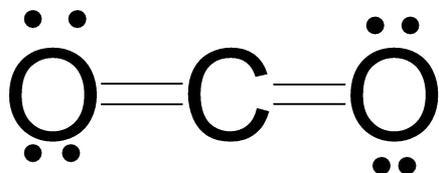
Zb. in  $\text{NH}_3$ ,

Um Lewis-Formeln im Einklang mit der Oktett-Regel richtig zu formulieren, muss die Gesamtzahl der Valenzelektronen so auf bindende und einsame Elektronen aufgeteilt werden, dass jedes Atom von acht Elektronen (vier Paaren) umgeben ist.

Beispiel  $\text{H}_2\text{S}$ :



Zwei Atome können über mehr als ein Elektronenpaar gemeinsam verfügen. Diese Bindungen werden als Mehrfachbindungen bezeichnet. Bei einer Doppelbindung sind zwei, bei einer Dreifachbindung drei gemeinsame Elektronenpaare vorhanden.



## Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung:

In den meisten Fällen liegt weder eine reine Ionenbindung noch eine

reine kovalente Bindung vor.

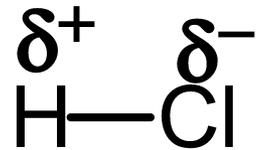
Eine rein kovalente Bindung gibt es nur zwischen Atomen des gleichen

Elements:

Wenn zwei unterschiedliche Atome durch kovalente Bindung verknüpft sind, ist die Elektronenladung nicht symmetrisch zwischen den beiden Atomkernen verteilt:

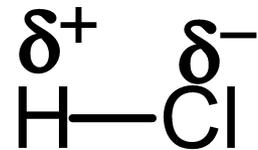
In so einem Fall spricht man von einer polaren kovalenten Bindung, gekennzeichnet werden die partiellen Ladungen durch die Symbole  $\delta^-$  und  $\delta^+$

Die Salzsäure sieht dann so aus:



Je unterschiedlicher die elektronenanziehende Wirkung der kovalent gebundenen Atome ist, desto polarer ist die Bindung, dh. umso größer ist der Betrag der partiellen Ladungen.

Ein Objekt auf dem sich zwei gegensätzliche Ladungen des gleichen Betrages  $q$  in einem Abstand  $d$  befinden wird als Dipol bezeichnet.



Das Dipolmoment  $\mu$  beträgt:

$$\mu = q \cdot D$$

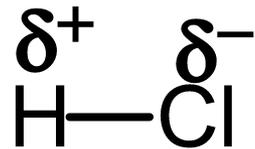
Maßeinheit Debye:  $1D = 3.38 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Für HCl: beträgt das Dipolmoment 6.08 D

## Elektronegativität:

Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, die Elektronen in einem Molekül an sich zu ziehen.

Die Polarität der H-Cl Bindung kann durch die unterschiedliche Elektronegativität des H und des Cl-Atoms erklärt werden.



Die Zahlenwerte für die Elektronegativität wurden willkürlich durch Zuweisung des Wertes 4.0 für Fluor als elektronegativstes Atom skaliert. Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten ab, Innerhalb einer Periode von links nach rechts zu, sodass das am wenigsten elektronegative Element links unten im Periodensystem steht, das elektronegativste rechts oben.



Elektronegativität:

Metall-Atome geben leicht Elektronen ab und haben kleine

Elektronegativitäten. Je kleiner die Elektronegativität umso größer

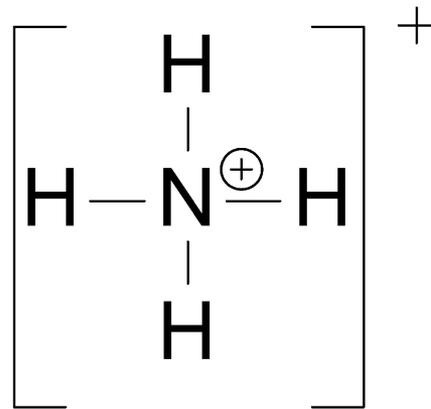
die Reaktivität gegenüber Nichtmetallen.

Nichtmetall-Atome nehmen eher Elektronen auf und sind umso reaktiver gegenüber Metallen, je höher ihre Elektronegativität ist.

Je größer die Differenz der Elektronegativitäten zweier Atome ist, desto polarer ist die Bindung zwischen ihnen.

Formalladungen:

In der Formel wird die Formalladung am betreffenden Atom gekennzeichnet. Die Ionenladung des Teilchens ist zusätzlich anzugeben:



Bsp. 8.3, Mortimer S115, 10. Aufl.

Zeichnen Sie die Lewis-Formel und die Formalladungen für CO  
Zeichnen Sie die Lewis-Formel und die Formalladungen für HNO<sub>3</sub>

Mesomerie:

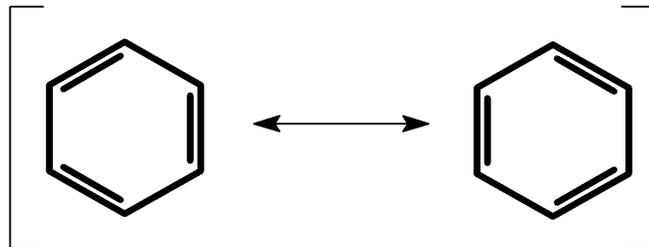
Können von einem Molekül zwei oder mehrere gleichwertige Formeln

Angegeben werden spricht man von Mesomerie:



Die einzelnen Formeln werden mesomere Grenzstrukturen genannt.

Mesomerie wird durch einen Mesomeriepfeil gekennzeichnet:



Mesomerie: Richtlinien zur Bewertung der Grenzformeln:

Die räumliche Anordnung der Atomkerne muss für alle Grenzformeln dieselbe sein !

Gleich Ladungen stoßen sich ab, deshalb sollen gleiche Ladungen nicht an benachbarten Atomkernen sein !

Die Grenzformeln die den größten Beitrag leisten, sind jene, die eine möglichst kleine Anzahl von Ladungen haben.

Die Ladungen in den Grenzformeln sollen bei den passenden Atomen sein: dh. negative Ladungen an den elektronegativeren Atomen !

## Molekülstruktur, Molekülorbitale:

### Ausnahmen zur Oktettregel:

Es gibt Ionen, die keine Edelgaskonfiguration besitzen, Moleküle, deren Atome die Oktettregel nicht erfüllen.

Manche Moleküle (zb. NO, NO<sub>2</sub>) haben eine ungerade Elektronenanzahl.

Manche Moleküle haben zwar eine gerade Elektronenanzahl, haben

aber zb. nur sechs Valenzelektronen.

Elemente der 2. Periode gehen nie mehr als 4 kovalente Bindungen ein !

Elemente der 3. und der höheren Perioden gehen mehr als vier kovalente Bindungen ein: hypervalente Atome, Oktettaufweitung.

VSEPR Theorie:

Valence shell electron-pair repulsion theory

Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie

Elektronenpaare stoßen einander ab, die Elektronen der Valenzschale ordnen sich so an, dass sie so weit wie möglich voneinander entfernt sind.

Alle Elektronen der Valenzschale werden berücksichtigt

Die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei, die Molekülgestalt selbst wird durch die Position der Atomkerne beschrieben.

Beispiele:

Zwei Elektronenpaare:

$\text{HgCl}_2$  Cl-Hg-Cl ist linear, so stoßen sich die Elektronenpaare am weitesten ab.

Drei Elektronenpaare:

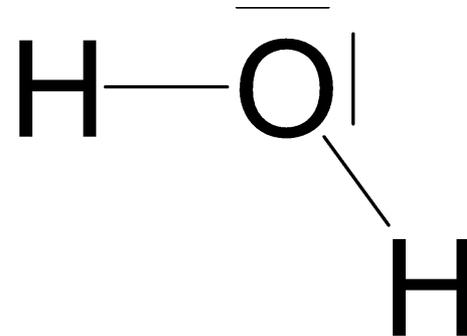
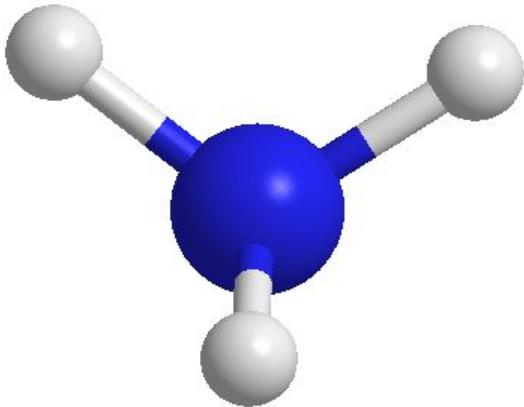
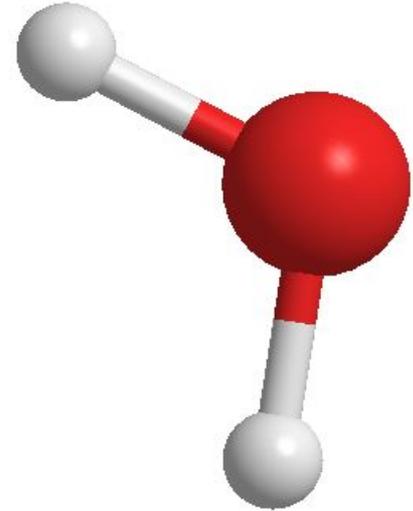
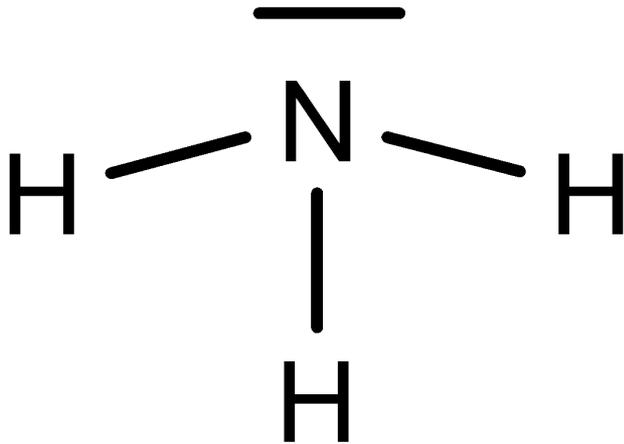
$\text{BF}_3$  das Molekül ist trigonal planar, die Elektronenpaare zeigen in die Ecken eines Dreiecks.

$\text{SnCl}_2$  hier sind ein nichtbindendes und zwei bindende Elektronenpaare vorhanden, das Molekül ist nicht linear, sondern gewinkelt !

VGl. Mortimer 10. Aufl. S 123

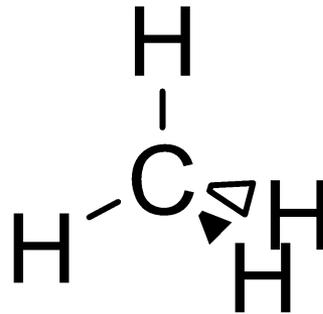
Beispiele:

Ebenso gilt das auch für das Wasser-Molekül oder das Ammoniak-Molekül:

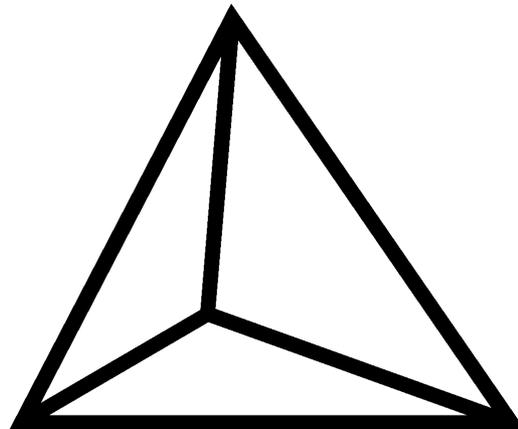


Beispiele:

Das Methan-Molekül sieht aufgrund der Abstoßung der Bindungen so aus:

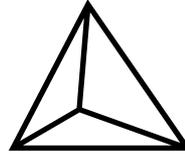


Die Wasserstoffatome weisen in die Ecken eines Tetraeders:



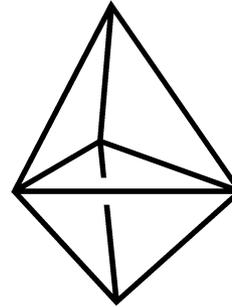
Vier Elektronenpaare:

Geben einen Tetraeder.



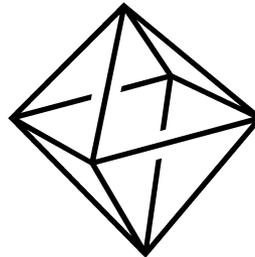
Fünf Elektronenpaare:

Bilden eine trigonale Bipyramide



Sechs Elektronenpaare

Bilden einen Oktaeder



Vgl. Mortimer 10. Aufl. S 124 uf.

## Hybridorbitale:

### Beispiel Kohlenstoff:

In der äußeren Schale finden wir Elektronen in 2s und 2p Orbitalen. Die Orbitale sehen kugelförmig und hantelförmig aus, durch Energiezufuhr kann man ein Elektron von einem s-Orbital in ein p-Orbital bringen. Resultat ein Elektron in einem kugelförmigen, 3 Elektronen in je einem hantelförmigen Orbital.

Wenn man die Orbitale hybridisieren lässt ergibt das 4 keulenförmige

$sp^3$  Orbitale, die in die Ecken eines Tetraeders weisen.

Hybridisieren nur ein s und 2 p Orbitale erhält man  $sp^2$  Orbitale, die trigonal planar angeordnet sind, oben und unterhalb der Ebene ist dann das verbleibende p-Orbital,

Kombiniert man nur ein s und ein p-Orbital so ergibt das 2  $sp$ -Orbitale, die linear angeordnet sind, jeweils senkrecht das stehen die beiden verbleibenden p-Orbitale.

Hybridorbitale:

Beispiel Kohlenstoff:

die verbleibenden p-Orbitale sind hier nicht eingezeichnet !

## Molekülorbitale:

Entstehung einer kovalenten Bindung:

Ein Orbital des einen Atoms mit einem ungepaarten Elektron besetzt,

überlappt sich zunehmend mit einem Orbital des anderen Atoms, das auch mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist, die beiden Atomorbitale verschmelzen zu einem gemeinsamen Orbital beider Atome, das von den beiden eingebrachten Elektronen besetzt wird, dem Molekülorbital.

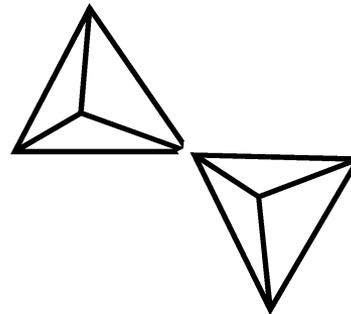
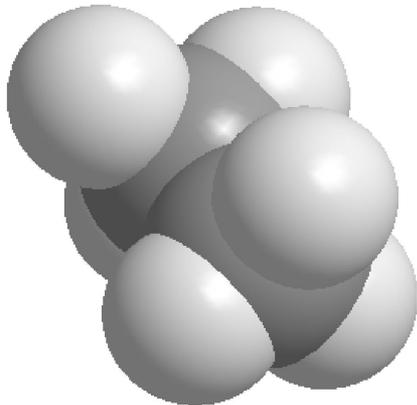
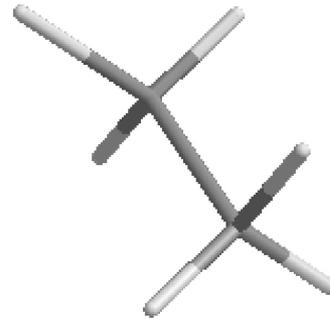
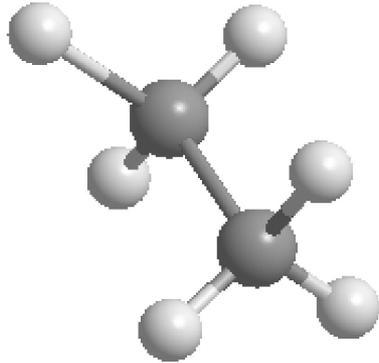
Da aber aus zwei Orbitalen wieder zwei entstehen müssen gibt es ein bindendes, das über ein niedrigeres Energieniveau verfügt und ein antibindendes Molekülorbital mit höherem Energieniveau.

sS 131. bindendes, antibindendes Orbital, Energiediagramm

# Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Beispiel Ethan:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

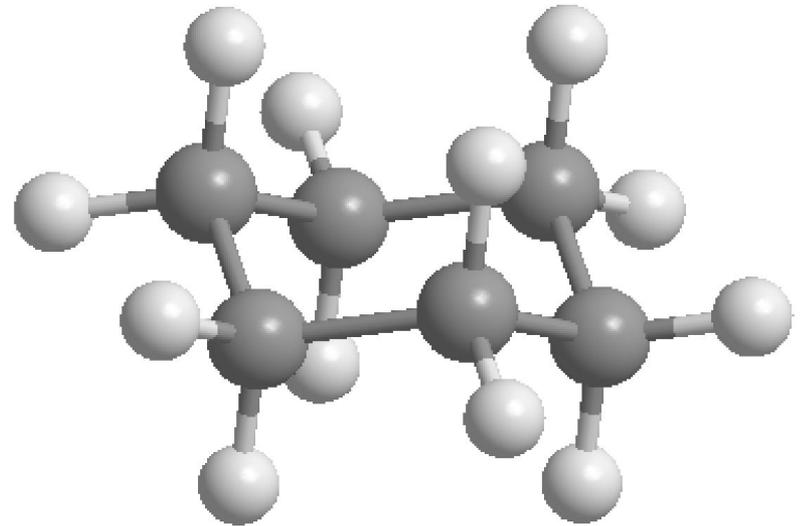
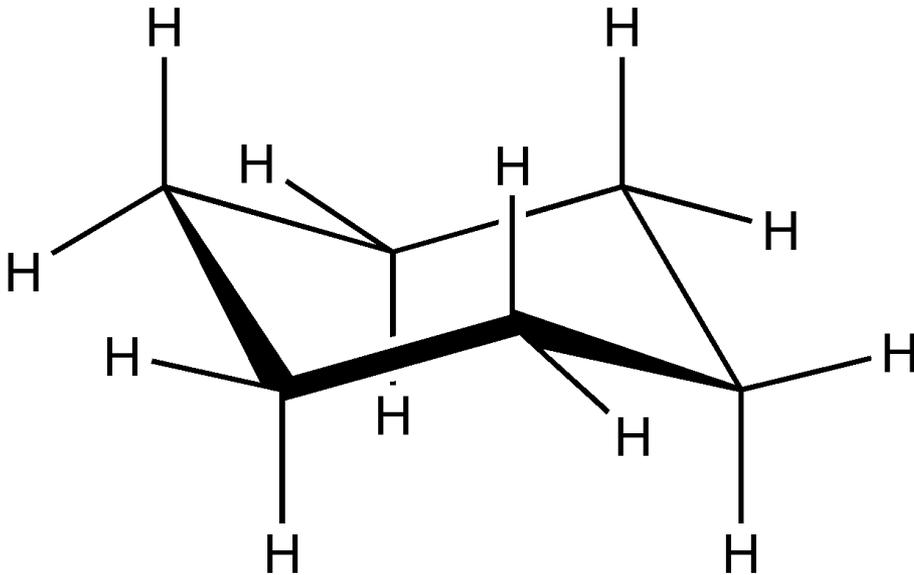
$\text{sp}^3$ -Hybridorbitale ragen jeweils im Tetraederwinkel in die Ecken eines Tetraeders.



# Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Beispiel Cyclohexan:  $C_6H_{12}$

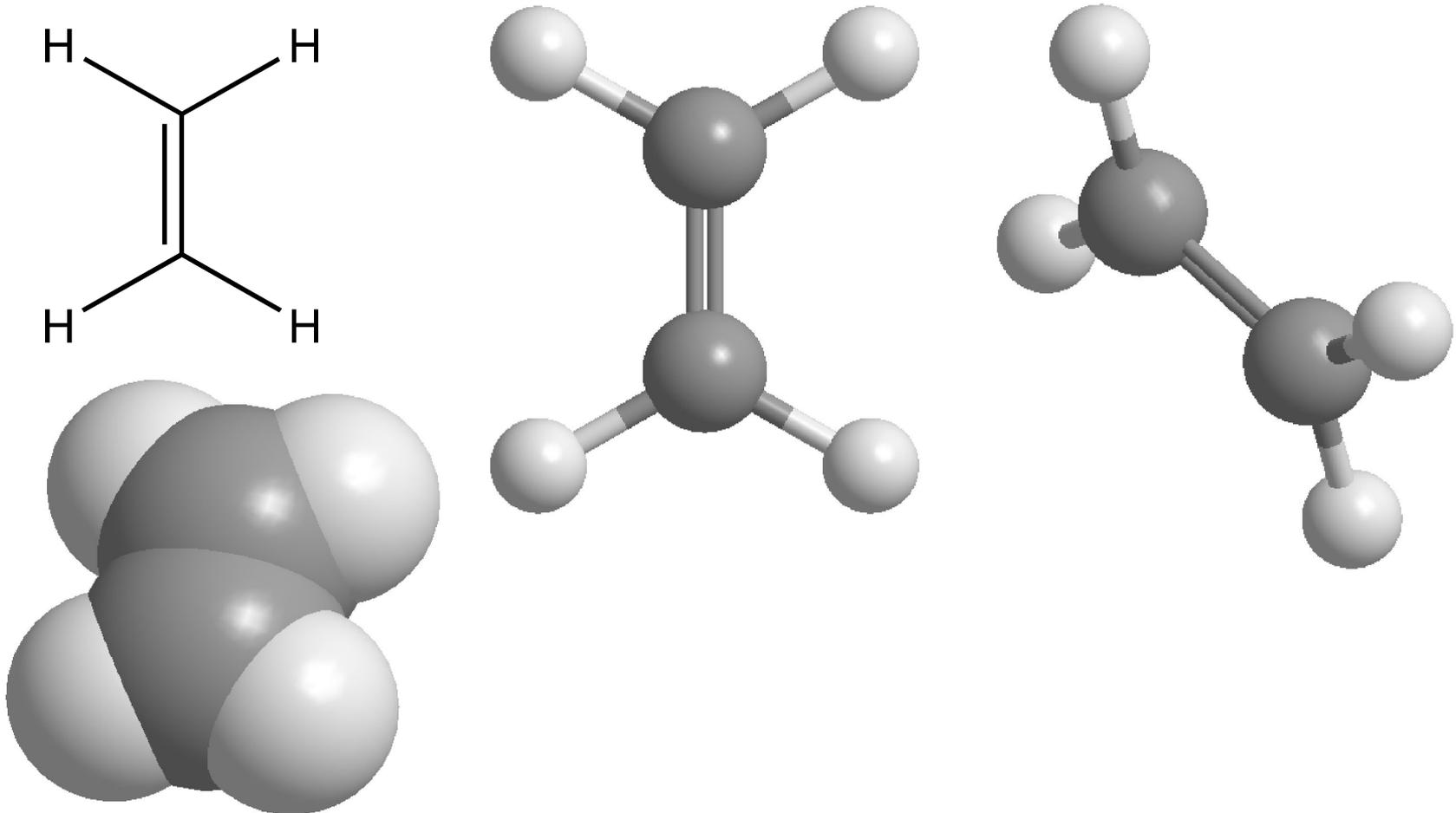
$sp^3$ -Hybridorbitale ragen jeweils im Tetraederwinkel in die Ecken eines Tetraeders. Das gilt für jedes Kohlenstoffatom im Ring !



# Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Beispiel Ethen:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

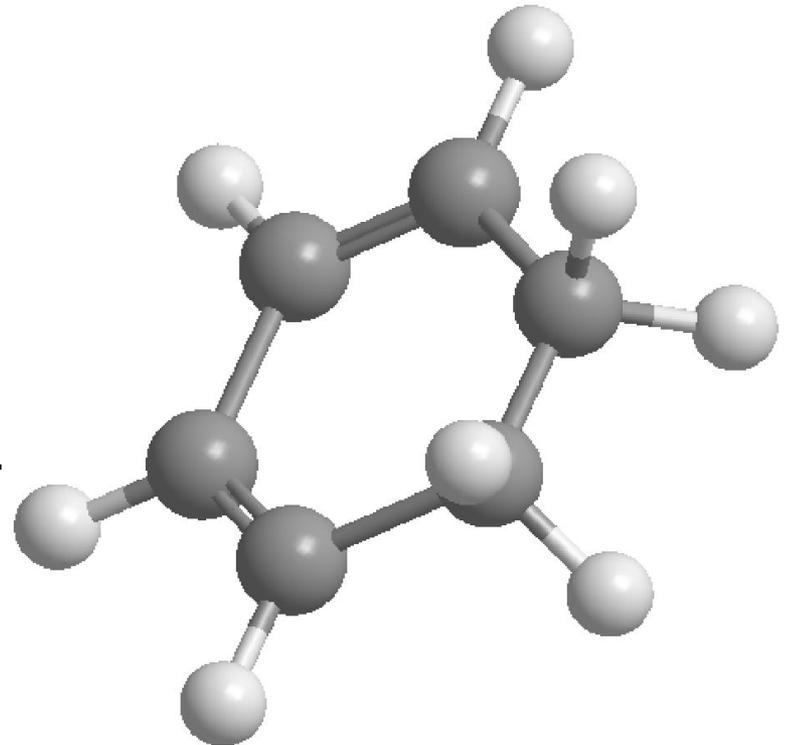
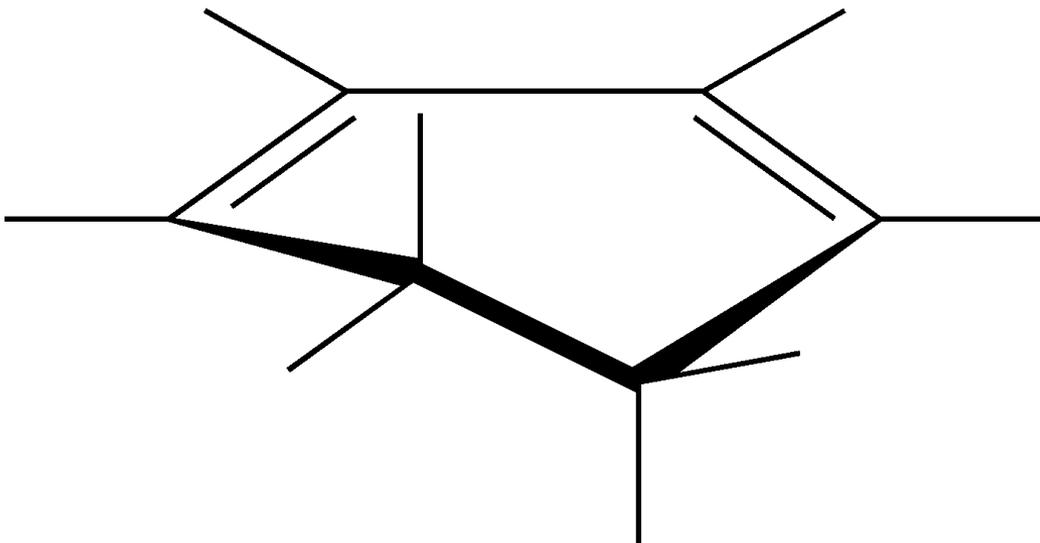
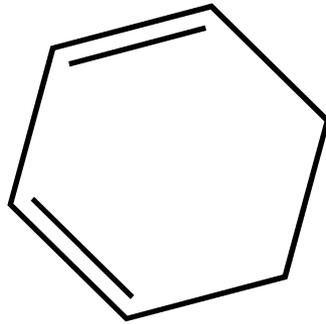
$\text{sp}^2$ -Hybridorbitale ragen jeweils in die Ecken einer Ebene.



# Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Beispiel Cyclohexadien  $C_6H_8$

$sp^2$ -Hybridorbitale ragen jeweils in die Ecken einer Ebene. Die  $sp^3$  Hybride versuchen ihre Tetraederposition einzunehmen.

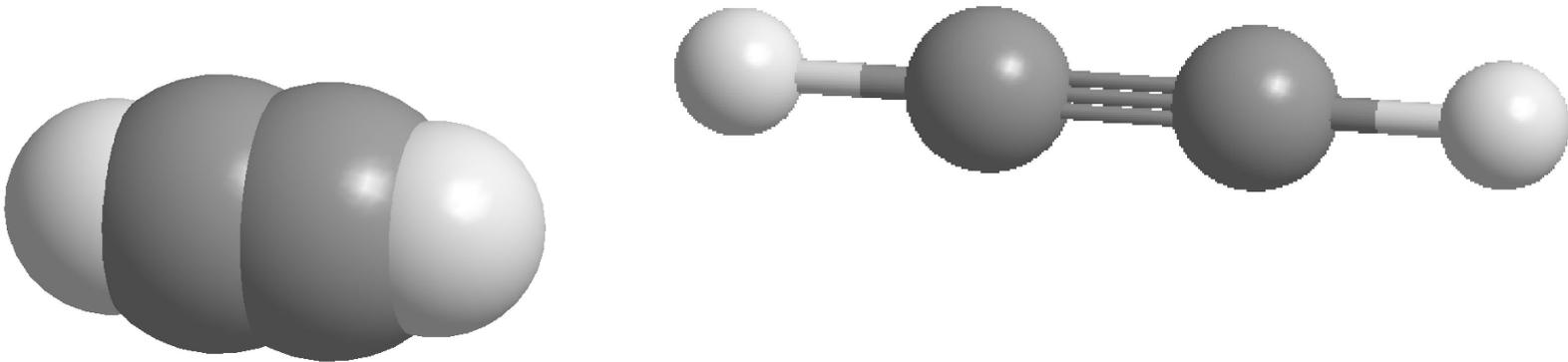
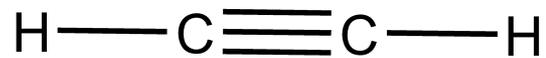


Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen:

Beispiel Ethin:  $\text{HC}\equiv\text{CH}$

$sp$ -Hybridorbitale liegen auf einer Linie.



Delokalisierte Bindungen:

Sobald mesomere Grenzformeln formulierbar sind muss man eine Mehrzentrenbindung oder auch delokalisierte Bindung annehmen:

Vgl. Beisp. 9.19 S136: Nitrit-Ion, 9.20 S137 Butadien,

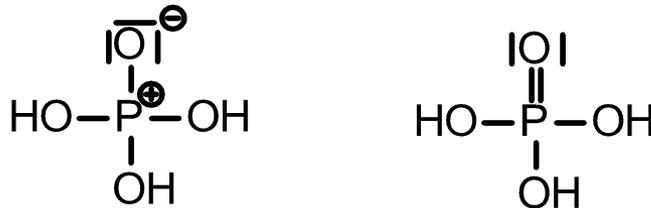
Benzol: ist planar:

Stark polare kovalente Bindungen:

Beispiel Phosphorsäure:

Nach Oktettregel: vier Einfachbindungen, Ladungen

Formulierung mit Doppelbindung: man nahm früher an, daß zusätzliche  $\pi$ -Bindung mit Beteiligung der 3d-Orbitale entsteht, Heute weiß man, dass es sich aber eher um eine zusätzliche lokale Ionenbindung handelt...



Ähnliches gilt für Schwefelsäure, Perchlorsäure vgl S140

## Hypervalente Atome:

In der Valenzstrichformel für Moleküle wie  $\text{PF}_5$  oder  $\text{SF}_6$  müsste man mehr als vier kovalente Bindungsstriche an das P oder S-Atom zeichnen.

Atome mit dieser Oktett-Aufweitung werden als hypervalent bezeichnet.

Man nahm eine Beteiligung der d-Orbitale an, neuerdings wird eine Beschreibung einer elektronenreichen Mehrzentrenbindung bevorzugt.

Hypervalente Wasserstoff-Atome kommen auch in Wasserstoff-Brücken vor, bei denen ein Wasserstoffatom an zwei oder mehr andere Atome gebunden ist.

## Hypervalente Atome:

In der Valenzstrichformel für Moleküle wie  $\text{PF}_5$  oder  $\text{SF}_6$  müsste man mehr als vier kovalente Bindungsstriche an das P oder S-Atom zeichnen.

Atome mit dieser Oktett-Aufweitung werden als hypervalent bezeichnet.

Man nahm eine Beteiligung der d-Orbitale an, neuerdings wird eine Beschreibung einer elektronenreichen Mehrzentrenbindung bevorzugt.

Hypervalente Wasserstoff-Atome kommen auch in Wasserstoff-Brücken vor, bei denen ein Wasserstoffatom an zwei oder mehr andere Atome gebunden ist.

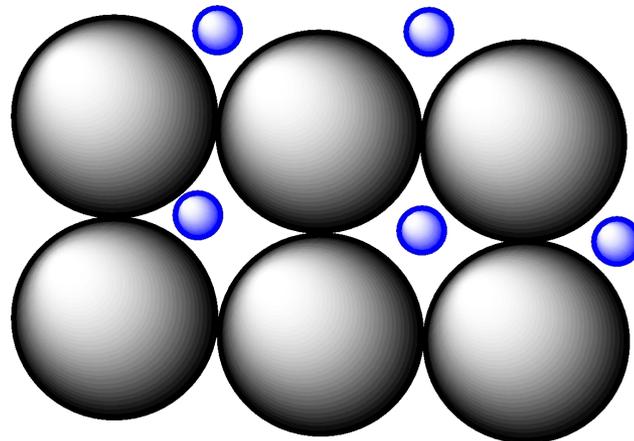
## Die metallische Bindung:

Metall-Atome haben relativ niedrige Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten und geben ihre Außenelektronen leicht ab, um eine Edelgasschale zu erhalten.

Diese abgegebenen Elektronen bilden ein Elektronengas, das sich durch den gesamten Metallkristall frei bewegen kann.

Das negativ geladene Elektronengas hält die positiven Ionen zusammen.

Dieses Elektronengas ist weiterhin für den metallischen Glanz der Metalle verantwortlich, sowie für deren elektrische Leitfähigkeit.



Mithilfe der relativen Atommasse lassen sich Substanzmengen quantifizieren:

Die Lehre der Mengenverhältnisse der Elemente in chemischen Verbindungen und der quantitativen Beziehung zwischen Verbindungen oder Elementen, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind wird als Stöchiometrie bezeichnet.

Das heißt: was und wieviel ist wo drin und in welchem Verhältnis steht es zu den anderen Bestandteilen und wieviel von etwas reagiert mit etwas anderem.

Empirische Formeln:

Werden durch Elementaranalyse einer chemischen Verbindung erhalten, geben nur das Verhältnis der Atome zueinander an, sagen aber nichts über das gesamte Molekül aus !

Beispiel aus einer Elementaranalyse erhält man die Verhältnisse der Elemente C, H, und O wie folgt:



Das tatsächliche Molekül könnte HCHO Formaldehyd oder  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  eine Hexose (Zucker) sein !

Dh. um herauszufinden wie das Molekül wirklich aussieht ist die Ermittlung des Molekulargewichts notwendig.

# Das Mol-Stoffmenge

## Stoffmenge:

Die Einheit der Stoffmenge ist das Mol.

Das Mol ist eine Stückzahl, so wie zb. ein Dutzend (=12) oder ein Paar (=2) oder ein Streichquartett (= 4 Musiker mit Streichinstrumenten)

und ist einheitslos !

Ein Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensovielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 12 g des Kohlenstoffnuclids  $^{12}_6\text{C}$  enthalten sind.

das sind  $6.022 \cdot 10^{23}$  (Avogadro-Zahl)

Das heißt: 1 mol enthält  $6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (von was auch immer: Atome, Moleküle ect.; muss jeweils angegeben werden !)

Das molare Masse oder Molmasse:

Die molare Masse:

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

m = die Masse des betreffenden Stoffes (zb. in g)

n = die Stoffmenge des betreffenden Stoffes (Anzahl Mol)

M = die molare Masse (Einheit kg/mol gebräuchlicher: g/mol)

Die molare Masse gibt an in welcher gramm-Menge  $6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen des Stoffes enthalten sind, dh. sie gibt die Masse eines Mols des betreffenden Stoffes an.

Zb. ist die molare Masse des Kohlenstoffnuclids  $^{12}\text{C}$  :  $M= 12\text{g/mol}$

Die Zahlenwerte der molaren Masse M von Atomen in g/mol sind gleich den relativen Atommassen..

Relative Atommasse ( $A_r$ ) und relative Molekülmassen ( $M_r$ ) sind reine einheitslose Verhältniszahlen:

Zb.: Die relative Atommasse von Natrium beträgt 22.98977,  
Das bedeutet: die mittlere Atommasse von Natrium beträgt das 22.98977-fache wie ein zwölftel der Masse des Kohhlenstoffnuclids  $^{12}\text{C}$ .

Zb.: Die relative Molekülmasse von Wasser beträgt 18.015,  
Das bedeutet: die mittlere Molekülmasse von Wasser beträgt das 18.015-fache wie ein zwölftel der Masse des Kohhlenstoffnuclids  $^{12}\text{C}$ .

Relative Atommassen ( $A_r$ ) häufiger verwendeter Elemente (auf zwei Dezimalstellen gekürzt)

|    |             |        |
|----|-------------|--------|
| Ag | Silber      | 107.87 |
| Al | Aluminium   | 26.98  |
| As | Arsen       | 74.92  |
| Au | Gold        | 196.97 |
| B  | Bor         | 10.81  |
| Ba | Barium      | 137.33 |
| Bi | Bismut      | 208.98 |
| Br | Brom        | 79.90  |
| C  | Kohlenstoff | 12.01  |
| Ca | Calcium     | 40.08  |
| Cd | Cadmium     | 112.41 |
| Cl | Chlor       | 35.45  |
| Co | Cobalt      | 58.93  |
| Cr | Chrom       | 52.00  |
| Cu | Kupfer      | 63.55  |
| F  | Fluor       | 19.00  |
| Fe | Eisen       | 55.85  |
| H  | Wasserstoff | 1.01   |
| Hg | Quecksilber | 200.59 |
| I  | Jod         | 126.90 |
| K  | Kalium      | 39.10  |
| Mg | Magnesium   | 24.31  |
| Mn | Mangan      | 54.94  |
| N  | Stickstoff  | 14.01  |
| Na | Natrium     | 22.99  |
| Ni | Nickel      | 58.69  |
| O  | Sauerstoff  | 16.00  |
| P  | Phosphor    | 30.97  |
| Pb | Blei        | 207.20 |
| Pt | Platin      | 195.08 |
| S  | Schwefel    | 32.07  |
| Sb | Antimon     | 121.75 |
| Se | Selen       | 78.96  |
| Si | Silicium    | 28.09  |
| Sn | Zinn        | 118.71 |
| Sr | Strontium   | 87.62  |
| Te | Tellur      | 127.60 |
| Ti | Titan       | 47.88  |
| U  | Uran        | 238.03 |
| Zn | Zink        | 65.39  |

Wie erhält man die Masse eines Mols eines bestimmten Elements ?

Ein Mol eines Elements hat die dem Zahlenwert der relativen Atommassen ( $A_r$ ) entsprechende Masse  $M$  in Gramm pro Mol.

Zb. Natrium  $A_r = 22.98977$  das heißt: 1 Mol Na wiegen 22.89877g

Die molare Masse von Natrium beträgt 22.98977 g/mol

Wie erhält man die Masse eine bestimmten Moleküls ?

Hier müssen die relativen Atommassen addiert werden, wobei die tief gestellten Zahlen zu berücksichtigen sind:

Zb: Wasser  $H_2O$  enthält 2Atome Wasserstoff ( $2 \times A_r = 1.008$ ) und ein Atom Sauerstoff ( $A_r = 15.999$ ) Zusammen beträgt die relative Molekülmasse  $M_r = 18.015$ , das heißt ein Mol Wasser haben die Masse von 18.015 g oder

Prozentuale Zusammensetzung einer chemischen Verbindung:

**Berechnen der Massenprocente der in einer Verbindung enthaltenen Elemente:**

Aus der Summenformel einer chemischen Verbindung und den bekannten molaren Massen können die Massenprocente der enthaltenen Elemente berechnet werden.

Massenprocente: g in 100g !

Beispiel: Berechnen sie die Massenprocente der einzelnen Elemente von Kochsalz NaCl

$$M(\text{NaCl}) = 58.44\text{g/mol}$$

$$M(\text{Na}) = 22.99\text{g/mol}$$

$$M(\text{Cl}) = 35.45\text{g/mol}$$

Beispiel: Berechnen sie die Massenprozentante der einzelnen Elemente von Kochsalz NaCl

$$M(\text{NaCl}) = 58.44\text{g/mol}$$

$$M(\text{Na}) = 22.99\text{g/mol}$$

$$M(\text{Cl}) = 35.45\text{g/mol}$$

$$\% \text{Na: } \frac{1 \cdot M(\text{Na})}{M(\text{NaCl})} = \frac{22.99\text{g/mol}}{58.44\text{g/mol}} = 0.3934 = 39.34\%$$

$$\% \text{Cl: } \frac{1 \cdot M(\text{Cl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{35.45\text{g/mol}}{58.44\text{g/mol}} = 0.6066 = 60.66\%$$

Beispiel: berechnen sie die Massenprozentage der einzelnen Elemente von Bariumcarbonat  $\text{PbCrO}_4$   
 $M(\text{PbCrO}_4) = 323.2\text{g/mol}$   $M(\text{Pb})$ ,  $M(\text{Cr})$ ,  $M(\text{O})$  aus Tabelle entnommen.

$$\% \text{Pb}: \frac{1 \cdot M(\text{Pb})}{M(\text{PbCrO}_4)} = \frac{207.2\text{g/mol}}{323.2\text{g/mol}} = 0.6411 = 64.11\%$$

$$\% \text{Cr}: \frac{1 \cdot M(\text{Cr})}{M(\text{PbCrO}_4)} = \frac{52.0\text{g/mol}}{323.2\text{g/mol}} = 0.1609 = 16.09\%$$

$$\% \text{O}: \frac{4 \cdot M(\text{O})}{M(\text{PbCrO}_4)} = \frac{4 \times 16.00\text{g/mol}}{323.2\text{g/mol}} = 0.1980 = 19.80\%$$

Ermittlung chemischer Formeln:

**Berechnen der Summenformel einer unbekanntes Verbindung aus den Massenprozenten.**

Die Summenformel einer unbekanntes Verbindung kann berechnen werden, wenn man das Molekulargewicht der Verbindung und die Massenprozentage der enthaltenen Elemente kennt.

Die Anteile der enthaltenen Elemente werden aus einer Elementaranalyse erhalten, das Molekulargewicht kann zb. durch Massenspektroskopie bestimmt werden.

Bei einer Elementaranalyse einer Substanz wurden folgende Werte erhalten:

C: 64.54 %; H: 5.66 %; N: 10.26 %; das verbleibende ist Sauerstoff O: 19.43%  
die molare Masse beträgt: 409.44g/mol

Der Massenprozentanteil von C = 64.54 %, bezogen auf ein Mol ( $M = 409.44\text{g/mol}$ ) machen das  $(409.44/100) \times 64.54 = 204.25\text{g C}$  aus, dividiert durch die Atommasse von C:  $(12.01\text{g/mol}) = 204.25\text{g}/12.01\text{g/mol} = 22.00$  mol C sind in 1 mol der Verbindung enthalten, was sich in der Summenformel mit  $\text{C}_{22}$  niederschlägt.

das gleiche macht man jetzt mit H:

$(409.44/100) \times 5.66 = 23.174\text{g H}$  das sind  $23.174/1.01 = 22.9$ , aufgerundet 23 mol H Atome also  $\text{H}_{23}$

und  $(409.44/100) \times 10.26 = 42.009\text{g N}$  also  $42.009/14.01 = 2.998$ , also  $\text{N}_3$

und  $(409.44/100) \times 19.43 = 79.55\text{g O}$  also  $79.55/16.00 = 4.97$  also  $\text{O}_5$

Man erhält hier die Summenformel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$

Eine weitere Möglichkeit wäre:

C: 64.54 %; H: 5.66 %; N: 10.26 %; das verbleibende ist Sauerstoff O:  
19.43%

die molare Masse beträgt: 409.44g/mol

Der Massenprozentanteil von C = 64.54 %, sind 64.54 g in 100 g oder  
 $64.54\text{g}/12.01\text{g/mol} = 5.37 \text{ mol}$ .

das gleiche macht man jetzt mit H:

$(5.66\text{g}/1.01\text{g/mol} = 5.60 \text{ mol}$

und N:

$10.26\text{g}/14.01\text{g/mol} = 0.73 \text{ mol}$

Und O:

$19.43\text{g}/16.00\text{g/mol} = 1.21 \text{ mol}$

Jetzt muss man durch die kleinste Zahl dividieren:

Das ergibt dann 7.36 für C; 7.67 für H, 1 für N und 1.66 für O

Und jetzt muss man zu ganzen Zahlen kommen: eine Multiplikation  
mit 3 ergibt dann 22.08 für C; 23.01 für H, 3 für N und 4.98 für O

Man erhält auch hier die Summenformel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$

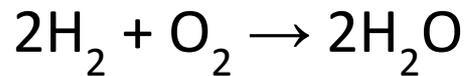
Chemische Reaktionsgleichungen:

Stellen den Ablauf einer chemischen Reaktion dar

Linke Seite: Ausgangsprodukte, Reaktanden Edukte

Rechte Seite: Endprodukte Produkte

Beispiel:

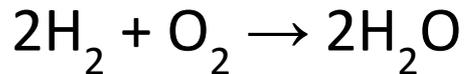


Die Zahl vor den einzelnen Formeln zeigen die Zahl der beteiligten Moleküle an, sie werden Koeffizienten genannt.

In jedem Fall muss das Gesetz der Erhaltung der Masse erfüllt sein !

Das heißt: Die Molzahlen aller beteiligten Elemente links und rechts des Reaktionspfeils müssen übereinstimmen, es darf nichts „verlorengehen“ oder „ aus dem Nichts“ entstehen !!!!

Beispiel:



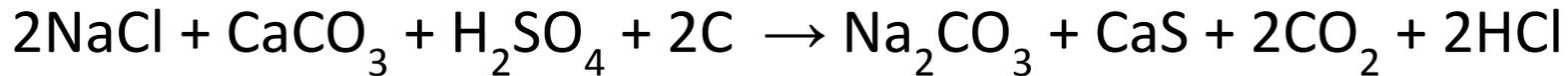
Links: 4 Atome H, 2 Atome O

Rechts 4 Atome H, 2 Atome O

Die Reaktionsgleichung ist „ausgeglichen“

In jedem Fall muss das Gesetz der Erhaltung der Masse erfüllt sein !

Weiteres Beispiel:



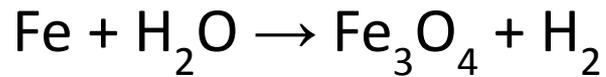
Links: 2 Atome Na, 2 Atome Cl, 1 Atom Ca, 3 Atome C, 7 Atome O,  
2 Atome H, 1 Atom S

Rechts: 2 Atome Na, , 2 Atome Cl, 1Atom Ca, 3Atome C, 7 Atome O,  
2Atome H, 1 Atom S

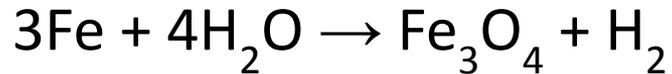
Die Reaktionsgleichung ist „ausgeglichen“

Ausgleichen von Reaktionsgleichungen:

Beispiel: Reaktion von Wasserdampf und heißem Eisen ergeben Eisenoxid und Wasserstoff:



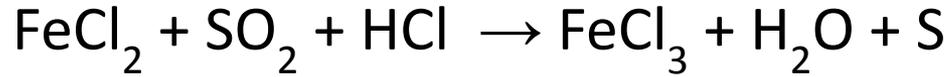
Ausgleich durch geeignete Koeffizienten:



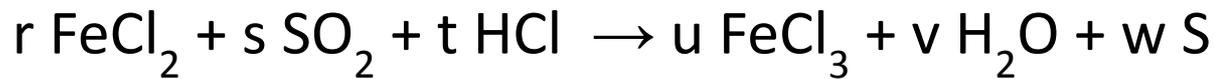
Die Zahl der H-Atome stimmt noch nicht, Ausgleich:



Ausgleichen von Reaktionsgleichungen: algebraische Methode:



dabei wird jeder Komponente ein Koeffizient zugeteilt:



Anschließend stellt man für jedes Element eine Gleichung auf:

$$\text{Fe: } r = u; \text{ Cl: } 2r + t = 3u; \text{ S: } s = w; \text{ O: } 2s = v; \text{ H: } t = 2v$$

nun wird der Koeffizient der am öftesten vorkommt = 1 gesetzt hier  
zb. t.

$$\text{Daraus ergibt sich: } r = 1; s = \frac{1}{4}; t = 1; u = 1; v = \frac{1}{2}; w = \frac{1}{4}$$

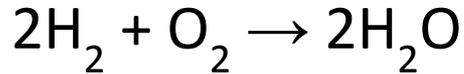
um ganze Zahlen zu erhalten multipliziert mit der Zahl die durch  
Multiplikation mit dem kleinsten Wert (hier  $\frac{1}{4}$ ) eins ergibt (hier 4).

Man erhält:

$$r = 4; s = 1; t = 4; u = 4; v = 2; w = 1$$

Umrechnung auf umgesetzte Massen:

Beispiel:



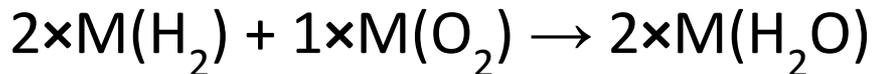
Dabei reagieren 2 mol  $\text{H}_2$  mit 1 mol  $\text{O}_2$  zu 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Man beachte:

Links vom Reaktionspfeil sind 3 mol während rechts nur 2 mol stehen  
!!!

Trotzdem stehen links und rechts 4H und 2O !!!

Ausgedrückt als Massen:

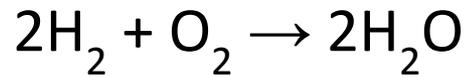


$$2 \text{ mol} \times 2.02 \text{ g/mol} + 1 \text{ mol} \times 32.00 \text{ g/mol} \rightarrow 2 \text{ mol} \times 18.02 \text{ g/mol}$$

$$4.04 \text{ g} + 32.00 \text{ g} \rightarrow 36.04 \text{ g}$$

$$36.04 \text{ g} \rightarrow 36.04 \text{ g}$$

Berechnen sie wie viel Wasser aus der Verbrennung von 8g H<sub>2</sub> entstehen und wie viel g Sauerstoff dabei verbraucht werden.



Man dividiert 8 g durch das Molekulargewicht von H<sub>2</sub> (2.02g/mol) und erhält 3.96 mol, die man nun für die Reaktion zur Verfügung hat.

wenn



oder für eine beliebige Molmenge x



jetzt wird x = 3.96mol eingesetzt:

dann ergeben



aus der Beziehung

$$M = m/n$$

erhält man durch umformen:  $M \times n = m$

für den Sauerstoff ergibt sich  $m(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) \times 1.98 \text{ mol} = 32.00 \text{ g/mol} \times 1.98 \text{ mol} = 63.36 \text{ g}$

und für das Wasser ergeben sich:  $m(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{O}) \times 3.96 \text{ mol} = 18.02 \text{ g/mol} \times 3.96 \text{ mol} = 71.36 \text{ g}$

aus 8g  $\text{H}_2$  und 63.36g  $\text{O}_2$  entstehen 71.36g  $\text{H}_2\text{O}$



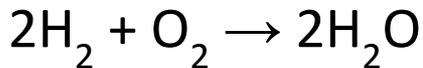
Begrenzende Reaktanden:

Wenn zwei gegebene Stoffmengen miteinander reagieren sollen, ist immer unter der Berücksichtigung der Reaktionsgleichung darauf zu achten, welcher der beiden Reaktanden der begrenzende Faktor der Reaktion ist.

Beispiel:

2 mol  $\text{H}_2$  sollen mit 2 mol  $\text{O}_2$  reagieren.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Dh. es reagieren 2 mol Wasserstoff mit einem mol Sauerstoff.

Hier ist der Wasserstoff der begrenzende Reaktand, da obwohl 2 mol  $\text{O}_2$  vorliegen nur eines davon mit den 2 mol Wasserstoff zu 2 mol Wasser reagieren kann.

Praktisch geht man so vor, daß man die zur Verfügung stehende Stoffmenge jedes Reaktanden durch den zugehörigen Koeffizienten dividiert, der kleinste Wert zeigt dann den begrenzenden Reaktanden an.

Hier:  $2/2 = 1$  für  $\text{H}_2$ ,  $2/1 = 2$  für  $\text{O}_2$  dh  $\text{H}_2$  ist der begrenzende Reaktand.

Ausbeute bei chemischen Reaktionen:

Speziell in der organischen Chemie verlaufen die Reaktionen selten vollständig. Man gibt daher als Ausbeute einer Reaktion die % der theoretischen Ausbeute (angenommen wird vollständige Umsetzung) als tatsächliche Ausbeute an.

$$\text{proz. Ausbeute} = \frac{\text{tats. Ausbeute}}{\text{theor. Ausbeute}} \cdot 100$$

Aus 1 mol Ammoniumisothiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) soll Pyrrolidiniumisothiocyanat hergestellt werden.

Wieviel g Pyrrolidin wird gebraucht, wenn das 1.5 fache an Pyrrolidin eingesetzt werden muß und wie hoch ist die Ausbeute an Pyrrolidiniumisothiocyanat wenn 98 g erhalten wurden ?

$M(\text{arhod}) = 76.14 \text{ g/mol}$   $M(\text{pyrhod}) = 130.24 \text{ g/mol}$   $M(\text{pyrr}) = 71.14 \text{ g/mol}$

106.71 g Pyrrolidin; Ausbeute: 75.2%

**4-Isothiocyanato-4-phenyl-butan-2-one:** 2g benzylidene acetone (MR = 146.19) were treated with 33 ml of a HSCN solution in  $\text{CHCl}_3$  containing 48,6 mg HSCN (MR = 59.086) per ml prepared following a reported procedure. After a reaction time of 24 hours at room temperature, the reaction mixture contained 50% product (determined by  $^1\text{H}$  NMR integration). The solvent was evaporated *in vacuo* at room temperature and the remaining solid purified by means of CC using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : MeOH = 1:1 as mobile phase. Yield: 552 mg  
 $M(\text{prod.}) = 205.276\text{g/mol}$

Berechnen sie die % Ausbeute die erhalten wurden

Vorgangsweise: Zuerst checken welche Komponente der begrenzende Faktor ist.

Benzalacetone:  $2\text{g} = 13.7\text{ mmol}$

HSCN:  $33 \cdot 48.6\text{mg} = 1.603\text{g} = 27.14\text{ mmol}$

das heißt der Benzalacetone ist der begrenzende Faktor:

es werden maximal 13.7 mmol des Produkts erhalten

das sind:  $m = n \cdot M = 13.7 \cdot 205.276 = 2812\text{ mg} \dots\dots\dots 100\%$

$552\text{ mg} \dots\dots\dots x$

$x = 100 \cdot 552/2812 = 19.6\%$

Ausbeute: 19.6%

## Konzentration von Lösungen:

### Stoffmengenkonzentration (Molarität)

Die Stoffmengenkonzentration  $c$  ist die gelöste Stoffmenge  $n$  im Volumen der Lösung [Einheit: Liter]

$$c = n/V \text{ [mol/l]}$$

### Beispiel:

Welche Stoffmengenkonzentration hat eine Lösung von 12g KCl in 1l

Wasser ?

$$M(\text{KCl}) = 74.55 \text{ g/mol}$$

$$n = m/M = 12/74.55 = 0.161 \text{ mol}$$

$$c = n/V = 0.161/1 = 0.161 \text{ mol/l (oder 0.161 molar oder 0.161 M)}$$

Wichtig: Die Stoffmengenkonzentration bezieht sich immer auf einen Liter !

Beispiel:

Welche Stoffmengenkonzentration hat eine Lösung von 12g KCl in  
1l

Wasser ?

$$M(\text{KCl}) = 74.55 \text{ g/mol}$$

$$n = m/M = 12/74.55 = 0.161 \text{ mol}$$

$$c = n/V = 0.161/1 = 0.161 \text{ mol/l (oder 0.161 molar oder 0.161 M)}$$

Wichtig: Die Stoffmengenkonzentration bezieht sich immer auf  
einen Liter !

Wieviel g Natriumchlorid enthalten 500ml einer 1 molaren  
Lösung ?

1 mol.....1000ml

x mol.....500ml

$x = 1 \cdot 500/1000 = 0.5$  mol sind enthalten, das sind nach  $m = n \cdot M =$   
 $0.5 \cdot 58.44 = 29.22$  g NaCl sind enthalten.

Früher gab es den Begriff Normalität:

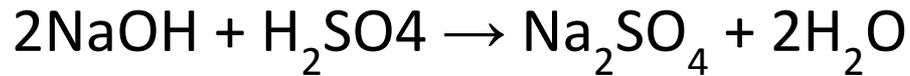
Die Normalität gibt an wieviel Val (=Äquivalente) in einem Liter Lösung enthalten sind.

1Val = 1mol/stöchiometrische Wertigkeit

die stöchiometrische Wertigkeit wird durch die betreffende chemische Reaktion bestimmt.

Beispielsweise bei Säure-Basen Reaktionen:

Hier wird die Stöchiometrische Wertigkeit durch die Anzahl der Protonen bestimmt, die abgegeben oder aufgenommen werden.



da 2 NaOH mit einer Schwefelsäure reagieren ist die stöchiometrische

Wertigkeit für NaOH hier = 1, für Schwefelsäure = 2

dh: 1Val NaOH = 1mol NaOH

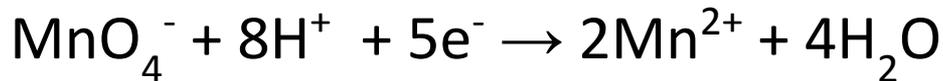
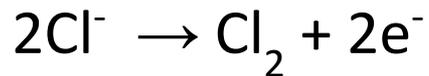
eine 1N NaOH enthält daher 1 mol NaOH pro Liter

1Val  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{mol H}_2\text{SO}_4/2$

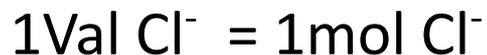
eine 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jedoch 0.5 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Liter

Beispielsweise bei Redox-Reaktionen Reaktionen:

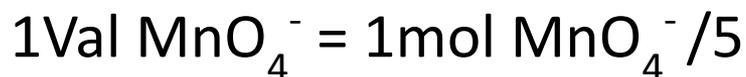
Hier wird die Stöchiometrische Wertigkeit durch die Anzahl der Elektronen bestimmt, die abgegeben oder aufgenommen werden:



da ein Chlorid nur ein Elektron abgibt, ist die stöchiometrische Wertigkeit für Chlorid = 1,



Das Permanganation nimmt gibt 5 Elektronen auf, seine Wertigkeit ist daher 5,



## Temperatur und Wärme:

Wärme ist eine Form von Energie, die in jedem Körper in unterschiedlicher Menge enthalten sein kann.

Wärme fließt von einem Körper zum anderen, wenn die Temperatur der Körper verschieden ist.

Die Temperatur ist ein Maß dafür in welcher Richtung der Wärmefluss erfolgt.

Die spezifische Wärme einer Substanz ist die Wärmemenge, die benötigt

wird um **1g** der betreffenden Substanz um **1°C** zu erwärmen !

1 Kalorie war definiert als die spezifische Wärme von Wasser.

Heute Einheit Joule !

Umrechnung von Joule in cal: verschiedene Möglichkeiten ca  $1\text{cal} = 4.18\dots\text{J}$

## Kalorimetrie:

Die Wärmekapazität **C** eines Körpers mit der Masse **m** ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur des Körpers um 1°C zu erhöhen.

Sie ist das Produkt aus der spezifischen Wärme **c<sub>s</sub>** mal der Masse. Um einen Körper zu erwärmen ist die Wärmemenge **Q** erforderlich.

$$Q = C (T_2 - T_1) = c_s \cdot m \cdot \Delta T$$

$T_2$  = Endtemperatur

$T_1$  = Ausgangstemperatur

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

## Beispiel

Wasser hat bei 20°C eine spezifische Wärme von  $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Die Wärmekapazität von 125 g Wasser beträgt:

$$C = m \cdot c_s = 125 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Um 125g Wasser von 20°C (293.15K) auf 25°C (298.15K) zu erwärmen,

benötigt man die Wärmemenge

$$Q = m \cdot c_s \cdot \Delta T = 125 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 5 \text{ K} = 2610 \text{ J} = 2.61 \text{ kJ}$$

Reaktionsenergie, Reaktionsenthalpie:

Jeder Stoff hat in sich Energie in irgendeiner Form gespeichert, man spricht von innerer Energie **U**.

Die Summe der inneren Energien der Ausgangsprodukte: **U1**

Die Summe der inneren Energien der Ausgangsprodukte: **U2**

Die Reaktionsenergie ist deren Differenz:

$$\Delta U = U2 - U1$$

Die Reaktionsenthalpie  **$\Delta H$**  ergibt sich aus der Differenz der inneren Energien und der Volumsarbeit, die bei einer Reaktion geleistet wird. (vgl Explosion)

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Bei exothermen Reaktionen:  $\Delta H$  ist negativ,  
Bei endothermen Reaktionen:  $\Delta H$  ist positiv

Es wird immer vom System aus betrachtet !

Der Satz von Heß:

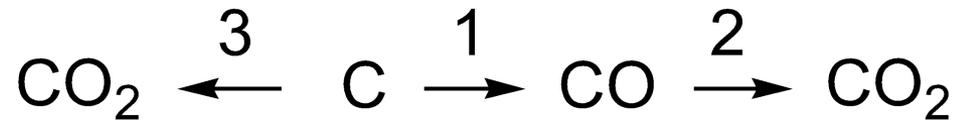
Das Gesetz der konstanten Wärmesummen:

Die von einem chemischen System aufgenommene oder abgegebene Wärme ist unabhängig vom Weg der Reaktion. Die Reaktionswärme ist somit eine Zustandsvariable.

Beispielsweise kann Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  verbrannt werden. Dies kann aber

auch in 2 Schritten geschehen: Zunächst zu CO und dann erst zu  $\text{CO}_2$ .

Die Reaktionsenthalpie des ersten Prozesses ist gleich der Summe der Reaktionsenthalpien des zweiten Prozesses !



$$\Delta H(3) = \Delta H(2) + \Delta H(1)$$

## Bildungsenthalpien:

Unter der Bildungsenthalpie versteht man die Enthalpie ( $\Delta H_B$ ) die notwendig ist, um 1 mol einer Substanz aus deren Elementen herzustellen (unter Standardbedingungen)

Die Bildungsenthalpie kann aus den Verbrennungsenthalpien der Elemente und der Verbindung berechnet werden:

$$\Delta H_B = \sum \Delta H_{\text{el.}} - \Delta H_{\text{verb.}}$$

## Bindungsenergien:

Die Atome von Molekülen werden durch chemische Bindungen zusammengehalten, das Aufbrechen der Bindungen erfordert Energie,  
Die sogenannte Dissoziationsenergie.

Wenn in mehratomigen Moleküle die Bindungen aufgebrochen werden, so sind die dafür erforderlichen Energien nicht gleich, man errechnet eine mittlere Bindungsenergie.

Die Bindungsenergien hängen natürlich von der Art der Bindung ab, so ist mehr Energie zum Aufbrechen einer Dreifachbindung erforderlich als zum Aufbrechen einer Doppel- oder Einfachbindung.

Gase, der gasförmige Aggregatzustand:

Ein Gas ist stets form- und volumenunbeständig, da die Teilchen keine bestimmte Lage zueinander haben und damit jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum ausfüllen.

Dabei treten aber zwischen den Molekülen Anziehungskräfte auf, die sehr klein sind.

Ein ideales Gas ist so definiert, dass diese Anziehungskräfte so klein sind, dass sie zu vernachlässigen sind.

Ein ideales Gas lässt sich nicht verflüssigen.

Der Zustand eines Gases wird durch die Zustandsvariablen Druck ( $p$ ), Temperatur ( $T$ ), Masse ( $m$ ) und Volumen ( $V$ ) beschrieben.

$$p = f(m, T, V)$$

Der Druck ist abhängig also eine Funktion von Masse, Temperatur und Volumen eines Gases.

Der Druck:

Der Druck ist keine Basisgröße sondern eine abgeleitete Größe:

$p = F/A = \text{Kraft durch Fläche.}$

deshalb auch die Einheit:  $1\text{N/m}^2 = 1\text{Pa}$

Der Atmosphärendruck wurde mit Hilfe eines Quecksilberbarometers gemessen (vgl. Skizze Mortimer S150), es ergibt sich ein mittlerer Druck von 760mm Quecksilbersäule bei 0°C auf Höhe des Meeresspiegels (Normdruck).

Der Normdruck:

beträgt 760 mm Hg-Säule (=760 Torr)

= 1 atm (physikalische Atmosphäre) = 101,325 kPa, = 1,01325 bar

## Der Druck:

An dieser Stelle ist es wichtig zu berücksichtigen, dass es mehrere verschieden Druckeinheiten gibt :

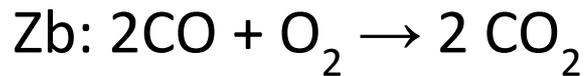
|                          | Pa              | N/mm <sup>2</sup>      | bar                    | kp/cm <sup>2</sup> = at | Torr=mmHg-säule     |
|--------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1Pa = N/m <sup>2</sup>   | 1               | 10 <sup>-6</sup>       | 10 <sup>-5</sup>       | 1.02·10 <sup>-5</sup>   | 0.0075              |
| 1N/mm <sup>2</sup>       | 10 <sup>6</sup> | 1                      | 10                     | 10.2                    | 7.5·10 <sup>3</sup> |
| 1bar                     | 10 <sup>5</sup> | 0.1                    | 1                      | 1.02                    | 750                 |
| 1kp/cm <sup>2</sup> = at | 98100           | 9.81·10 <sup>-2</sup>  | 0.981                  | 1                       | 736                 |
| 1Torr                    | 133             | 0.133·10 <sup>-3</sup> | 0.133·10 <sup>-3</sup> | 1.36·10 <sup>-3</sup>   | 1                   |

Darüber hinaus sind in der Literatur auch noch anglo-amerikanische Druckeinheiten wie zb. psi (pounds per square inch) zu finden..

$$1 \text{ psi} = 0.0703 \text{ kp/cm}^2 = 0.6896 \text{ N/cm}^2$$

## Das Gesetz von Avogadro:

Gleiche Volumina beliebiger Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen.



Alle beteiligten Substanzen sind Gase, es entstehen aus 2 Volumsteilen CO und einem Volumsteil O<sub>2</sub> nicht drei, sondern nur 2 Volumsteile CO<sub>2</sub>, so wie aus 2mol CO und 1 mol O<sub>2</sub> 2mol CO<sub>2</sub> entstehen..

Umgekehrt gilt dann:

Eine gleich große Anzahl an Molekülen zweier Gase beansprucht bei gleichen Druck und Temperaturbedingungen das gleiche Volumen.

Ein Mol eines Gases besteht aus  $6.022 \times 10^{23}$  Molekülen.

Unter Normbedingungen, das heißt bei  $0^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $1\text{atm}$  ( $=1.013\text{ mbar} = 101.325\text{ kPa}$ ) nimmt ein Gas das Volumen von  $22.414\text{ Liter}$  ein.

Normbedingungen:  $0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$ ;  $1\text{ atm} = 760\text{ Torr} = 101.325\text{ kPa}$

Für die Umsetzung von Gasen und deren Berechnung sind die Zustandsgrößen Druck Volumen und Temperatur entscheidend, wichtig ist dann noch in welcher Stoffmenge das Gas vorliegt.

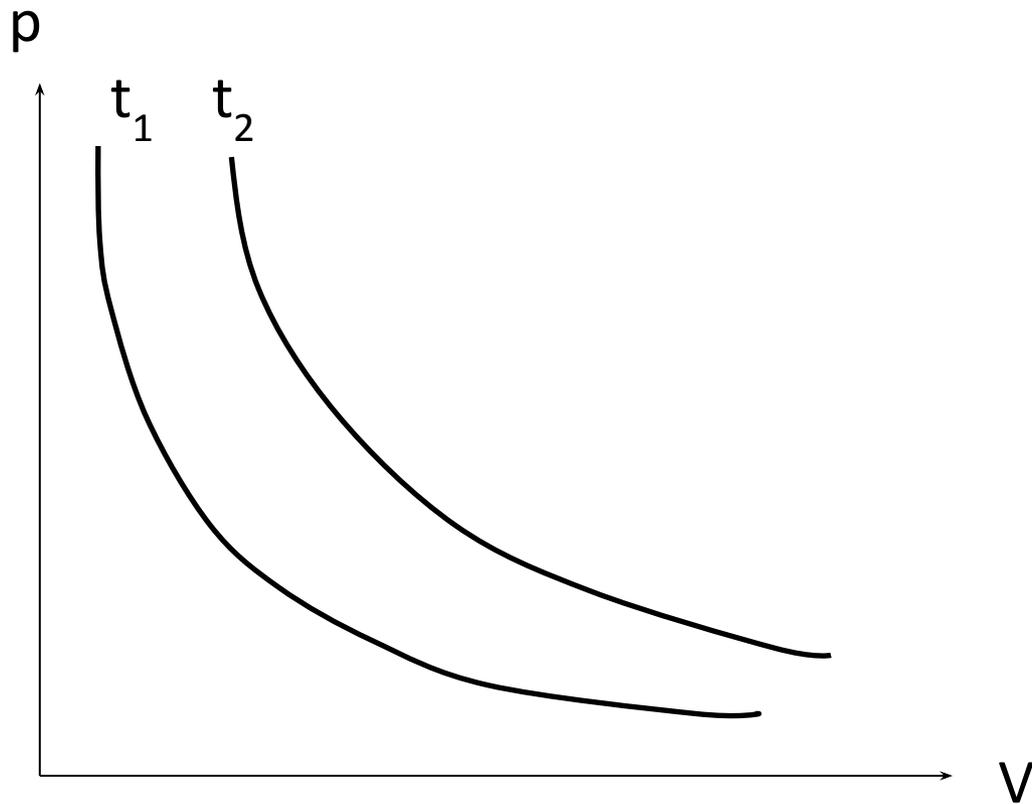
Um solche Zustände zu beschreiben, hat man meist die Bedingungen vereinfacht, indem man eine Zustandsgröße und die Stoffmenge konstant hält.

Bei konstanter Temperatur ( $T = \text{const.}$ ) gilt die Beziehung:

$$p \cdot V = \text{const.} \text{ oder } p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Das Gesetz von Boyle-Mariotte für ISOTHERME Zustände (vgl. Kurve S153 im Mortimer ist eine Isotherme)

Das Gesetz von Boyle-Mariotte für ISOTHERME Zustände:  
Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional  
dem Volumen:



Bei konstantem Druck ( $p = \text{const.}$ ) gilt die Beziehung:

$$V \cdot T = \text{const.} \text{ oder } V_1 \cdot T_2 = V_2 \cdot T_1$$

Das Gesetz von Gay-Lussac für ISOBARE Zustände

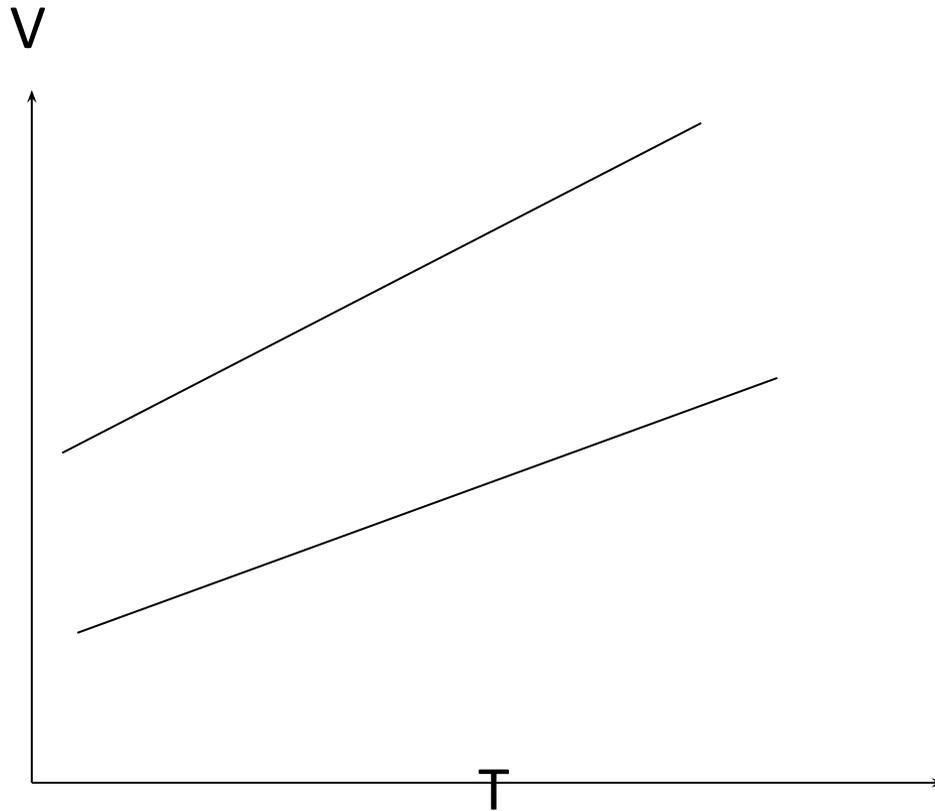
Bei konstantem Volumen ( $V = \text{const.}$ ) gilt die Beziehung:

$$p \cdot T = \text{const.} \text{ oder } p_1 \cdot T_2 = p_2 \cdot T_1$$

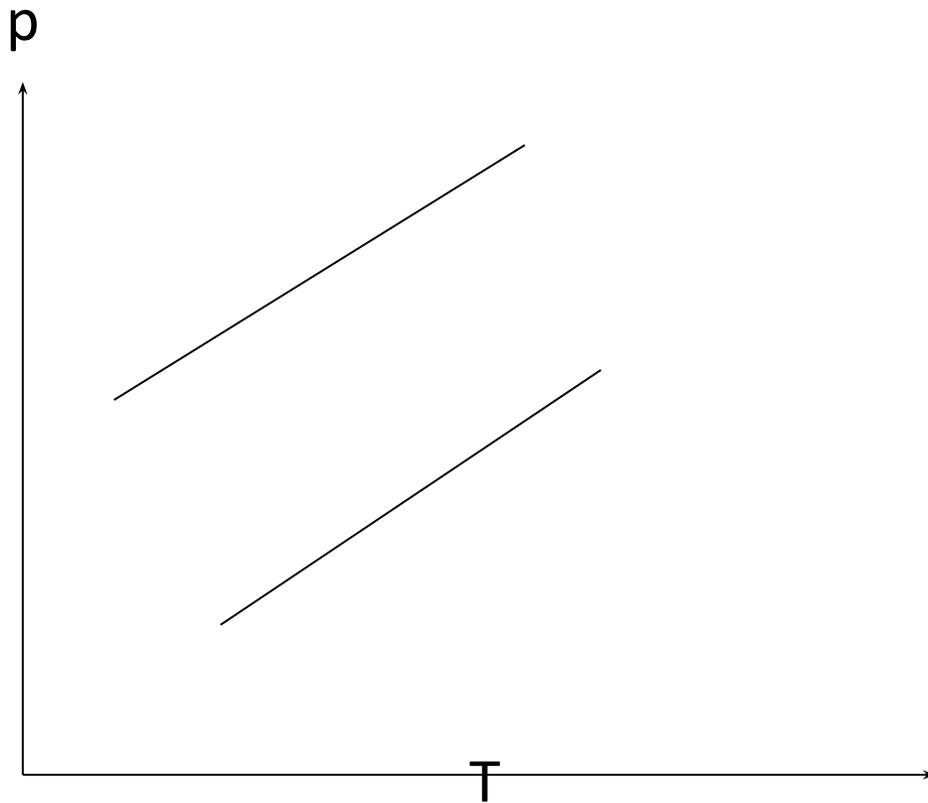
Das Gesetz von Amontons für ISOCHORE Zustände:

Der Druck eines idealen Gases ist proportional der absoluten Temperatur

Das Gesetz von Gay-Lussac für ISOBARE Zustände:  
Das Volumen eines Gases ist proportional der Temperatur



Das Gesetz von Amontons für ISOCHORE Zustände:  
Der Druck eines idealen Gases ist proportional der absoluten  
Temperatur



Die Temperaturen in diesen Formeln werden in Kelvin (K) angegeben.

Es gilt: eine Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  entspricht  $273.15^{\circ}\text{K}$

Auf der Kelvinskala gibt es keine Negativwerte. Sie ist eine absolute Messskala mit einem Nullpunkt, der die völlige Abwesenheit der zu messenden Eigenschaft beinhaltet (Vgl. Längenmaß)

Kelvin beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt, an dem Temperatur = Wärme = Bewegung von Teilchen nicht mehr existiert.

Dh der absolute Nullpunkt ist bei  $-273.15^{\circ}\text{C}$

Eine Kombination aller 3 Gasgesetze ergibt das sogenannte Ideale Gasgesetz:

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

Wobei  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $T$  die Temperatur in K,  $n$  die Anzahl Mol und  $R$  die allgemeine Gaskonstante sind.

$$R = 8.3145 \text{ J/mol K}$$

Diese Gesetz gilt unter gewöhnlichen Bedingungen für die meisten Gase, streng genommen aber für ein hypothetisches ideales Gas, das diese Zusammenhänge auch unter extremen Bedingungen erfüllt.

## Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke:

In Gemischen von Gasen, die nicht miteinander reagieren, setzt sich der Gesamtdruck  $p$  aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten A, B, C usw. zusammen...

$$p = p(A) + p(B) + p(C)..$$

Der Partialdruck entspricht dem Druck den eine Komponente ausüben würde, wenn sie als einziges Gas in gleicher Menge im gleichen Volumen wäre.

Bsp: 1L Gas A; 20kPa + 1L Gas B, 40 kPa werden zusammen in ein Volumen von wieder einem Liter gefüllt und haben dann einen Druck von 60 kPa.

Wenn das Volumen und die Temperatur gleichbleiben, lässt sich der Partialdruck eines Gases in einem Gasgemisch direkt mit dem Stoffmengenanteil berechnen:

Der Stoffmengenanteil von A ergibt sich:

$$X(A) = n(A)/(n(A)+n(B))$$

$$p(A) = X(A) \cdot p$$

Die Summe der Stoffmengenanteile = 1

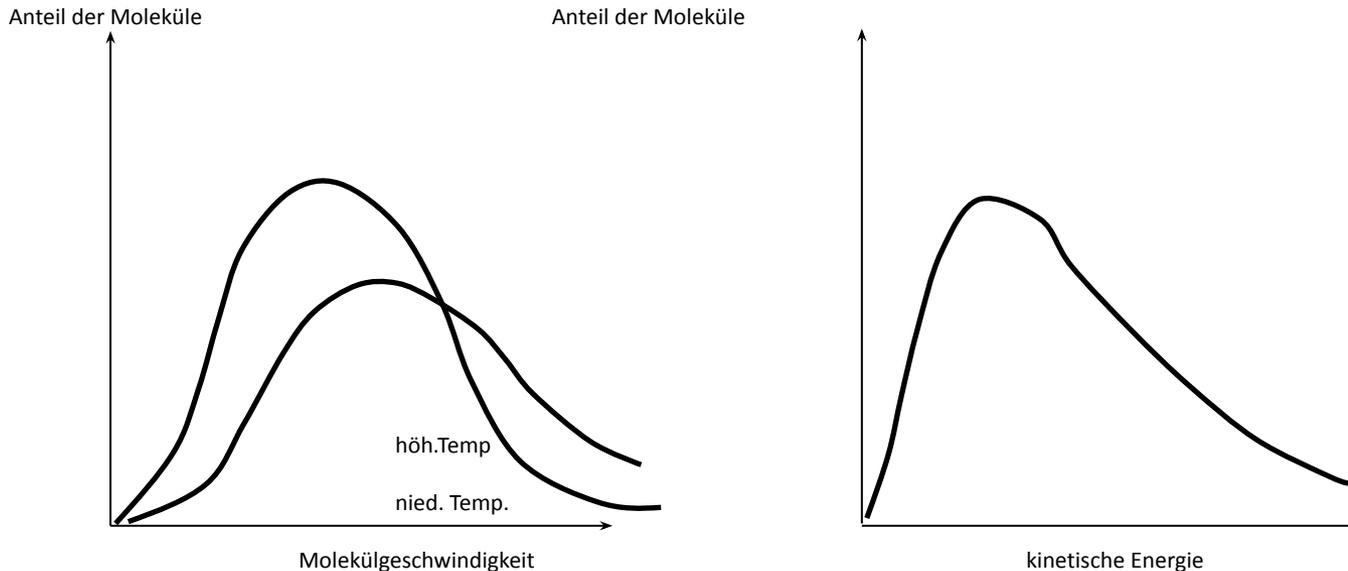
$$1 = X(A) + X(B)$$

# Molekülgeschwindigkeiten in Gasen:

$$v = \sqrt{3RT/M}$$

Dabei folgen die einzelnen Gasmoleküle, die sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen einer statistischen Verteilung der Geschwindigkeiten,

der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung.



Reale Gase:

Unterscheiden sich von idealen (hypothetischen) Gasen dadurch, dass man sie verflüssigen kann:

Es gibt also:

Intermolekulare Anziehungskräfte

Und ein:

Molekularvolumen (ideales Gas: Punktförmige Moleküle ohne Ausdehnung)

Es ergibt sich unter der Berücksichtigung dieser Dinge die van der Waals-Gleichung für reale Gase:

$$(p + n^2 a / V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$

A und b sind Konstanten, die experimentell bestimmt werden müssen und gasspezifisch sind.

## Verflüssigung von Gasen:

Wegen der intermolekularen Anziehungskräfte verhalten sich Moleküle so ähnlich, als hätten sie eine klebrige Oberfläche.

Bei Temperaturabsenkung nehmen die Molekülgeschwindigkeiten ab und die Moleküle bleiben aneinander haften.

Bei Druckerhöhung und/oder Temperaturerniedrigung weicht das Gas immer mehr vom idealen Verhalten ab und wird flüssig.

Je höher die Temperatur, desto höher ist der benötigte Druck, um ein Gas zu verflüssigen.

Für jedes Gas gibt es eine Temperatur, oberhalb der es sich nicht mehr verflüssigen lässt. Egal wie hoch der angewandte Druck ist. Diese Temperatur wird als **kritische Temperatur** bezeichnet.

## Verflüssigung von Gasen:

Der kritische Druck ist der Mindestdruck, der zur Verflüssigung des Gases bei seiner kritischen Temperatur angewandt werden muss.

### Joule-Thompson-Effekt

Verringert man den Druck in einem komprimierten Gas kühlt es dabei ab.

Linde Verfahren: Gas wird komprimiert (erwärmt sich dabei) wird mit Kühlwasser gekühlt, dann mit kalter Luft und durch ein Drosselventil expandiert, die Luft verflüssigt sich teilweise, die kalte gasförmige Luft wird wieder zum Kühlen verwendet...

Vgl. auch Bild Mortimer 10. Aufl. S165

Flüssigkeiten:

Abkühlen eines Gases: die kinetische Energie der Moleküle nimmt ab, sie bleiben aneinander haften, das Gas kondensiert zu einer Flüssigkeit.

In der Flüssigkeit sind alle Moleküle noch in Bewegung, ihre Bewegungsfreiheit ist aber eingeschränkt.

Bei weiterer Abkühlung und Abnahme der kinetischen Energie der Moleküle erstarrt die Flüssigkeit zu einem Feststoff in dem die einzelnen Moleküle einen fixen Platz einnehmen und nur mehr um ihre fixen Positionen schwingen können.

## Intermolekulare Anziehungskräfte:

Bei Molekülen, die aus Atomen unterschiedlicher Elektronegativität aufgebaut sind treten Dipol-Dipol-Kräfte auf, da die Moleküle selbst

Dipole darstellen.

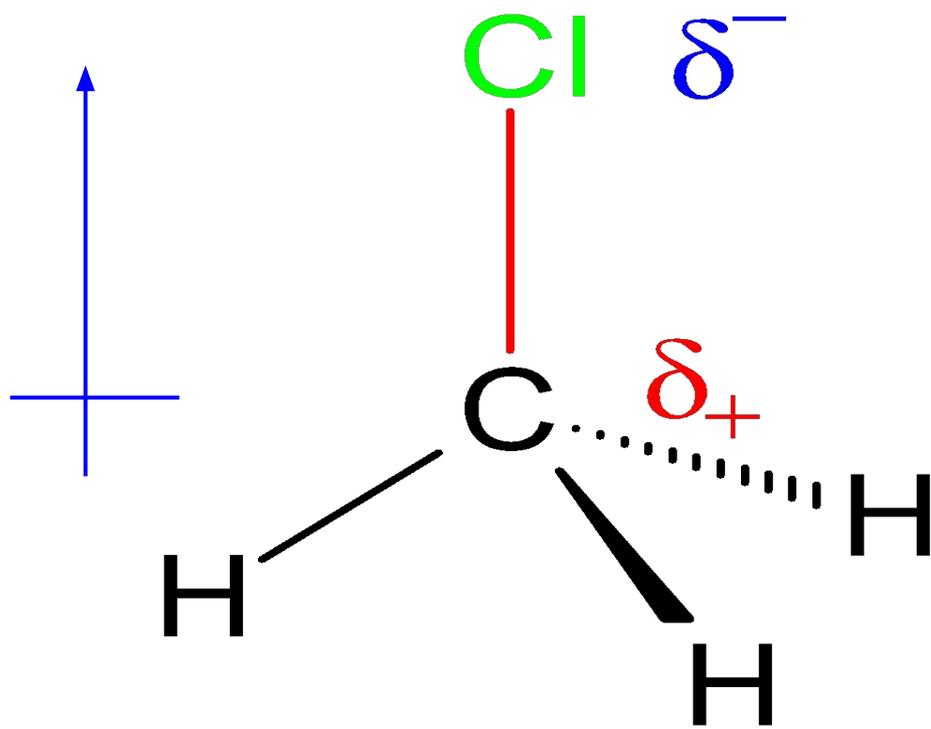
Das Ausmaß der Polarität und die Lage des negativen und positiven

Pols lassen sich mit Hilfe der Elektronegativitätsdifferenzen abschätzen.

Für mehratomige Moleküle muss man die Struktur des Moleküls berücksichtigen.

Beispiele: Methan,  $\text{NH}_3$ ; Wasser

Das gesamte Dipolmoment ist die vektorielle Summe der Einzeldipolmomente.



## Intermolekulare Anziehungskräfte:

Unpolare Moleküle, die über kein Dipolmoment verfügen müssen

auch zusammengehalten werden:

Postuliert von Van der Waals: van der Waals-Kräfte

### Erklärungsmodell von London:

#### London oder Dispersionskräfte:

Man nimmt eine zeitweilige Verformung der Elektronenwolke eines Moleküls, wodurch ein momentaner Dipol entsteht. Dieser momentane Dipol induziert in einem benachbarten Molekül ebenfalls wieder einen momentanen Dipol usw.

Die größten London-Kräfte treten zwischen großen vielatomigen Molekülen auf, die ausgedehnte und leicht polarisierbare Elektronenwolken besitzen.

## Intermolekulare Anziehungskräfte:

Im Normalfall steigt der Siedepunkt von gleichartigen Verbindungen in einer Gruppe mit der Molekularmasse an. Dies ist beispielsweise bei den Wasserstoffverbindungen der 4. Hauptgruppe zu beobachten. Der Siedepunkt nimmt in der Reihenfolge  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$  zu. In den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppen 5 - 7 ist dies nicht der Fall. Hier zeigen die Verbindungen der zweiten Periode einen wesentlich höheren Siedepunkt, als aufgrund ihres Molekulargewichts zu erwarten wäre. Der Grund für diesen Unterschied liegt in den verschiedenen zwischenmolekularen Kräften. Bei den Elementen der 4. Gruppe treten nur Van

# Intermolekulare Anziehungskräfte:

In den höheren Gruppenverhalten sich die Elemente der dritten und der höheren Perioden im Wesentlichen, wie es zu erwarten wäre.

Bei den Elementen der zweiten Periode hingegen ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Wasserstoff und dem jeweiligen Element so groß, dass der Wasserstoff stark positiv polarisiert ist.

Es kann dadurch zur elektrostatischen Wechselwirkung mit freien Elektronenpaaren an benachbarten Molekülen kommen, welche eine negative Partialladung tragen.

# Intermolekulare Anziehungskräfte:

## 2.te Periode des Periodensystems:

Li Be B C N O F Ne

## die dazugehörigen Wasserstoffverbindungen:

LiH BeH<sub>2</sub> BH<sub>3</sub> CH<sub>4</sub> NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O HF -

Am beeindruckendsten ist dieser Effekt beim Wasser zu beobachten. Ausgehend von seinem Molekulargewicht unter Extrapolation der Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen in dieser Gruppe, sollte Wasser einen Siedepunkt um ca.  $-100^{\circ}\text{C}$  besitzen, tatsächlich liegt sein Siedepunkt unter Normaldruck – wie wir alle wissen – bei  $+100^{\circ}\text{C}$ . Der Grund dafür sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen.

## Intermolekulare Anziehungskräfte:

Nun könnte berechtigterweise der Einwand kommen, dass in Fluorwasserstoff HF die Polarisierung aufgrund der höheren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Wasserstoff und Fluor viel stärker ist. Das ist richtig, allerdings kann im Fall des Wassers jedes Molekül mit zwei seiner Nachbarn über die zwei positiv polarisierten Wasserstoffatome wechselwirken, was zu einer weitaus besseren Wechselwirkung im Verbund führt. Die Wasserstoffbrückenbindungen bewirken, dass die einzelnen Moleküle in der Flüssigkeit festgehalten werden und beim Erhitzen wesentlich schwerer in die Gasphase übertreten.









Wasserstoffbrückenbindungen können auch zwischen unterschiedlichen Molekülen auftreten. Für ihr Auftreten muss das Molekül, das den Wasserstoff zur Verfügung stellt (der so genannte H-Donor), eine stark polare Bindung zum Wasserstoff aufweisen (das H-Atom muss eine hohe Partialladung  $\delta^+$  aufweisen), d.h., die Bindungsstärke der H-Brückenbindung nimmt mit steigender Elektronegativität des Bindungspartners zu ( $N < O < F$ ). Gleichzeitig muss der Protonenakzeptor ein relativ kleines Atom mit freien Elektronenpaaren sein. Starke H-Brückenbindungen bilden sich daher nur bei F-, O- und N-Verbindungen aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind, wie oben bereits erwähnt, von entscheidendem Einfluss beim abnormen Verhalten des Wassers.

Im Wasser treten im Mittel doppelt so viele H-Brücken wie z.B. beim HF auf. Dabei ist jedes O-Atom tetraedrisch von 4 H-Atomen umgeben. Im gefrorenen Zustand, also im Eis, führt dies zur Bildung von sehr großen Hohlräumen und damit zu einer Verringerung der Dichte und einer Vergrößerung des Volumens. Daher besitzt Wasser seine höchste Dichte nicht, wie zu erwarten wäre, im festen Zustand, d.h.  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sondern bei ca.  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Auch die hohe Löslichkeit einiger O- und N-Verbindungen in Wasser, wie z.B. Ammoniak oder Methanol, ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen.

Der flüssige Zustand:

Moleküle in der Flüssigkeit werden von zwischenmolekularen Kräften zusammengehalten. Die Moleküle nehmen aber keine fixen Plätze ein. Daher haben Flüssigkeiten ein bestimmtes Volumen, behalten aber keine bestimmte Form.

Druckänderungen haben geringen Einfluss, Temperaturerhöhung führt in der Regel zu einer leichten Volumszunahme.

Der flüssige Zustand:

Die Viskosität von Flüssigkeiten, dem Fließen einen Widerstand entgegenzusetzen ist auf die zwischenmolekulare Anziehung zurückzuführen.

Viskositätsmessung gibt Aufschluss über Stärke der Anziehungskräfte.

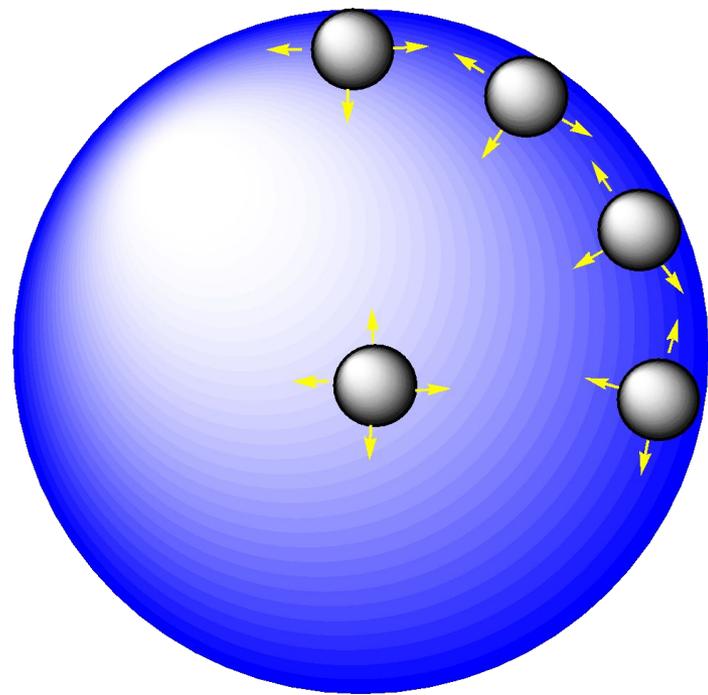
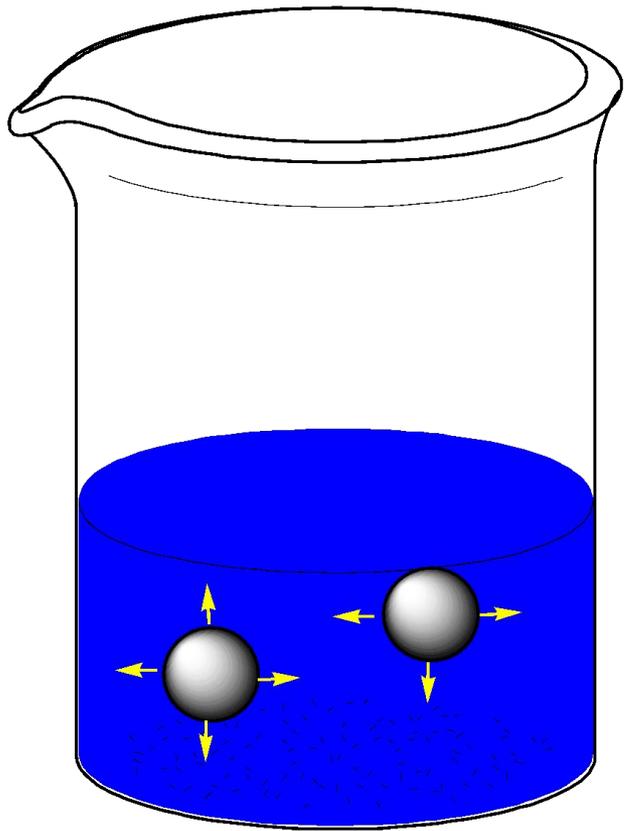
Temperaturabhängig: Viskosität sinkt bei steigender Temperatur.

Der flüssige Zustand:

Die Oberflächenspannung geht auch auf zwischenmolekulare Anziehungskräfte zurück, Moleküle an der Oberfläche werden einseitig in das innere der Flüssigkeit gezogen. Deshalb hat eine Flüssigkeit die Tendenz die Oberfläche so klein als möglich zu gestalten. (Tropfenbildung)

Die Oberflächenspannung ist ein Maß für die nach innen gerichtete Kraft an der Flüssigkeitsoberfläche, sie nimmt mit steigender Temperatur ab.

Viskositätsmessung gibt Aufschluss über Stärke der Anziehungskräfte.



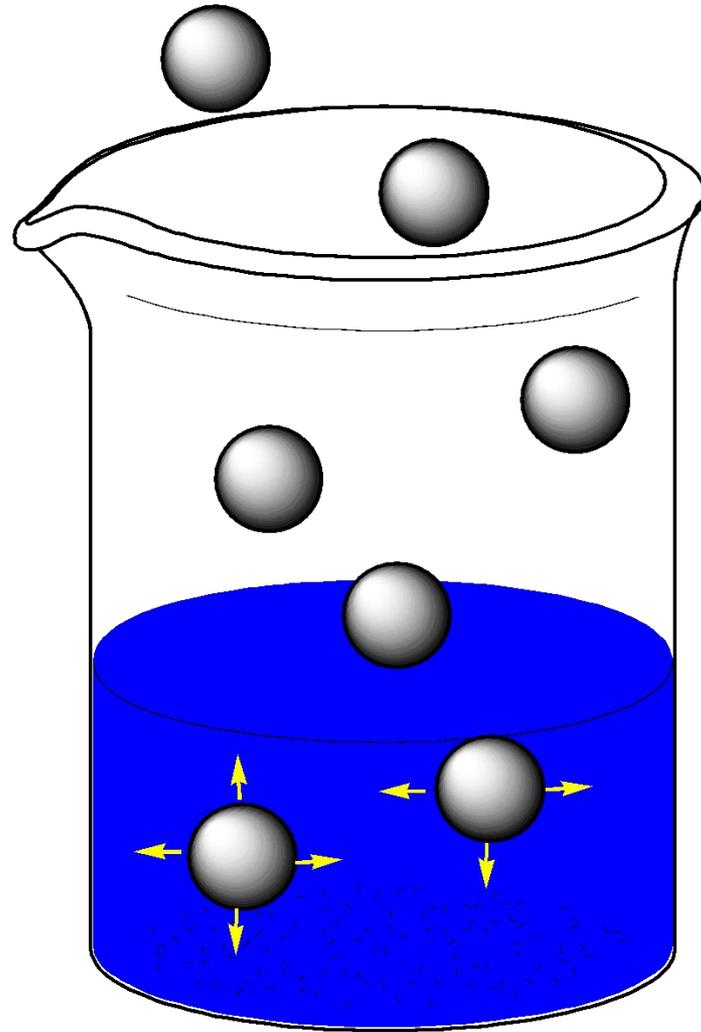
## Verdampfung:

Erhöht man die Temperatur einer Flüssigkeit so weit, dass ihr Dampfdruck gleich groß wie der Atmosphärendruck wird, beginnt die Flüssigkeit zu sieden, der Siedepunkt der Flüssigkeit ist erreicht.

Auf die Moleküle bezogen bedeutet das, dass diese so viel kinetische Energie zugeführt bekommen, dass es ihnen gelingt die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und gasförmigen Raum darüber zu durchdringen.

Die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit ändert sich nicht, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist.

Bsp. Man kann Wasser bei normalen Atmosphärendruck nicht höher als  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzen ! Alle Energie wird für den Durchtritt in die Gasphase verwendet ! Deshalb ändert sich die Temperatur nicht !



- **Der Siedepunkt einer Flüssigkeit hängt vom äußeren Druck ab !**

- Deshalb können hochsiedende Flüssigkeiten bei vermindertem Druck bei tieferer Temperatur zum Sieden gebracht werden.
- Praktische Anwendung: Vakuumdestillation.

## Die molare Verdampfungsenthalpie

Ist jene Wärmemenge, die einem Mol einer Flüssigkeit zugeführt werden muss, um sie bei einer bestimmten Temperatur zu verdampfen.

Der Betrag der Verdampfungsenthalpie steht in direktem Zusammenhang mit der Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte.

Zusätzlich wird noch Energie zum Ausdehnen (Volumsarbeit) benötigt, da Gase ein weit größeres Volumen als Flüssigkeiten einnehmen.

Bsp: aus 1 ml Wasser entstehen bei 100°C 1700ml Dampf.

Wird ein Mol eines Gases zur Verflüssigung gebracht, so spricht man von molarer Kondensationsenthalpie, sie ist zahlenmäßig gleich groß wie die molare Verdampfungsenthalpie, nur mit umgekehrtem Vorzeichen.

Der Gefrierpunkt:

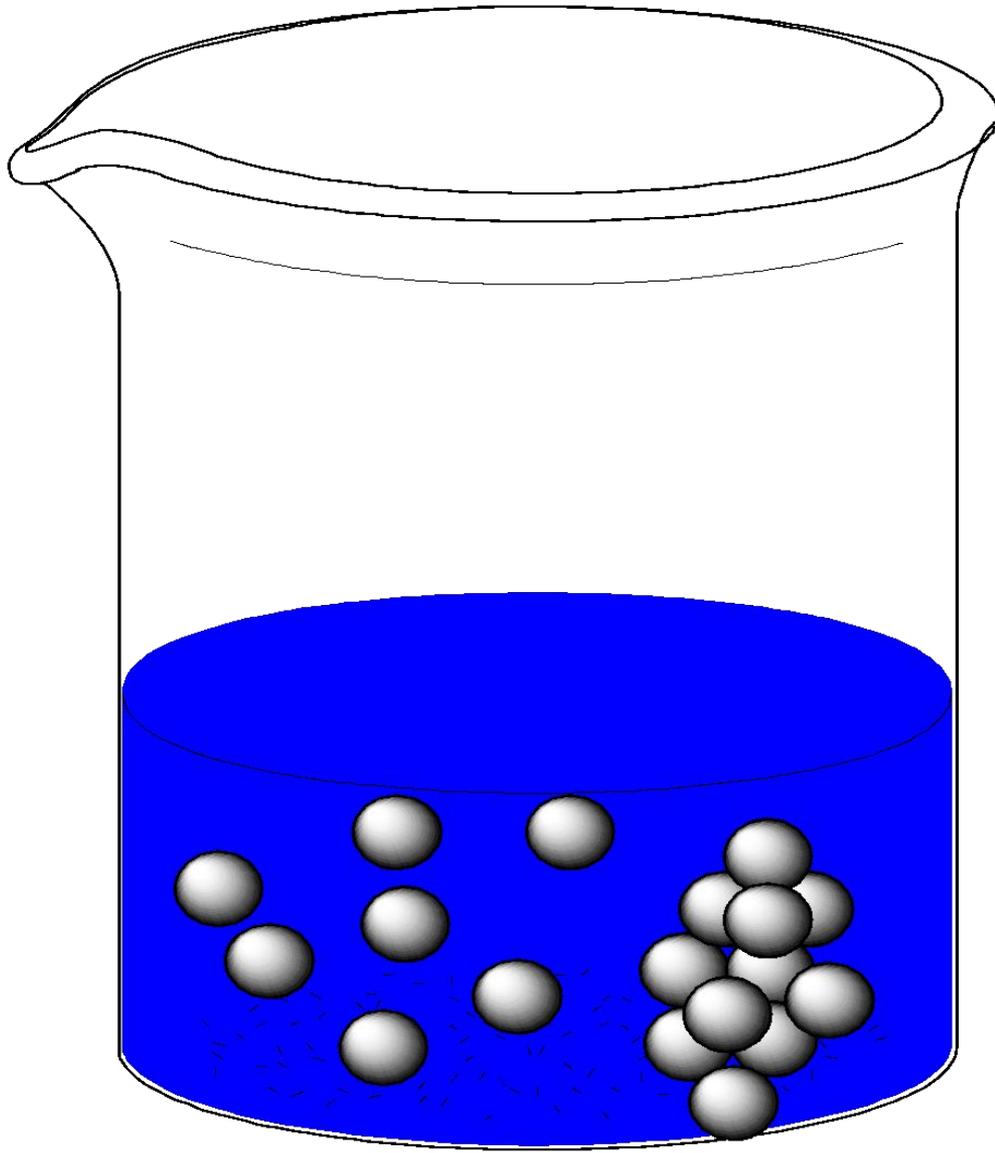
Beim Abkühlen einer Flüssigkeit:

Die Molekülbewegungen werden immer langsamer, ab einer bestimmten Temperatur beginnen sich die Moleküle zu einem geordneten Kristall zusammenzufügen. Die Substanz beginnt zu gefrieren.

Der normale Gefrierpunkt: Ist die Temperatur bei der Flüssigkeit und Festkörper beim Normdruck 101,3 kPa im Gleichgewicht stehen.

Während des Gefrierens (solange noch Flüssigkeit vorhanden ist) bleibt die Temperatur konstant. Alle Energie geht in den Aufbau des Kristalls. Umgekehrt bleibt beim Auftauen die Temperatur solange am Gefrierpunkt solange noch gefrorener Anteil vorhanden ist.

Die Wärmemenge, die einem Mol Substanz beim Gefrieren entzogen werden muss ist die molare Kristallisationsenthalpie.



Manchmal setzen die Moleküle einer Flüssigkeit ihre Bewegungen auch beim Abkühlen unter den Gefrierpunkt fort, man erhält eine unterkühlte Flüssigkeit.

Manche Flüssigkeiten können sich über längeren Zeitraum in unterkühltem Zustand halten. Werden sie weiter abgekühlt: Erstarrung ohne Kristallisation: amorphe Feststoffe, Gläser.

Glas ist beispielsweise eine sehr sehr zähflüssige Flüssigkeit mit einer extrem hohen Viskosität.

Amorphe Feststoffe erweichen, kristalline Feststoffe haben einen genau definierten Schmelzpunkt (charakteristisch für jede Substanz !) der dem Gefrierpunkt entspricht.

Molare Schmelzenthalpie = molare Kristallisationsenthalpie  
(nur umgekehrtes Vorzeichen !)

## Dampfdruck von Festkörpern:

In Kristallen schwingen Moleküle um ihre fixierten Positionen, es gibt aber eine ähnliche Verteilung der Schwingungsenergie wie für die kinetische Energie bei Flüssigkeiten und Gasen..

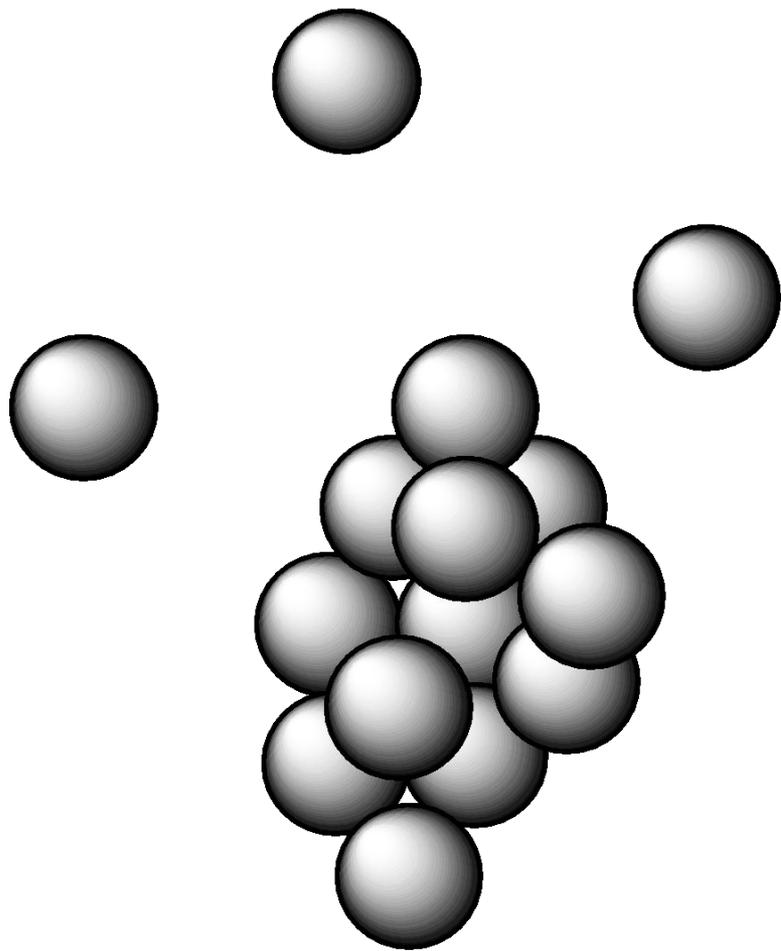
Energiereiche Moleküle an der Oberfläche können die Anziehungskräfte überwinden und in die Gasphase entweichen.

Dampfdruck eines Feststoffs ist ein Maß für die Anzahl der Moleküle, die in der Gasphase sind (im Gleichgewichtszustand)

Der Dampfdruck ist umso geringer, je größer die Anziehungskräfte im Kristall sind.

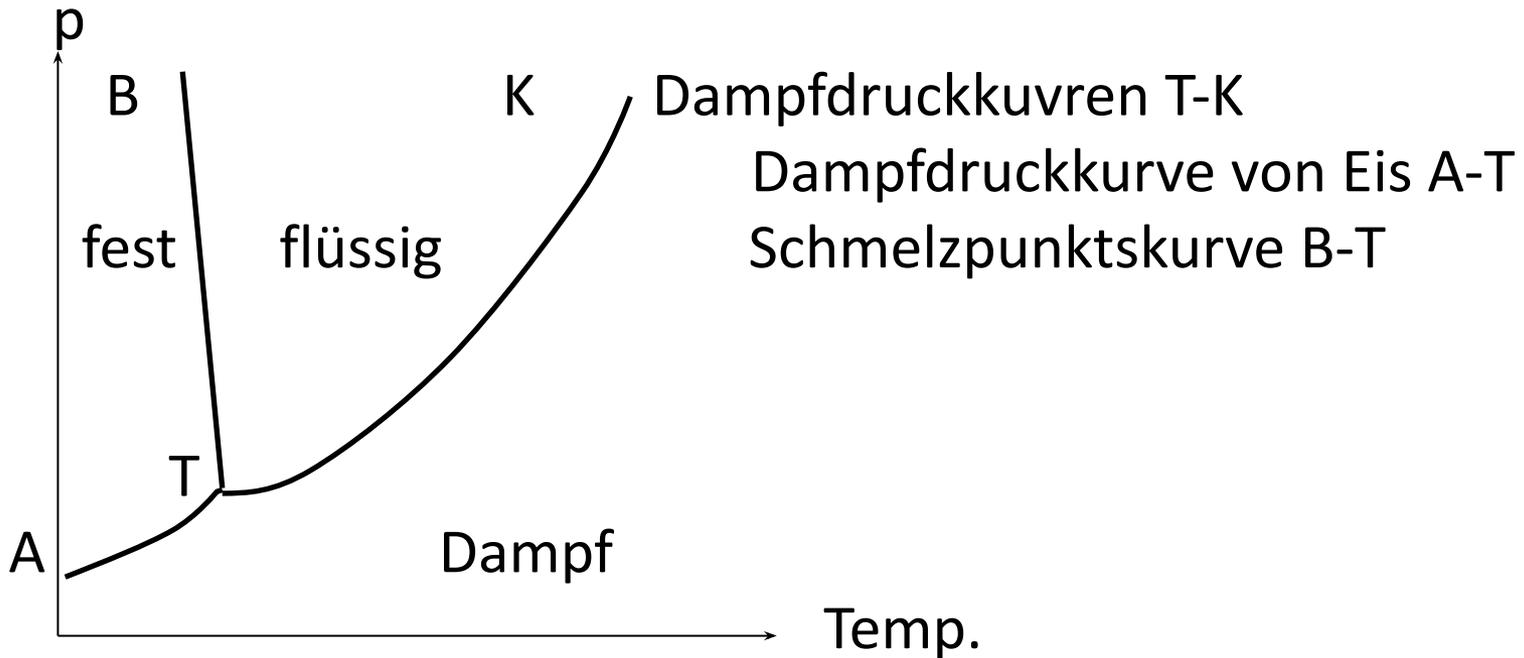
Ionenverbindungen haben sehr geringe Dampfdrücke.

Der Dampfdruck eines Feststoffs nimmt mit der Temperatur zu.



## Phasendiagramme:

Phasendiagramme sind Druck-Temperaturdiagramme aus man ablesen kann, wann eine Substanz fest flüssig oder gasförmig ist. Es handelt sich dabei um Ein-Komponentensysteme



T: Tripelpunkt bei Wasser:  $0.01\text{ °C}$   $6,11\text{ mbar}$ :

Alle drei Phasen liegen nebeneinander vor.

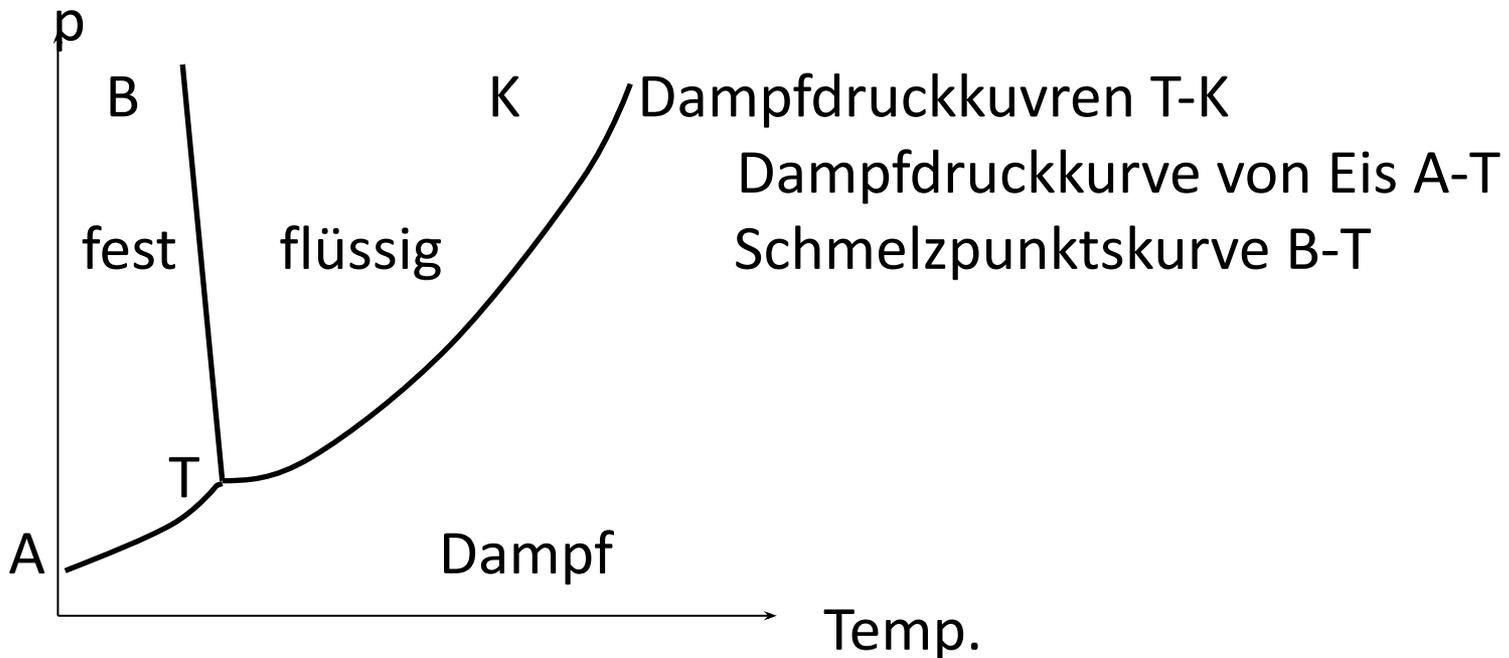
Durch Temperaturänderung verursachte Phasenänderung bei konstantem Druck entlang einer horizontalen Geraden ablesbar.

Durch Druckänderung verursachte Phasenänderung bei konstanter Temperatur entlang einer vertikalen Geraden ablesbar.

Direkte Phasenumwandlung von Festkörper zu Dampf, ohne das Auftreten von Flüssigkeit: Sublimation Molare Sublimationsenthalpie.

Dampfdruckkurven enden am kritischen Punkt. Bei Zuständen über dem kritischen Punkt gibt es keinen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas.

Der Zustand wird als überkritisch oder fluid bezeichnet.



Feststoffe:

Üblicherweise kristallin.

In einem Kristall sind die Teilchen geordnet, die Atome sind zwar nicht in Ruhe, sie bewegen sich nur in Form von Schwingungen um festgelegte Plätze

Die Ordnung ist dreidimensional-periodisch und symmetrisch.

In einem amorphen Feststoff haben die Atome feste Plätze aber keine periodische Ordnung

Kristallographie:

Lehre des Aufbaus, der Eigenschaften und der Symmetrie von Kristallen.

Arten Kristalliner Feststoffe:

Ionenkristalle:

Bestehen aus negativ und positiv geladenen Ionen und werden durch elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten.  
Hohe Schmelzpunkte

Versucht man einen Ionenkristall zu deformieren, die Schichten gegeneinander zu verschieben, so würden gleichnamige Ladungen übereinander zu liegen kommen, der Kristall zerbricht.

Ionenverbindungen leiten in gelöstem oder geschmolzenem Zustand den elektrischen Strom, der Ladungstransport erfolgt durch Ionen.

Man bezeichnet sie auch als **Ionenleiter, Leiter zweiter Klasse** oder **zweiter Ordnung**.

Im festen Zustand leiten sie nicht.

Arten Kristalliner Feststoffe:

Molekülkristalle:

Moleküle werden durch London und Dipol-Dipol Kräfte zusammengehalten.

Diese Kräfte sind wesentlich geringer als elektrostatische Anziehungskräfte.

Schmelzpunkte daher niedriger, je nach Stärke der Anziehungskräfte.

Molekülkristalle sind im Allgemeinen Nichtleiter.

## Gerüststrukturen:

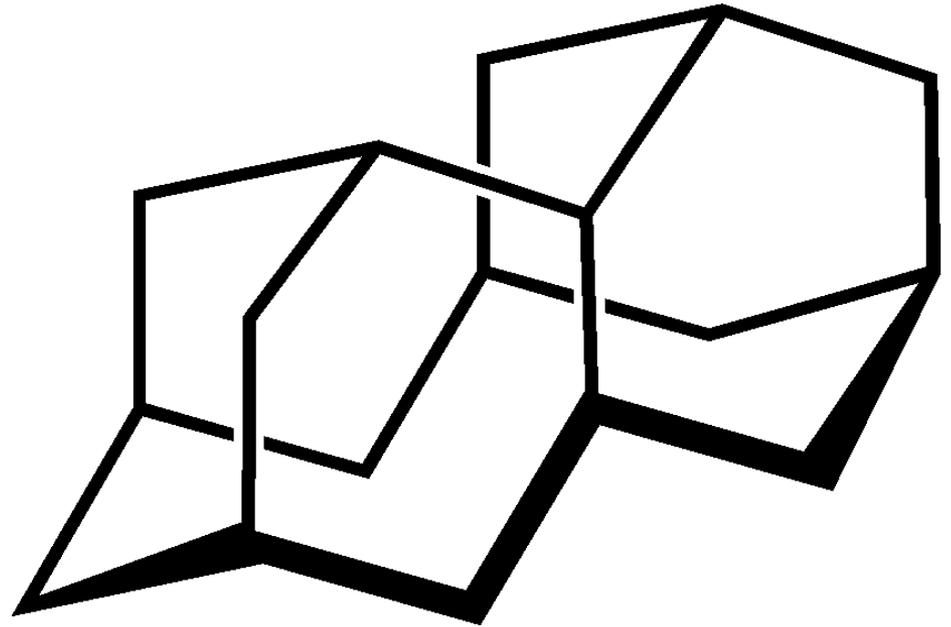
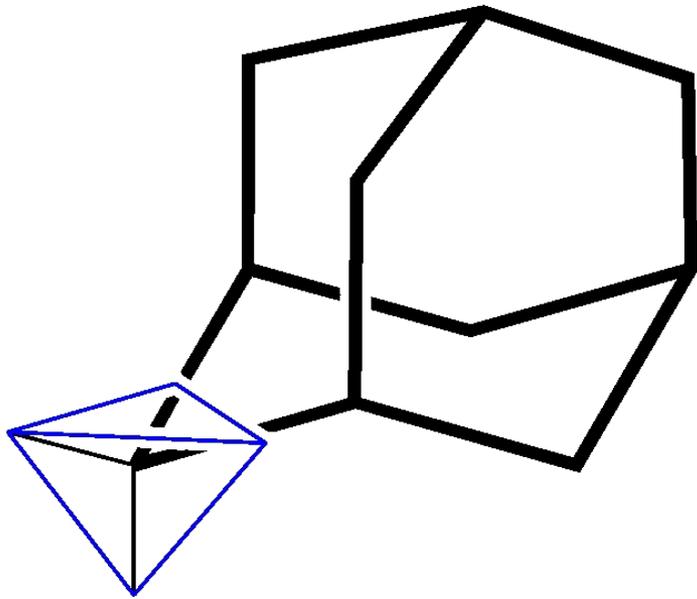
Hier werden die Atome durch ein Netzwerk kovalenter Bindungen zusammengehalten.

Bei dreidimensionaler vernetzter Struktur kann der ganze Kristall als ein einziges Molekül betrachtet werden.

Beispiel: Diamant

Die Schmelzpunkte solcher Kristalle sind sehr hoch, da kovalente Bindungen aufgebrochen werden müssen um die Substanz zum Schmelzen zu bringen, sie leiten den Strom gewöhnlich nicht.

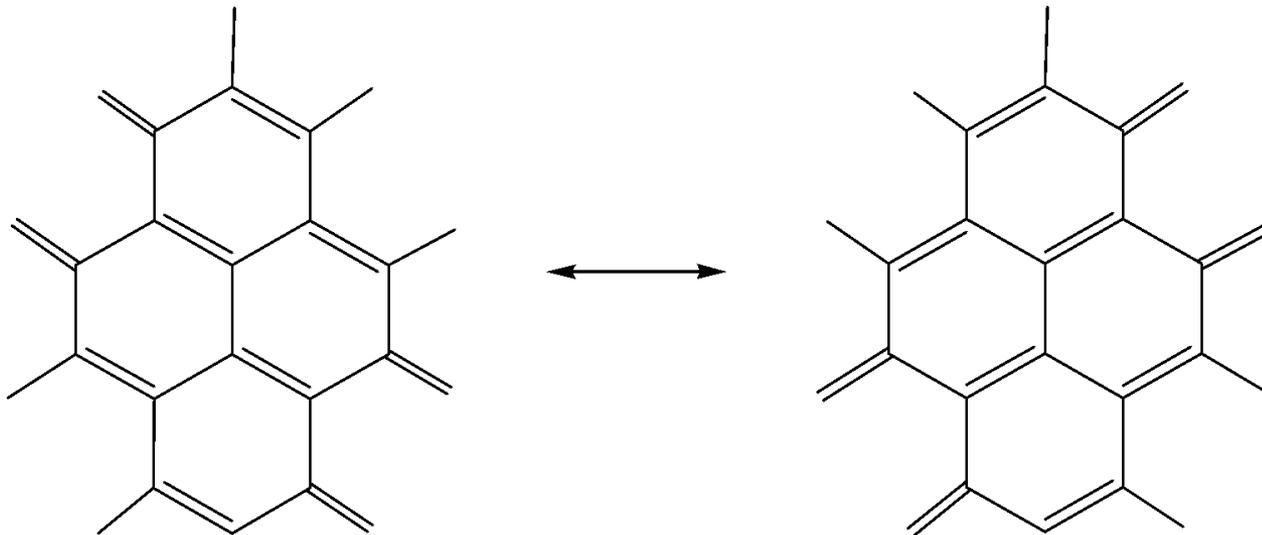
# Gerüststrukturen: Diamantgitter



Gerüststrukturen:

Es kann aber auch sein, dass nicht der ganze Kristall eine Molekülstruktur hat, sondern mehrere Moleküle in Schichten, die durch London-Kräfte zusammengehalten werden, vorliegen. Diese Schichten sind leicht verschiebbar, die Schmelzpunkte dennoch hoch.

Beispiel: Graphit:



Graphit leitet den elektrischen Strom

Gerüststrukturen: Graphit:

Metallische Kristalle:

Metall Atome sitzen an den Gitterplätzen des Kristalls und haben ihre Valenzelektronen über das ganze Kristall als gemeinsames Elektronengas verteilt.

Starke Bindung, hohe Schmelzpunkte, gut deformierbar, wegen der frei beweglichen Elektronen:

Metallischer Glanz, außerdem sind Metalle gute elektrische Leiter, die Ladung wird durch Elektronen transportiert, sie sind Elektronenleiter oder Leiter erster Klasse oder erster Ordnung.

Kristallstrukturen:

Die dreidimensional- periodische Anordnung der Teilchen in einem

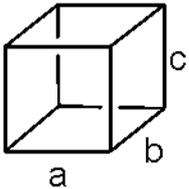
Kristall ist seine Kristallstruktur.

Aus einer Kristallstruktur kann man ein Kristallgitter mit lauter gleichen Elementarzellen ableiten.

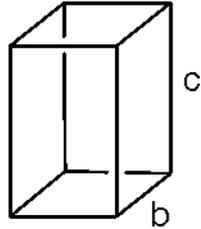
Die Elementarzelle wird von den Basisvektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  aufgespannt, mit den Winkeln zwischen ihnen,  $(\alpha, \beta, \gamma)$  ergeben sie die sechs Gitterparameter (Gitterkonstanten)

Die chemische Zusammensetzung in einer Elementarzelle entspricht exakt der Zusammensetzung der Substanz.

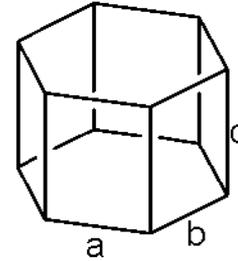
# Elementarzellen:



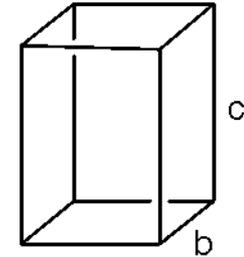
kubisch:  
 $a=b=c$ ,  
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



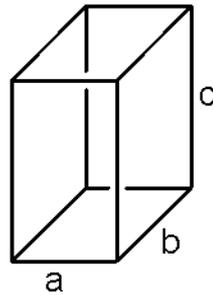
tetragonal:  
 $a=b \neq c$ ,  
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



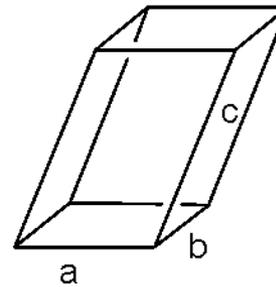
hexagonal, trigonal:  
 $a=b \neq c$ ,  
 $\alpha=\beta=90^\circ$   
 $\gamma=120^\circ$



rhombisch:  
 $a \neq b \neq c$ ,  
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



monoklin:  
 $a \neq b \neq c$ ,  
 $\alpha=\gamma=90^\circ$   
 $\beta \neq 90^\circ$



rhombisch:  
 $a \neq b \neq c$ ,  
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

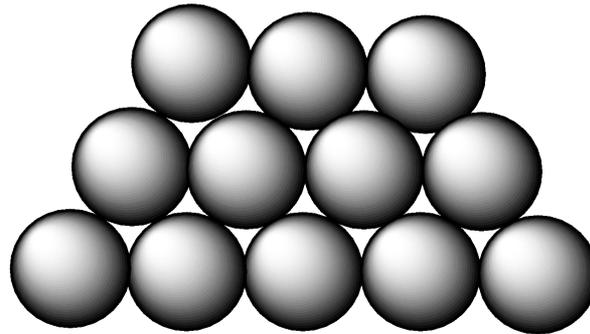
# Kristallstrukturen von Metallen:

Kubisch innenzentrierte Kugelpackung

Raumerfüllung 68%

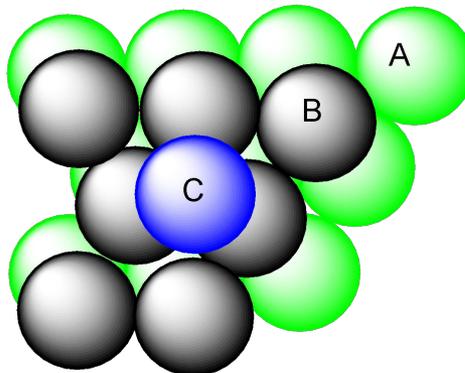
Hexagonal dichteste Kugelpackung (Stapelfolge A B A B)

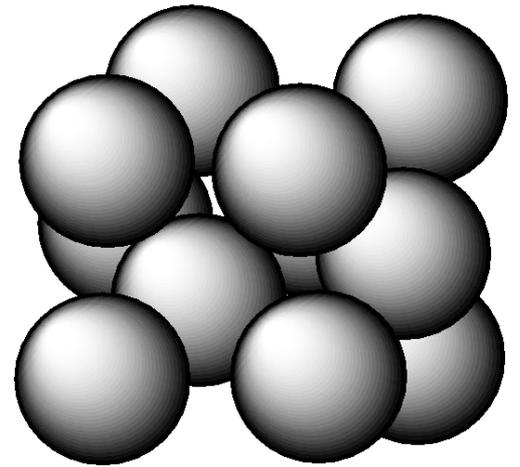
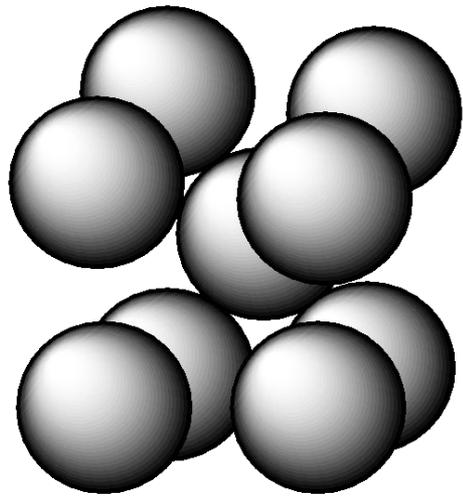
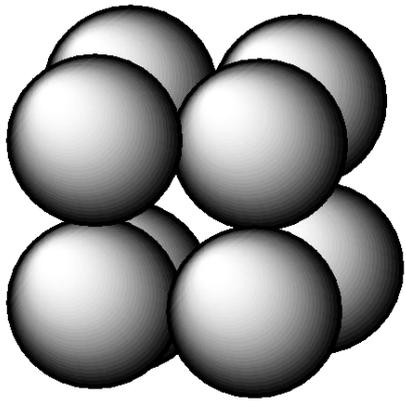
Raumerfüllung 74%



Kubisch dichteste Kugelpackung (Stapelfolge A B C A B C)

Raumerfüllung 74%





Lösungen:

Lösungsmittel, Solvens liegt üblicherweise in größerer Menge vor.

Gelöste Stoffe.

Manche Stoffe sind in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar (vollständige Mischbarkeit) andere nur begrenzt. Die Nichtmischbarkeit kann auch auf einen bestimmten Konzentrationsbereich beschränkt sein (Mischungslücke)

Gase sind immer beliebig miteinander mischbar.  
Löslichkeit eines Stoffes entspricht der maximalen Stoffmenge, die bei gegebener Temperatur und gegebenem Lösungsmittel unter Bildung eines stabilen Systems in einer bestimmten Menge der Lösung enthalten sein kann.

Lösungen:

Die Menge eines gelösten Stoffes in einem bestimmten Volumen wird als Konzentration bezeichnet.

Verdünnte Lösungen haben eine geringe, konzentrierte Lösungen eine hohe Konzentration eines Stoffes.

Setzt man mehr Stoff zu einer Lösung zu, als sich darin lösen kann, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper, und gelöstem Stoff ein, es entsteht eine gesättigte Lösung, deren Konzentration der Löslichkeit des gelösten Stoffes entspricht.

Lösungen:

Eine ungesättigte Lösung hat eine geringere Konzentration als eine gesättigte.

Eine übersättigte Lösung eine höher Konzentration als eine gesättigte, hier liegt ein metastabiler Zustand vor, der durch Zugabe von Impfkristallen behoben werden kann: Es scheidet sich dann genau so viel Feststoff als Bodenkörper ab, dass eine gesättigte Lösung entsteht.

kleine Kristalle entstehen bei kurzzeitiger Übersättigung

Große Kristalle bei geringer Übersättigung und langsamen Wachstum.

Mischbarkeit, der Auflösungsprozess:

„Gleiches löst sich in Gleichem“

Polare Substanzen lösen sich in polaren Lösungsmitteln,  
Unpolare in unpolaren Lösungsmitteln

Warum ?

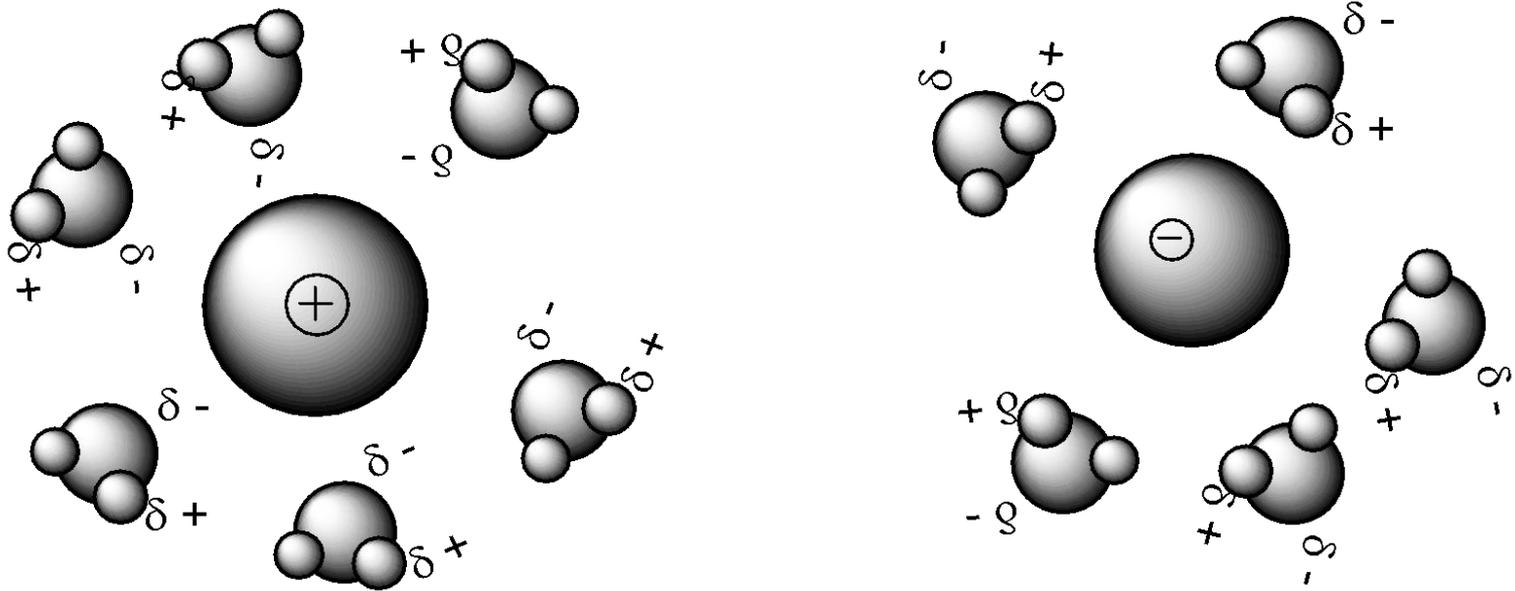
Heptan ist eine unpolare Substanz zwischen den Molekülen herrschen nur London-Kräfte.

Wasser ist eine polare Substanz, es herrschen elektrostatische Anziehungskräfte, Wasserstoffbrücken.

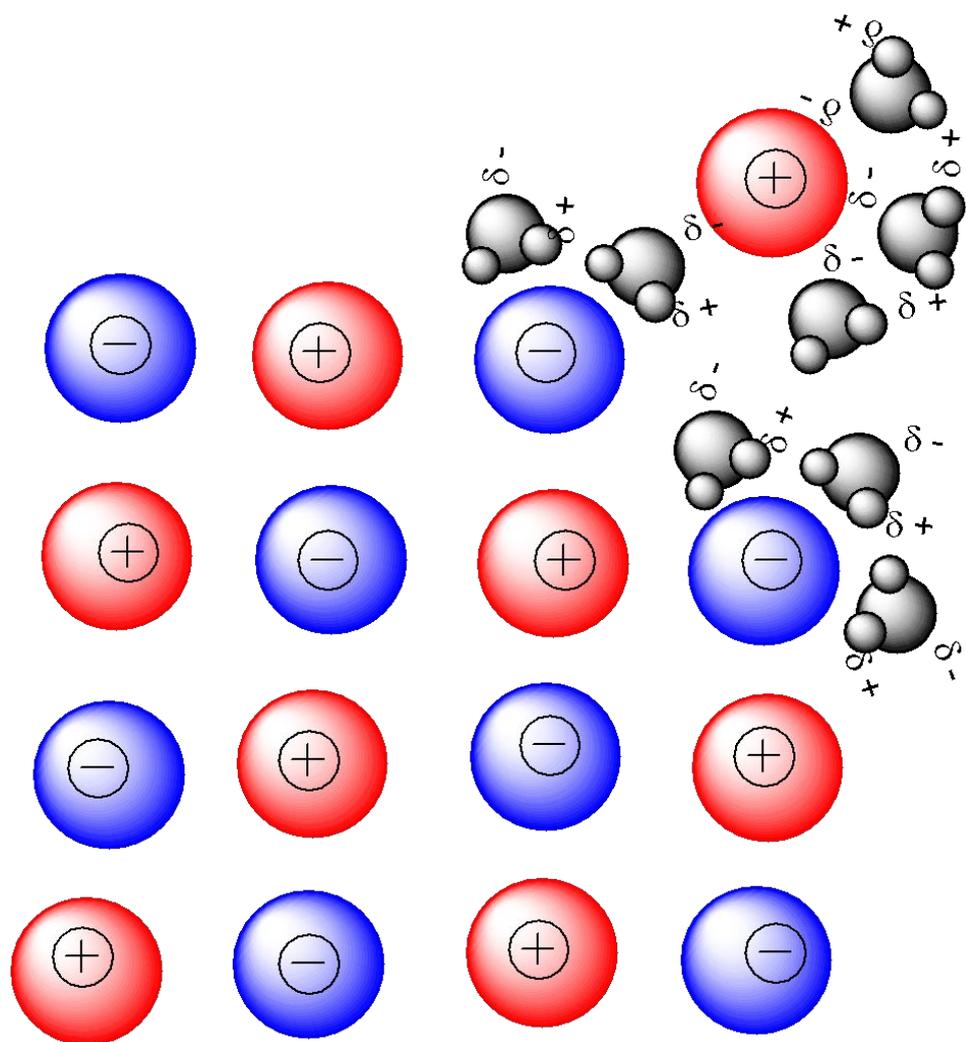
Die viel geringeren London Kräfte sind nicht in der Lage die Wasserstoffbrücken zu durchbrechen, sodass sich die Ether-moleküle nicht zwischen die Wassermoleküle schieben können, die beiden Flüssigkeiten sind nicht miteinander mischbar...

Hydratisierte, solvatisierte Ionen:

Ionen werden, falls es sich beim Solvens um ein polares Lösungsmittel handelt von Lösungsmittelmolekülen so umgeben, dass der Teil des Lösungsmittelmoleküls der die dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt, dem Ion zugewandt ist. Das heißt, positive Ionen (Kationen) werden so umgeben dass die  $\delta^-$ -Ladung dem Kation zugewandt ist. Die Ionen werden stabilisiert.



# Auflösung eine Ionenkristalls in Wasser



Bei dem hypothetischen Prozess, dass Ionen aus dem Gaszustand in gelöste, hydratisierte Ionen übergeführt werden wird Energie freigesetzt.

Hydratations- bzw. allgemein Solvationsenthalpie.

Zwischen der Höhe der Solvationsenergie und den Anziehungskräften zwischen gelöstem Stoff und Solvens besteht ein direkter Zusammenhang.

Beim Konzentrieren von Lösungen beginnt ein Kristallisationsprozess, während der Kristallisation können auch solvatisierte Ionen in den Kristall eingebaut werden. Man spricht im Fall von Wasser von Kristallwasser:

Angabe: zb.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und spricht von Kalziumchlorid mit sechs Wasser od. Kalziumchlorid hexahydrat.

Lösungsenthalpie:

Wird eine Substanz in einem Lösungsmittel gelöst, wird Energie freigesetzt oder verbraucht.

Bei konstantem Druck nennt man die Wärmemenge Lösungsenthalpie.

Die beim Auflösen umgesetzte Energie setzt sich zusammen aus der Energie, die gebraucht wird, um die Teilchen voneinander zu trennen (dh, in einem Ionenkristall müssen die elektrostatische Anziehungskräfte überwunden werden) und der Energie die bei der Solvatation der Teilchen freigesetzt wird.

Genaugenommen muss das Lösen einiger Wasserstoffbrücken auch noch berücksichtigt werden.

Konzentrationsangaben für Lösungen:

$$\text{Massenanteil } w: w(x) = \frac{m(x)}{m(\text{Lösung})}$$

Der Massenanteil  $w$  eines gelösten Stoffes  $X$  ist bezogen auf die gesamte Masse der Lösung.

Der mit 100 multiplizierte Wert gibt die Massenprozent an !

Beispiel : 5g KCl + 95 g Wasser geben 100g einer 5%igen KCl-Lösung mit dem Massenanteil  $w = 0.05$

Weiter Möglichkeiten: Angabe in mg/g, oder ppm (parts per million, zb Mikrogramm/Gramm

Oder ppb parts per billion (eine Billion ist im angelsächsischen Raum gleich unserer Milliarde !) zb: Nanogramm/Gramm

Konzentrationsangaben für Lösungen:

$$\text{Stoffmengenanteil: } x(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B) + n(C)}$$

Der Stoffmengenanteil (Molenbruch) einer Substanz A in einer Lösung ist das Verhältnis der Stoffmenge der Substanz A zur gesamten Stoffmenge aller Stoffe in der Lösung.

Multipliziert mit 100 erhält man die Mol%

Die Summe der Stoffmengenanteile = 1

$$x(A) + x(B) + x(C) = 1$$

Konzentrationsangaben für Lösungen:

$$\text{Stoffmengenkonzentration: } c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{Lösung})}$$

Die Stoffmengenkonzentration (molare Konzentration) gibt die Menge des gelösten Stoffes pro Volumen Lösung an.

Angabe in Mol/Liter, wobei sich das auf einen Liter der fertigen Lösung bezieht !

Bezeichnung auch als Molarität:

Zb eine 0.05 molare  $\text{CaCl}_2$  Lösung enthält 0.05 Mol  $\text{CaCl}_2$  in einem Liter Lösung.

Frage: sind in einer 5M  $\text{CaCl}_2$  Lösung mehr oder weniger  $\text{CaCl}_2$  enthalten als in einer 5M  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ?

Frage: sind in einer 5%  $\text{CaCl}_2$  Lösung mehr oder weniger  $\text{CaCl}_2$  enthalten als in einer 5%  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ?

## Konzentrationsangaben für Lösungen:

Normalität: Angabe N

Gibt die Äquivalente einer gelösten Substanz in einem Liter Lösung an.

Bsp. Eine 1N NaOH enthält 1 mol NaOH pro Liter Lösung,

Eine 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aber nur 0.5 mol Schwefelsäure pro Liter,

da ein halbes Mol Schwefelsäure von einem Mol Natronlauge neutralisiert werden.

Molalität:  $b = \text{mol gelöster Stoff/kg Lösungsmittel}$

Gibt die Stoffmenge einer gelösten Stoffes in Mol pro Kilogramm Lösungsmittel an !

Zb: Wird eine NaCl Lösung mit einer Molalität von 1 aus ein Mol NaCl + 1kg Wasser bestehen..

Frage: Welche Lösung ist konzentrierter ? Eine 1 molare NaCl oder eine 1 molale NaCl Lösung ?

Konzentrationsangaben für Lösungen:

Massenkonzentration (Konzentrationen beziehen sich immer auf Volumen) Angabe in zb. g/ml

$$b(x) = \frac{m(x)}{V(\text{Lösung})}$$

Volumskonzentration

$$\sigma(x) = \frac{V(x)}{V(\text{Lösung})}$$

Volumenanteil (Volumenbruch)

$$\phi(A) = \frac{V(A)}{V(A) + V(B) + V(C)}$$

Multipliziert mit 100 ergeben sich die Volumsprozent, Vol%

Frage: Enthält ein Wein ( $\rho = 0.98\text{g/ml}$ ) mit 11,3% Alkohol ( $\rho = 0.79\text{g/ml}$ ) mehr oder weniger Alkohol als einer mit 11.3 Vol% ?

11.3 g Alkohol in 100 g Wein

11.3ml Alkohol = 8.93 g in 100ml = 98 g

Dh. 8.93 g in 98 g, wieviel in 100 g: 9.11 g, das heißt der Wein mit 11.3

Vol% enthält nur 9.1 Gewichtsprozent Ethanol.

## Dampfdruck von Lösungen:

### Roult'sches Gesetz:

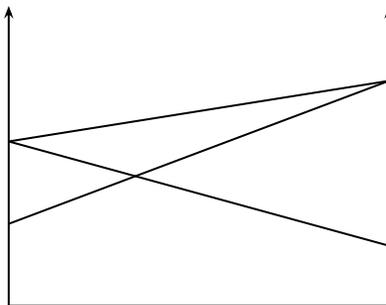
Der Dampfdruck  $p$  einer Lösung aus den Komponenten A und B ergibt sich aus der Summe der Dampfdrücke  $p(A)$  und  $p(B)$  der Komponenten.

$$p = p(A) + p(B)$$

Ideale Lösung: Die intermolekularen Kräfte zwischen den Bestandteilen A und B sind gleich groß wie zwischen A und A und zwischen B und B. Unter diesen Umständen entspricht der Partialdruck von A dem Dampfdruck von reinem A multipliziert mit dem Stoffmengenanteil:

$$p(A) = x(A) \cdot p_0(A)$$

$p$

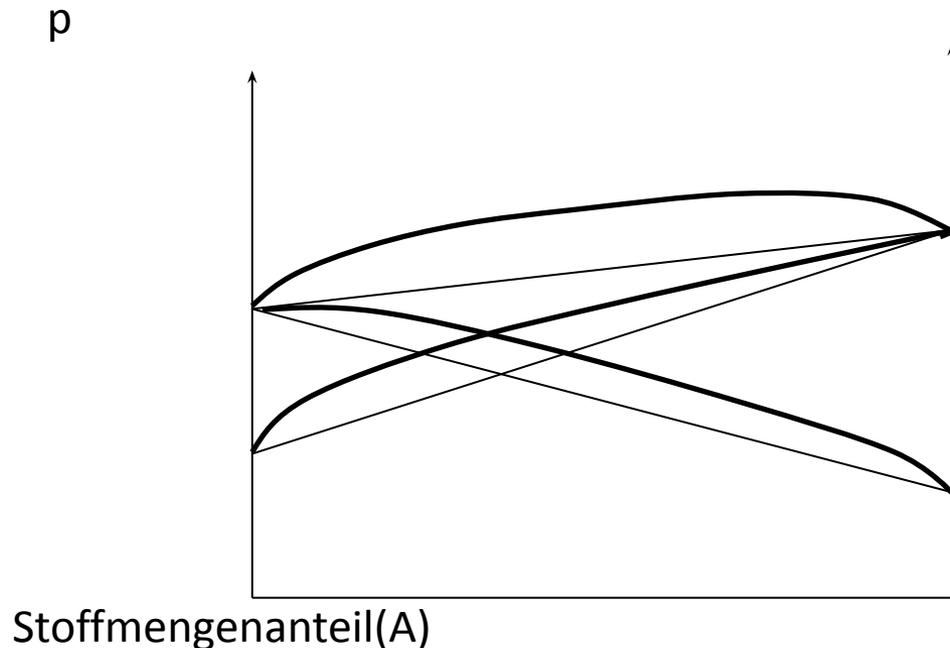


Stoffmengenanteil(A)

# Dampfdruck von Lösungen:

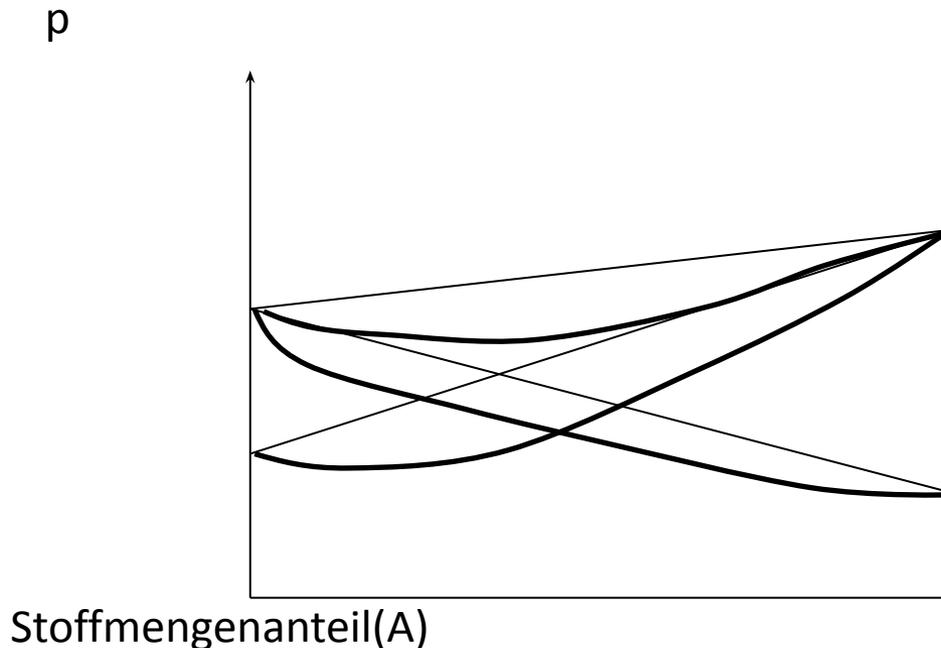
Abweichungen von diesem Diagramm:

Sind die Anziehungskräfte zwischen A und B geringer als zwischen A und A und zwischen B und B kommt es zu positiven Abweichungen der Dampfdruckkurve, A und B „mögen“ sich nicht, stoßen sich sozusagen ab und dies äußert sich in einem erhöhten Dampfdruck.



## Dampfdruck von Lösungen:

Sind die Anziehungskräfte zwischen A und B höher als zwischen A und A und zwischen B und B kommt es zu negativen Abweichungen der Dampfdruckkurve, A und B „mögen“ sich lieber als A und A und B und B, ziehen sich sozusagen an und dies äußert sich in einem erniedrigten Dampfdruck.



## Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen:

Die Dampfdruckerniedrigung der Lösungen nichtflüchtiger Substanzen hat Auswirkungen auf deren Siede und Gefrierpunkte.

Da beim Siedepunkt der Atmosphärendruck erreicht werden muß, muß im Fall eines erniedrigten Ausgangsdampfdrucks die Temperatur zusätzlich erhöht werden um den Atmosphärendruck zu erreichen. Dh, der Siedepunkt erhöht sich dementsprechend.

Für ein gegebenes Lösungsmittel und einen gegebenen Stoffmengenanteil ist die Siedepunktserhöhung immer gleich groß, unabhängig vom gelösten Stoff.

Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T_s = E_s \cdot b$$

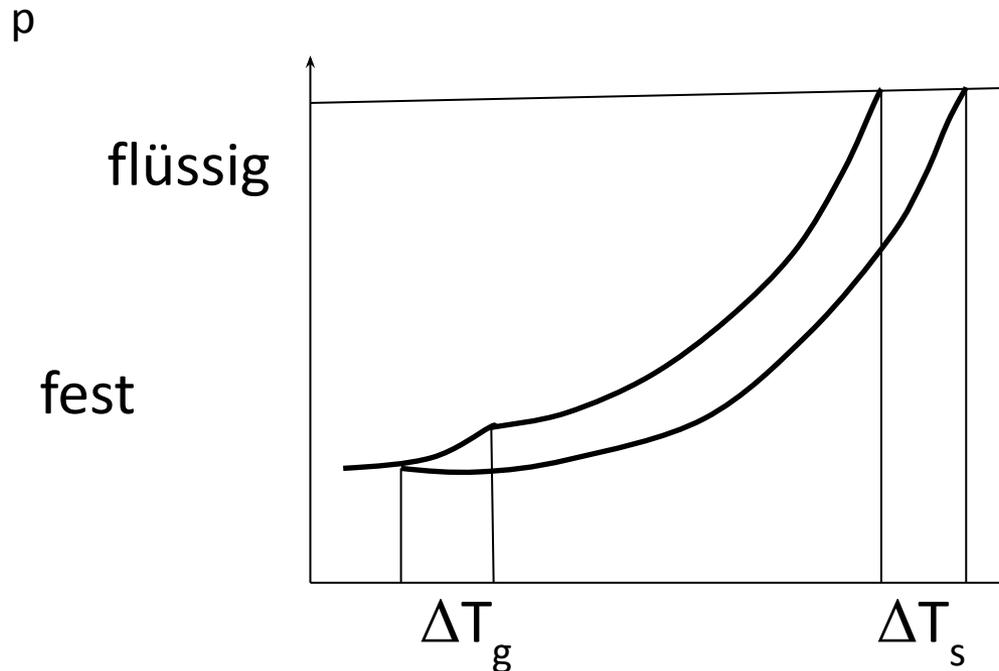
$E_s$  = molale Siedepunktserhöhung,  $b$  = Molalität

## Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen:

Beim Gefrierpunkt ist der Dampfdruck der flüssigen und der festen Phase gleich groß.

Da die Lösung einen niedrigeren Dampfdruck besitzt schneidet ihre Dampfdruckkurve jene des Feststoffs bei einer niedrigeren Temperatur, der Gefrierpunkt ist erniedrigt. Der Siedepunkt erhöht.

Dampfdruckkurven:



Gefrierpunktserniedrigung:  $\Delta T_G = E_G \cdot b$

$E_G$  = molale Gefrierpunktserniedrigung,  $b$  = Molalität

Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung können zur Bestimmung der Molmasse herangezogen werden, die Methoden werden Ebullioskopie bzw. Kryoskopie genannt

Beispiel 14.8, Mortimer Seite 225

Osmose:

Wanderung durch eine semipermeable (halbdurchlässige) Membran. Die Membran hält größere Teilchen zurück, kleinere Moleküle werden durchgelassen.

Beispiel: Zellwand.

Versuch: U-Rohr, in der Mitte Membran, links reines Wasser, auf der rechten Seite Zuckerlösung in gleicher Höhe eingefüllt, mit der Zeit steigt der Flüssigkeitsspiegel im rechten U-Rohr, da Wassermoleküle durch die Membran diffundieren und die Zuckerlösung verdünnen. Der Druck der durch den Anstieg des Flüssigkeitsspiegel entsteht heißt osmotischer Druck.

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

Osmose:

Durch Messung des osmotischen Druckes kann ebenfalls das Molekulargewicht einer unbekanntem Substanz berechnet werden.

Beispiel 14.10 S226

Osmose hat große physiologische Bedeutung,

Beispiel rote Blutkörperchen haben eine semipermeable Membran als Zellwand.

Werden sie von reinem Wasser umgeben, steigt der osmotische Druck im Inneren an, die Zelle platzt.

Werden sie von einer konzentrierteren Salzlösung umgeben, tritt Wasser aus der Zelle aus, die Zelle trocknet ein.

Deshalb müssen Injektionslösungen immer isotonisch sein, dh sie müssen den gleichen osmotischen Druck wie Blut haben.

Eine physiologische Kochsalzlösung ist 0.95% ig.

## Auftrennung der Bestandteile von Lösungen:

### Destillation:

Handelt es sich um eine Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes in einem flüchtigen Lösungsmittel, so wird das flüchtige Lösungsmittel einfach abgedampft und die nichtflüchtige Substanz bleibt zurück.

Besteht die Mischung aus zwei flüchtigen Verbindungen so macht man sich folgendes zunutze:

Über einer idealen Lösung ist im Dampf immer die flüchtigere Komponente angereichert, da sie einen höheren Dampfdruck hat. Wird der Dampf kondensiert und nochmals verdampft, reichert sich die flüchtigere Komponente erneut an, so dass sie irgendwann rein vorliegt. Man spricht von fraktionierter Destillation oder Rektifikation.







Manche Mischungen bilden sogenannte azeotrope Mischungen aus. Bei Azeotrope Mischungen haben der Dampf und die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung und durch Sieden wird die Zusammensetzung nicht verändert. Sie verhalten sich wie siedende Reinstoffe.

Beispielsweise bilden Alkohol und Wasser ein Azeotrop aus, ein Grund warum 100%iger Alkohol nicht durch Destillation gewonnen werden kann.

Beim mehrfachen Destillieren eines Ethanol-Wasser-Gemisches erhält man ein Azeotrop aus 95,58 % Ethanol und 4,42 % Wasser, das durch Destillation nicht weiter zu trennen ist und bei 78,17 °C siedet.

Es gibt mehrer Typen von Azeotropen, die zwei wichtigsten sind solche mit einem Siedepunktsmaximum und solche mit einem Siedepunktsminimum (zeichnen, siehe Beilage)

## Elektrolytlösungen:

Enthält eine wässrige Lösung Ionen, so leitet sie den elektrischen Strom.

Wasser selbst leitet den elektrischen Strom schwach, da auch hier Ionen vorliegen.



Ein Elektrolyt leitet den elektrischen Strom besser als Wasser, er liegt zumindest teilweise in Form von Ionen vor.

Verbindungen, die gelöst nur als Moleküle vorliegen sind Nichtelektrolyte.

Starke Elektrolyte: liegen in wässriger Lösung praktisch vollständig als Ionen vor. (vollständig dissoziiert)

Schwache Elektrolyte: teilweise in Ionen gespalten (dissoziiert, ionisiert)

## Elektrolytlösungen:

Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Elektrolytlösung weicht von der eines Nichtelektrolyten ab, da in einer Elektrolytlösung mehr gelöste Teilchen vorhanden sind: zB entstehen aus 1 mol NaCl 2 mol Ionen. Dh, für eine NaCl-Lösung wird ein doppelt so großer Effekt betreffend die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung erwartet wie für zB einer Zuckerlösung gleicher Molarität. (vgl Tab. 12.2 Mortimer)

Diesem Umstand wird durch die Einführung des van't Hoff'schen Faktors  $i$  Rechnung getragen: er ist für NaCl 2, für  $MgCl_2$  3 und berücksichtigt wieviel Mol Ionen aus einem Mol Ausgangsverbindung entstehen..

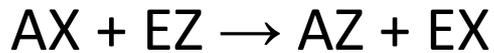
$$\Delta T_G = i \cdot E_G \cdot b$$

$$\Delta T_S = i \cdot E_S \cdot b$$

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

## Methathesereaktionen:

Methathese-Reaktionen sind Austausch-Reaktionen der allgemeinen Gleichung:

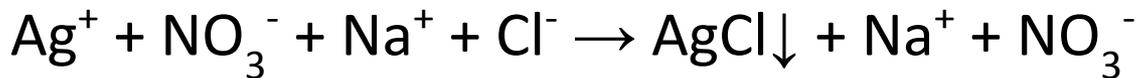


Kationen und Anionen tauschen ihre Partner aus, die Reaktionen finden meist in wässrigem Milieu statt und laufen schnell ab.

Beispiel:

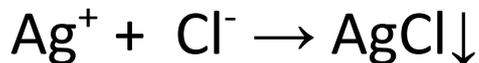


Als Ionen formuliert:



Das Silberchlorid ist schwerlöslich, es bildet sich ein Niederschlag, es fällt aus, man spricht von einer Fällungsreaktion. Die

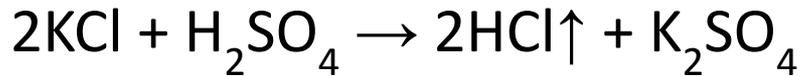
Nettoionengleichung lautet:



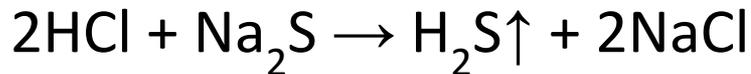
Reaktionen in wässriger Lösung:

Daneben gibt es auch Metathese-Reaktionen bei denen es zur Gasentwicklung kommt:

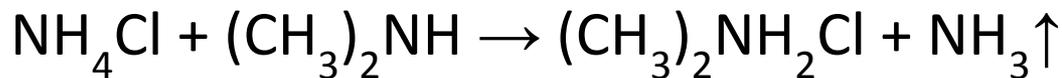
Zb. (formulieren Sie die Ionen und die Nettoionengleichung !)



Hier entweicht Salzsäuregas, die stärkere (oder weniger flüchtige) Säure verdrängt die schwächer aus ihrem Salz !



Das gleiche gilt auch für Basen !

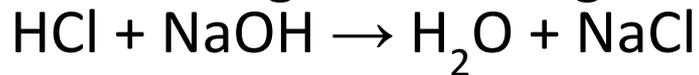


Reaktionen in wässriger Lösung:

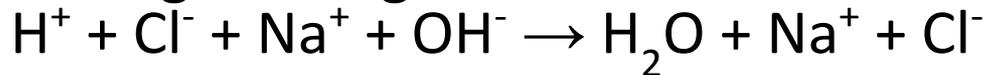
Metathese-Reaktionen bei denen ein schwacher Elektrolyt gebildet wird:

Diese Elektrolyte liegen nur zum Teil dissoziiert vor.  
Beispiel: Säure Basen-Neutralisation:

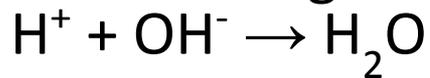
Vollständige Gleichung:



Ionengleichung:



Nettoionengleichung:



Bei Metathese-Reaktionen, bei denen Kationen und Anionen ausgetauscht werden entstehen also schwerlösliche Niederschläge, schwache Elektrolyten oder Gase, die aus dem Reaktionsgemisch entweichen.

Löslichkeit von Feststoffen:

Einteilung der Ionenverbindungen nach ihrer Löslichkeit in Wasser ist nicht ohne weiteres möglich,

Keine Verbindung ist vollständig unlöslich.

Lösliche Substanzen: Verbindungen, die sich zu mehr als 10g/kg bei 25°C lösen.

Unlösliche Substanzen: weniger als 1 g/kg bei 25°C löslich.

Dazwischen: gering lösliche Verbindungen.

Gase:

Reaktion der Gase mit Wasser zB  $\text{SO}_2$  bildet die instabile  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{CO}_2$  die instabile  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Schwache Elektrolyte:

Nur tw. dissoziiert leiten daher den elektrischen Strom schlechter.

Bsp.:

Essigsäure, Salpetrige Säure

Starke Elektrolyte: vollst. dissoziiert. Bsp.:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw..

Lösliche Hydroxide sind starke Elektrolyte und starke Basen, Salze sind starke Elektrolyte.

# Redoxreaktionen

Um einen Reduktions- oder Oxidationsvorgang richtig beschreiben zu können ist die Ermittlung der Oxidationszahlen der jeweiligen beteiligten Elemente unumgänglich.

Oxidationszahlen:

Fiktive Ladungen, die nach bestimmten Regeln zugewiesen werden:

- Ein einzelnes Atom oder ein Atom in einem Element hat die Oxidationszahl 0.
- Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist mit der Ionenladung identisch.
- Die Summe der Oxidationszahlen eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions.
- Die Summe der Oxidationszahlen eines ungeladenen Moleküls ist 0.

# Redoxreaktionen

- Fluor als elektronegativstes Element hat eine Oxidationszahl von -I.
- Sauerstoff als zweitelektronegativstes Element hat meistens -II, Ausnahmen sind Peroxidion, Hyperoxidion und  $\text{OF}_2$
- Wasserstoff hat in Nichtmetallverbindungen +I, in Metallhydriden -I
- In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt.

Bsp.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$

# Redoxreaktionen

- Fluor als elektronegativstes Element hat eine Oxidationszahl von -I.
- Sauerstoff als zweitelektronegativstes Element hat meistens -II, Ausnahmen sind Peroxidion, Hyperoxidion und  $\text{OF}_2$
- Wasserstoff hat in Nichtmetallverbindungen +I, in Metallhydriden -I
- In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt.

Bsp.:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$

Oxidationszahlen:

Einem Element können in verschiedenen Verbindungen unterschiedliche Oxidationszahlen zukommen.

Die höchstmögliche Oxidationszahl ist gleich seiner Gruppennummer im Periodensystem.

Zb: Schwefel:  $\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+\text{VI}}\text{O}_4$

Chlor: in  $\text{HCl}^{-\text{I}}$  in Perchlorsäure  $\text{HCl}^{+\text{VII}}\text{O}_4$

Stickstoff: in  $\text{N}^{-\text{III}}\text{H}_3$  in  $\text{N}_2^{-\text{V}}\text{O}_5$

Ausnahmen: Einige Elemente der 8ten Nebengruppe erreichen nicht +VIII, manche Elemente der ersten Nebengruppe erreichen mehr als +I (Cu, Ag, Au). Für Lanthanoiden und Actinoiden gelten eigene Regeln...

Oxidationszahlen sind etwas anderes als Formalladungen: Bei der Bestimmung der Formalladung werden die Bindungselektronen zu gleichen Teilen auf die Bindungspartner verteilt, bei der Bestimmung der Oxidationszahl erhält der elektronegativere Partner das ganze Elektronenpaar.

Bsp:  $\text{NH}_4^+$  Formalladung +, da der N nur 4 Elektronen nach der Aufteilung hat, sollte aber 5 haben, daher eine positive Ladung.

Oxidationszahl -III da H +I

Oder  $\text{ClO}_4^-$  das Perchloration: Formalladung -1 da das Chlor nach der Aufteilung ein Elektron zuviel hat, Oxidationszahl ist aber +VII da jeder Sauerstoff -II hat gibt -VIII, eine negative Ladung bleibt wird durch die Ionenladung abgedeckt. (gleiches gilt für  $\text{MnO}_4^-$ )

## Oxidation:

Ursprünglich für Reaktionen bei denen sich Sauerstoff mit anderen Substanzen verbindet.

## Reduktion:

Entfernung von gebundenem Sauerstoff aus einer Verbindung.

## Heute:

Oxidation ist ein Prozess, bei dem einem Atom Elektronen entzogen werden.

Reduktion ist ein Prozess bei dem Elektronen zugeführt werden.

Deshalb wird die Oxidationszahl bei der Oxidation erhöht und bei der Reduktion erniedrigt.

Bsp.:



S bzw. C wird oxidiert, Sauerstoff reduziert.

## Redoxreaktionen:

Eine Oxidation und eine Reduktion können alleine nicht auftreten. Tritt eine Oxidation ein, so muss es gleichzeitig eine Substanz geben die reduziert wird. Daher werden Reaktionen dieses Typs auch Redox-Reaktionen genannt.

Die Substanz die dem Reaktionspartner Elektronen entzieht und damit dessen Oxidation (Erhöhung der Ox-Zahl) bewirkt wird Oxidationsmittel genannt. Es sind dies Elektronenakzeptoren, die bei diesem Prozess selbst reduziert werden.

Die Substanz die dem Reaktionspartner Elektronen zuführt und damit dessen Reduktion (Erniedrigung der Ox-Zahl) bewirkt wird Reduktionsmittel genannt. Es sind dies Elektronendonatoren, die bei diesem Prozess selbst oxidiert werden.

## Redoxreaktionen:

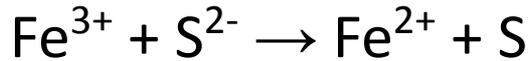
Eine Redoxreaktion ist eine Reaktion bei der Elektronen übertragen werden. Dies geschieht vom Elektronendonator (dem Reduktionsmittel) zum Elektronenakzeptor (dem Oxidationsmittel)

Beim Formulieren einer Redoxgleichung ist es entscheidend, dass die Zahl der vom Oxidationsmittel aufgenommenen Elektronen der Zahl der vom Reduktionsmittel abgegebenen Elektronen entspricht. Die Elektronenbilanz muss ausgeglichen sein.

Zusätzlich muss die Anzahl der jeweiligen Atome links und rechts gleich groß sein

Die Summe der Ionenladungen links und rechts muss ebenfalls gleich groß sein.

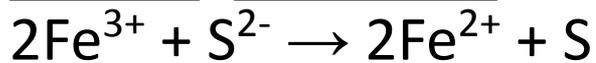
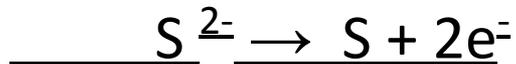
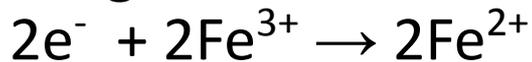
Beispiel:



Elektronenbilanz:



Ausgleich:

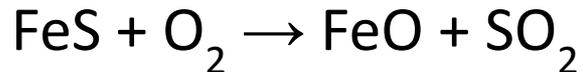


Beachte: Die Gleichung  $\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}$  wäre aus stöchiometrischer Sicht bereits ausgeglichen, hinsichtlich der Menge der übertragenen Elektronen jedoch nicht !!!

Zur richtigen Formulierung von Redoxgleichungen geht man in folgenden Schritten vor:

Zuerst werden alle Reaktanden links und rechts der Reaktionsgleichung angegeben:

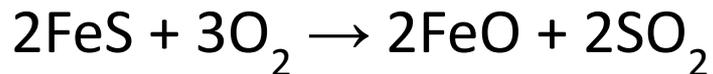
Beispiel: Abrösten von Eisensulfid:



Dann wird die Elektronenbilanz aufgestellt:

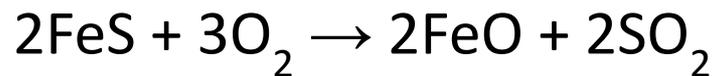


Ausgleich: ich muss einmal mit 3 und einmal mit 2 multiplizieren um 12 Elektronen zu übertragen:



Schließlich müssen noch allfällige Ionenladungen ausgeglichen werden, wobei darauf zu achten ist, dass die Ionenladungen im sauren Bereich mit H<sup>+</sup> Ionen, im basischen mit OH<sup>-</sup> Ionen auszugleichen sind, man muss also wissen, ob die Reaktion im sauren oder im basischen Bereich abläuft !

Beim aktuellen Beispiel ist nichts auszugleichen !



Weiter Bsp. MSS 244: Dichromat und Chlorid im Sauren,

Chlorat und Iod im Sauren, Permanganat und Hydrazin im Basischen,

Siehe auch Übungsaufgaben Mortimer S255, 15.3, 15.4, 15.5

Beispiel: Herstellung von Borcarbid aus Boroxid:

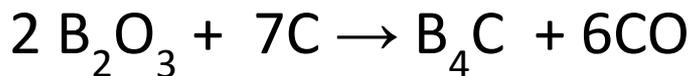


Elektronenbilanz:



Ausgleich:

Ich muss durch Oxidation 12 Elektronen zusammenbringen, die letzte Gleichung mit 6 multiplizieren, die Addition aller Gleichungen gibt dann:



Man bezeichnet einen Redoxprozess indem ein Element sich in zwei verschiedene Oxidationsstufen aufspaltet, also gleichzeitig oxidiert und reduziert wird, als Disproportionierung.

Umgekehrt, wenn zwei Verbindungen, die das gleiche Element in unterschiedlicher Oxidationsstufe enthalten, zu einer Verbindung zusammentreten spricht man von einer Komproportionierung oder einer Symproportionierung.

Beispiel: im alkalischen:



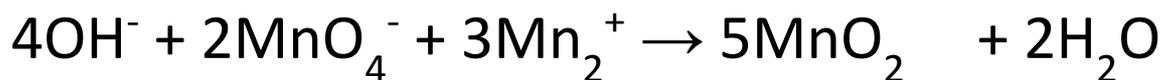
Elektronenbilanz:



Ausgleich: einmal mit 2, einmal mit 3 multiplizieren:



Im Alkalischen: Ausgleich der Ionenladungen durch OH- Ionen:

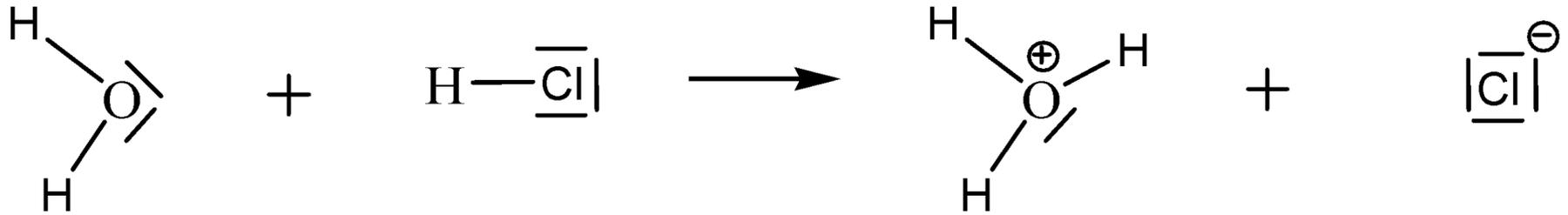


## Säure-Base-Reaktionen:

Das Säure-Basen-Konzept von Arrhenius:

Eine Säure ist eine Substanz, die unter Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen dissoziiert, wenn sie in Wasser gelöst wird:

Beispiel:

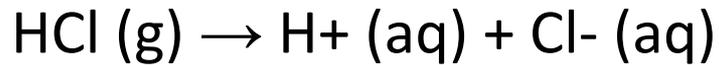


Das  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ion wird als Oxoniumion bezeichnet.

Das  $\text{H}^+$  Ion ist extrem klein, da es ja keine Elektronenhülle mehr hat.

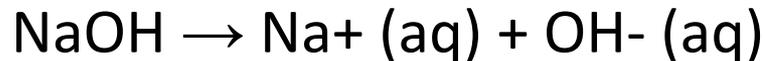
Es wird stark von einem Elektronenpaaren des Wassers angezogen und bildet das  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ion aus, das seinerseits wieder von weiteren  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen umgeben ist besser wird  $\text{H}^+$  (aq) angegeben:

## Das Säure-Basen-Konzept von Arrhenius:



Diese Art der Reaktion wird als Dissoziation bezeichnet.

Eine Base ist nach dem Arrhenius-Konzept eine Substanz, die Hydroxidionen enthält oder beim Lösen in Wasser hydratisierte OH-Ionen bildet:



Die Hydroxide der 1. Hauptgruppe sind wasserlösliche basische Hydroxide sowie die Hydroxide von Ca, Sr, Ba und Tl.

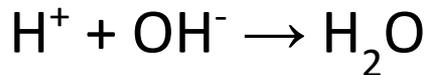
Schwerlösliche Hydroxide (zb.  $\text{Fe(OH)}_3$ ) reagieren aber auch wie Basen mit Säuren.

Die Reaktion einer Säure mit einer Base heißt Neutralisation:



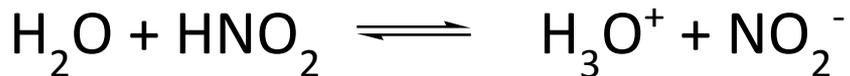
Es entsteht Kochsalz (NaCl)

Die Nettoionengleichung lautet:



Säuren werden je nach Stärke der Dissoziation in starke Säuren die zu 100% dissoziiert sind, und schwache Säuren, die nur teilweise dissoziiert sind, eingeteilt.

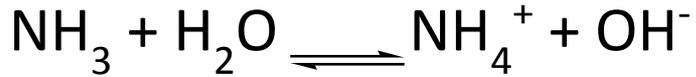
Bsp: Salpetrige Säure



Der Doppelpfeil deutet an, dass die Reaktion in beide Richtungen laufen kann.

Es gibt analog dazu auch schwache Basen, diese bilden nur zu einem Bruchteil Hydroxidionen mit Wasser aus.

Beispiel: Eine wässrige Ammoniaklösung:



Alle löslichen Metallhydroxide sind starke Basen.

Säuren die nur ein Proton abspalten können, bzw. nur ein Oxonium-ion ausbilden können werden als einprotonige Säuren bezeichnet.

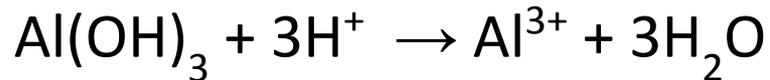
Solche Säuren, die mehrere Protonen abspalten können, bzw. mehrere Oxoniumionen ausbilden können werden als mehrprotonig bezeichnet.

Die mehrprotonigen Säuren stellen mehrere verschiedene Säuren in einem Molekül dar, da der Dissoziationsgrad der einzelnen Stufen unterschiedlich ist. Beispielsweise ist die Schwefelsäure nur in der ersten Dissoziation eine starke Säure. (vergl .Tab. S248 + Dissoziation)

Salze die noch abspaltbare Protonen enthalten, zb.  $\text{NaHSO}_4$  od

Substanzen, die sowohl saure als auch basische Eigenschaften haben werden als amphoter bezeichnet: diese können auch Säuren und Basen reagieren:

Beispiel: Aluminiumhydroxid:

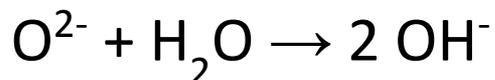


Saure und basische Oxide:

Die Elemente d. 1. Hauptgruppe sowie Ca, Sr, Ba, geben Oxide, die sich beim Auflösen in Wasser basisch verhalten,



Sie sind ionisch aufgebaut, das Oxidion reagiert mit Wasser zu  $\text{OH}^-$

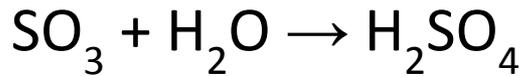


Praktisch alle Nichtmetalloxide sind saure Oxide

Sie reagieren mit Wasser unter Ausbildung von Säuren.

Sie werden deshalb auch Säureanhydride genannt.

Beispiel: Schwefeltrioxid:

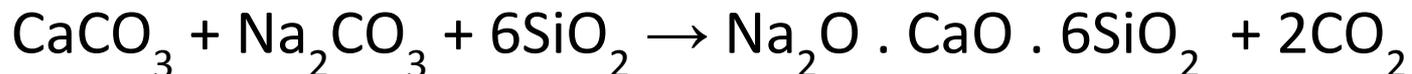


usw.... Probieren Sie  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Wasser reagieren zu lassen...

Basische und saure Oxide reagieren miteinander:

Beispielsweise werden Gläser durch Zusammenschmelzen saurer und basischer Oxide hergestellt.

Wie zb. das Natronglas:



## Benennung von Säuren, Hydroxiden, Salzen

### Wässrige Lösungen saurer binärer (aus 2 Elementen zusammen-gesetzt) Verbindungen:

Bezeichnung... säure      Beispiel HBr: Bromwasserstoffsäure

HCl: Chlorwasserstoffsäure

### Metallhydroxide:

Werden wie ionische Verbindungen benannt: Nachsilbe -id f. anionischen Teil:

Beispiel:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Kalziumhydroxid

### Salze binäre Säuren: -id als Nachsilbe

Beispiel: KBr Kaliumbromid

### Ternäre Säuren (aus 3 Elementen):

## Benennung von Säuren:

### Benennung der Oxosäuren:

|                 |                       |                        |                 |                    |
|-----------------|-----------------------|------------------------|-----------------|--------------------|
| $\text{HOCl}$   | Hydroxidochlor        | Oxochlorsäure(I)       | Chlorsäure(I)   | Hypochlorige Säure |
| $\text{HClO}_2$ | Hydroxidooxidochlor   | Dioxochlorsäure(III)   | Chlorsäure(III) | Chlorige Säure     |
| $\text{HClO}_3$ | Hydroxidodioxidochlor | Trioxochlorsäure(V)    | Chlorsäure(V)   | Chlorsäure         |
| $\text{HClO}_4$ | Hydroxidtrioxidochlor | Tetroxochlorsäure(VII) | -               | Perchlorsäure      |

Aufgabe: Benennen Sie  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  nach diesem System !

## Benennung von Säuren:

### Benennung der Anionen der Oxosäuren:

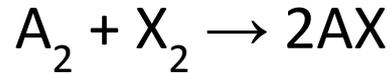
|                  |                       |                     |              |             |
|------------------|-----------------------|---------------------|--------------|-------------|
| $\text{OCl}^-$   | Chloroxigenat(-1)     | Oxochlorat(I)       | Chlorat(I)   | Hypochlorit |
| $\text{ClO}_2^-$ | Dioxidochlorat(-1)    | Dioxochlorat(III)   | Chlorat(III) | Chlorit     |
| $\text{ClO}_3^-$ | Trioxidochlorat(-1)   | Trioxochlorat(V)    | Chlorat(V)   | Chlorat     |
| $\text{ClO}_4^-$ | Tetraoxidochlorat(-1) | Tetroxochlorat(VII) | Chlorat(VII) | Perchlorat  |

Aufgabe: Benennen Sie  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  nach diesem System !

## Reaktionskinetik:

Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Für eine chemische Reaktion:



Ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v(AX) = \Delta c(Ax)/\Delta t$

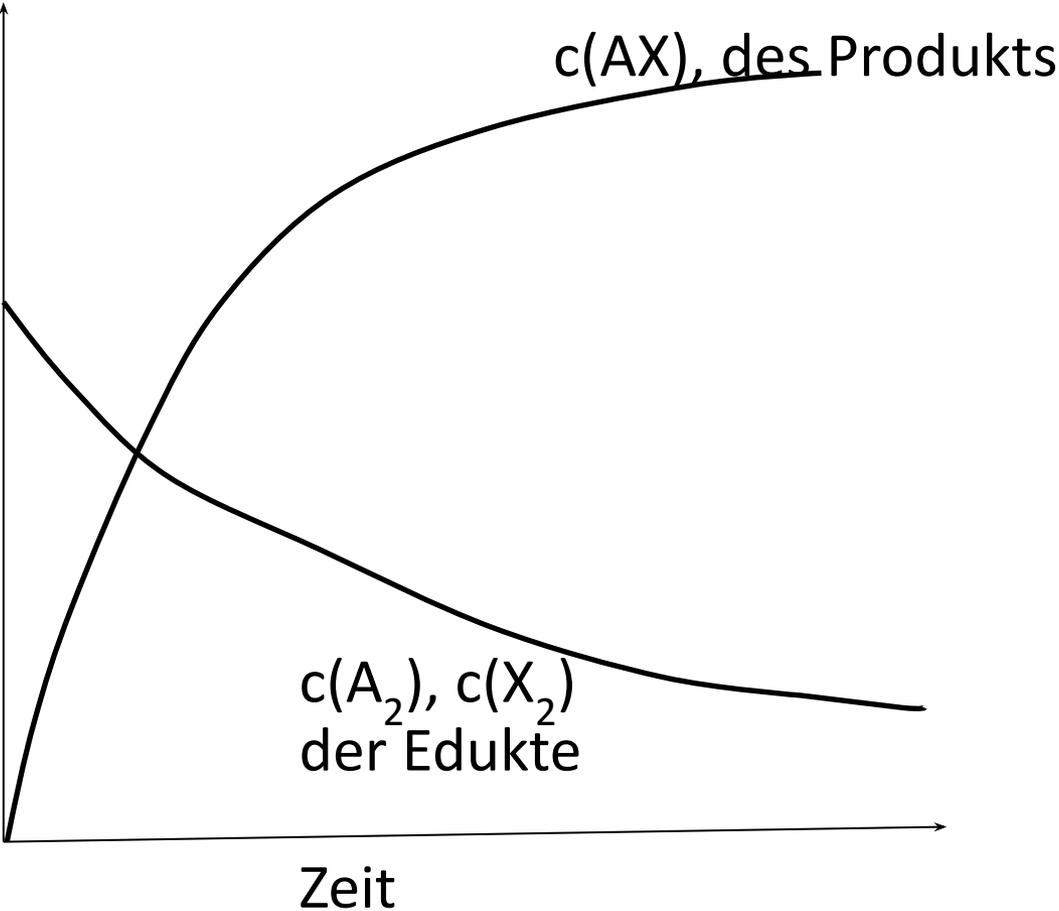
Genauer:  $v(AX) = dc(Ax)/dt$

Ausgedrückt als Konzentrationsabnahme der Ausgangsprodukte:

$$v(A_2) = -dc(A_2)/dt; \quad v(X_2) = -dc(X_2)/dt$$

# Reaktionskinetik:

Konzentration



Reaktionskinetik:

Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von den Konzentrationen der reagierenden Substanzen ab.

Sie ist groß, wenn die Konzentration der Reaktanden groß ist

Bei hohen Konzentrationen sind viele Moleküle vorhanden, die miteinander kollidieren und reagieren können.

Für jede Reaktion kann eine mathematische Gleichung angegeben werden die Geschwindigkeitsgesetz genannt wird.

## Reaktionskinetik:

Als Reaktionsordnung wird die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter des Geschwindigkeitsgesetzes bezeichnet.

Zb. f. d. Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist nur die Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}_5$  für das Geschwindigkeitsgesetz ausschlaggebend, der Exponent  $v. c(\text{N}_2\text{O}_5) = 1$ , es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung.

Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HCl}$  ist zweiter Ordnung da 2 Konzentrationsparameter für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung sind, der Exponent  $v. c(\text{NO}_2).c(\text{HCl}) = 2$

Die Reaktion von  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2$  gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz

## Reaktionskinetik:

Das Geschwindigkeitsgesetz nach dem eine chemische Reaktion abläuft muss experimentell bestimmt werden !

Es gibt auch Reaktionen 0 ter Ordnung (Zersetzung von  $N_2O$  an einer Goldoberfläche), oder einer nicht ganzzahligen Ordnung wie zb.  $3/2$ .

### Reaktionen erster Ordnung:

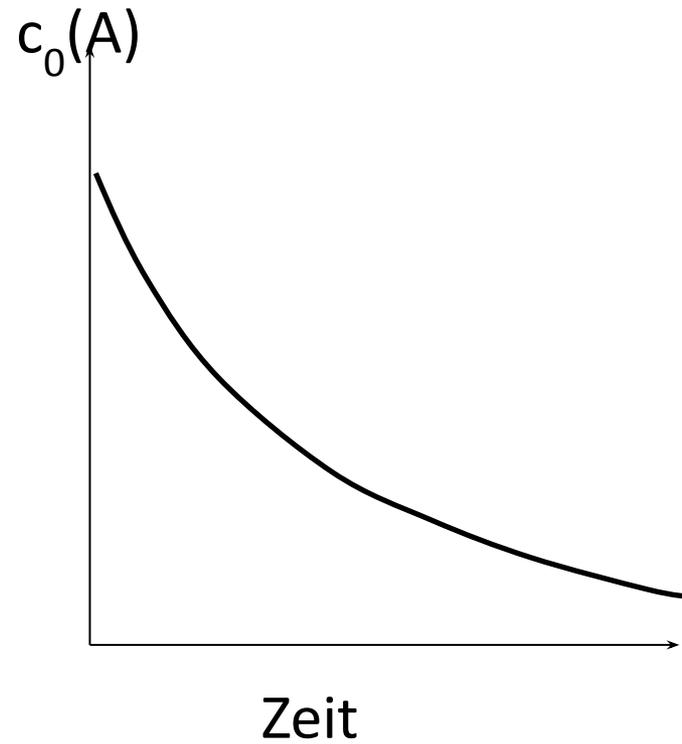
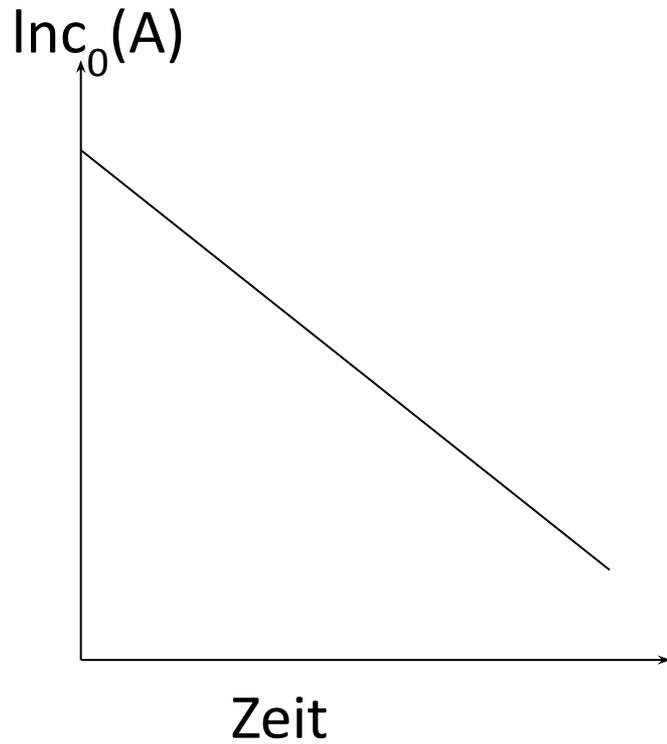
$$V(A) = -dc(A)/dt = k \cdot c(A) \quad dc(A)/c(A) = -k \cdot dt$$

Integration ergibt:

$$\ln c(A) = -kt + \ln c_0(A) \quad \ln c(A)/c_0(A) = -kt$$

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-kt}$$

## Reaktionen erster Ordnung:



$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-kt}$$

## Reaktionen erster Ordnung:

Die Reaktionszeit nach der die Hälfte des Ausgangsprodukts umgesetzt wurde nennt man Halbwertszeit: hier ist  $c(A) = 1/2c_0(A)$  also:

$$\ln(1/2c_0(A)/c_0(A)) = -kt_{1/2}; \text{ aufgelöst nach}$$

$$t_{1/2} = 1/k \cdot \ln 2 :$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Die Halbwertszeit einer gegebenen Reaktion erster Ordnung hängt nur von der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ab, die temperaturabhängig und substanzspezifisch ist.

Reaktionen zweiter Ordnung:

$$V(A) = -dc(A)/dt = k \cdot c^2(A)$$

Integration ergibt:

$$1/c(A) = k \cdot t + 1/c_0(A)$$

Reaktionsverlauf: graphische Darstellung siehe Mortimer S263

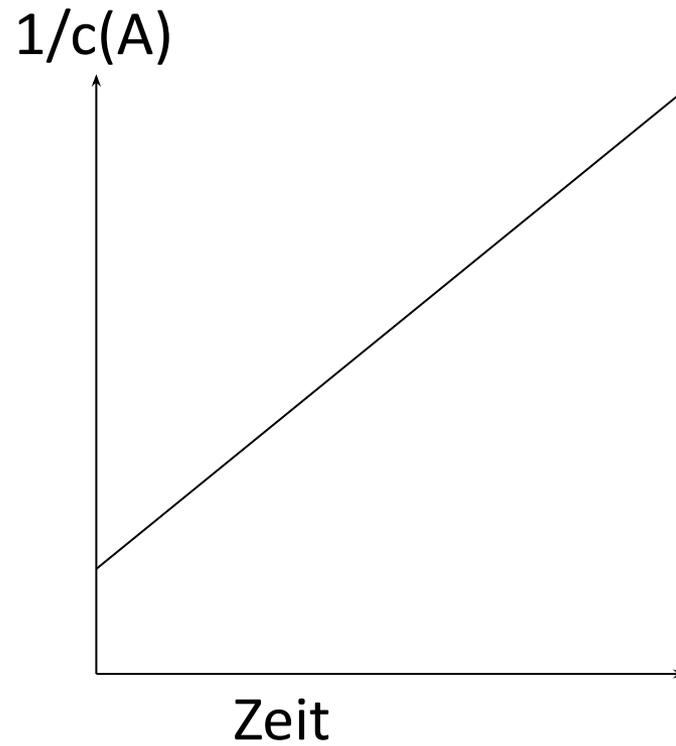
Die Halbwertszeit: hier ist  $c(A) = 1/2c_0(A)$

also:

$$1/(1/2c_0(A)) = -k \cdot t_{1/2} + 1/c_0(A); \text{ aufgelöst nach } t_{1/2} = 1/k \cdot c_0(A)$$

Die Halbwertszeit einer gegebenen Reaktion zweiter Ordnung hängt von der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Ausgangskonzentration  $c_0(A)$  ab.

## Reaktionen zweiter Ordnung:



$$1/c(A) = k \cdot t + 1/c_0(A)$$

Reaktionen nullter Ordnung:

$$v(A) = -dc(A)/dt = k$$

Integration ergibt:

$$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$$

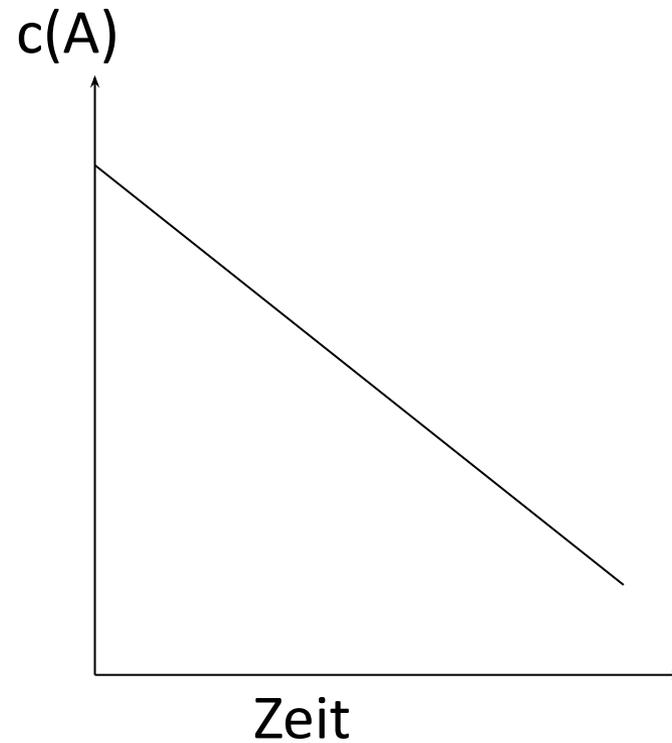
Die Halbwertszeit: hier ist  $c(A) = 1/2c_0(A)$

also:

$$1/2c_0(A) = -k \cdot t_{1/2} + c_0(A); \text{ aufgelöst nach } t_{1/2} = c_0(A)/2k$$

Die Halbwertszeit einer gegebenen Reaktion nullter Ordnung hängt von der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Ausgangskonzentration ab. Zusammenfassung MS264, Tab16.1

## Reaktionen nullter Ordnung:



$$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$$

Einstufige Reaktionen:

Reaktionsgleichungen geben die stöchiometrischen Beziehungen der Reaktionspartner an, sie geben an in welchem Verhältnis zueinander sie reagieren, sagen aber nichts darüber aus was zwischen den Ausgangs- und Endverbindungen noch alles passiert.

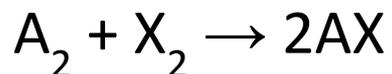
Es gibt zb. Reaktionen, die über mehrere Stufen ablaufen, diese Zwischenstufen sind aber oft nicht isolierbar.

Andere Reaktionen verlaufen in einer Stufe, man spricht von sog. einstufigen Reaktionen.

Wie kommt so eine Reaktion zustande ?

Kollisionstheorie:

Beispiel: In der Gasphase:



## Einstufige Reaktionen:

Ein  $A_2$ -Molekül kollidiert mit einem  $X_2$  Molekül, Bindungen werden gespalten und neue Bindungen A-X entstehen.

Es finden sehr viele Kollisionen statt, aber nicht alle führen zu einer Bindungsspaltung und zu einer Bildung einer neuen Bindung.

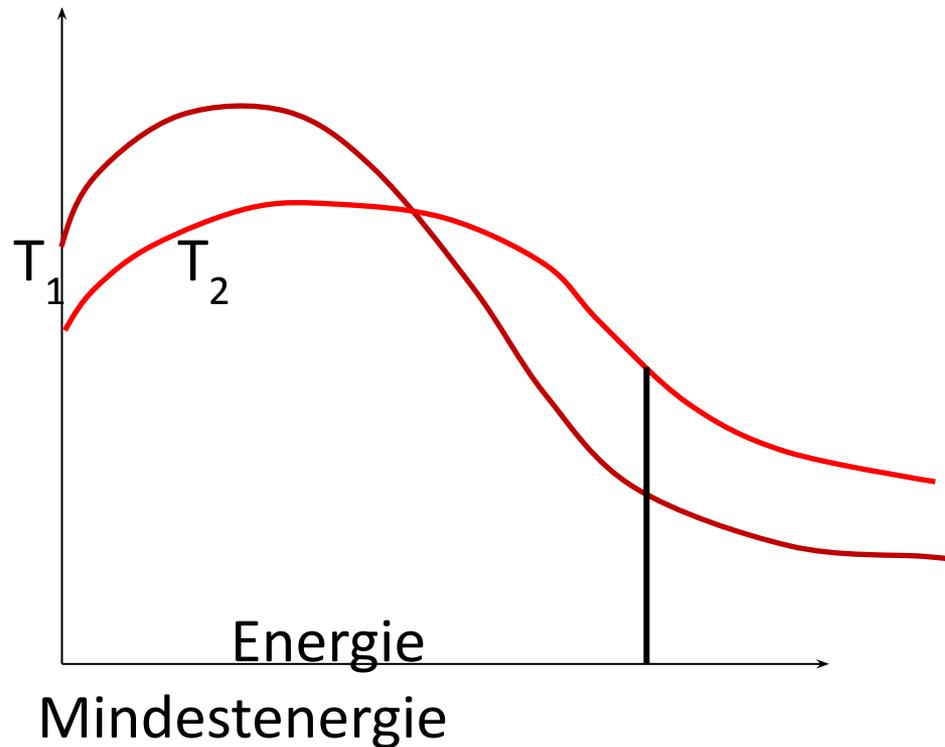
Nur ein Bruchteil der Kollisionen führt zum gewünschten Ergebnis: Man spricht von effektiven Kollisionen.

Für eine effektive Kollision ist eine Mindestenergie der beteiligten Teilchen notwendig.

Vorstellung: ein  $A_2$ -Molekül kollidiert mit einem  $X_2$  Molekül, Bindungen werden gespalten und neue Bindungen A-X entstehen.

# Einstufige Reaktionen: Mindestenergie

Anzahl der Moleküle

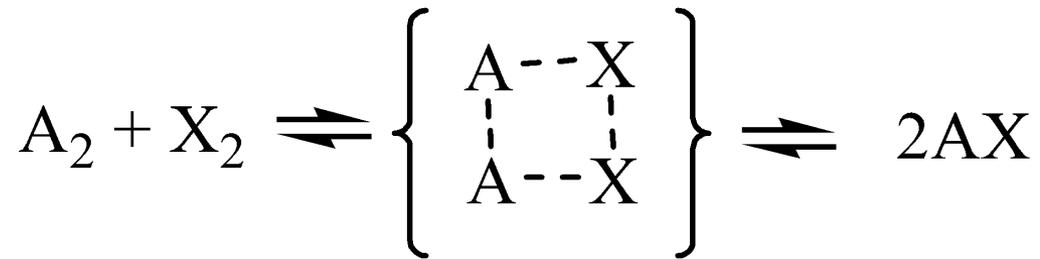


Die Teilchenanzahl mit der Mindestenergie ist bei der höheren Temperatur  $T_2$  größer als bei der geringeren  $T_1$  (Fläche unter den Kurven ab der Linie der Mindestenergie)

# Theorie des Übergangszustandes:

Annahme: eine effektive Kollision eines  $A_2$ -Moleküls mit einem  $X_2$  Molekül,

Ergibt einen aktivierten Komplex  $A_2X_2$ :



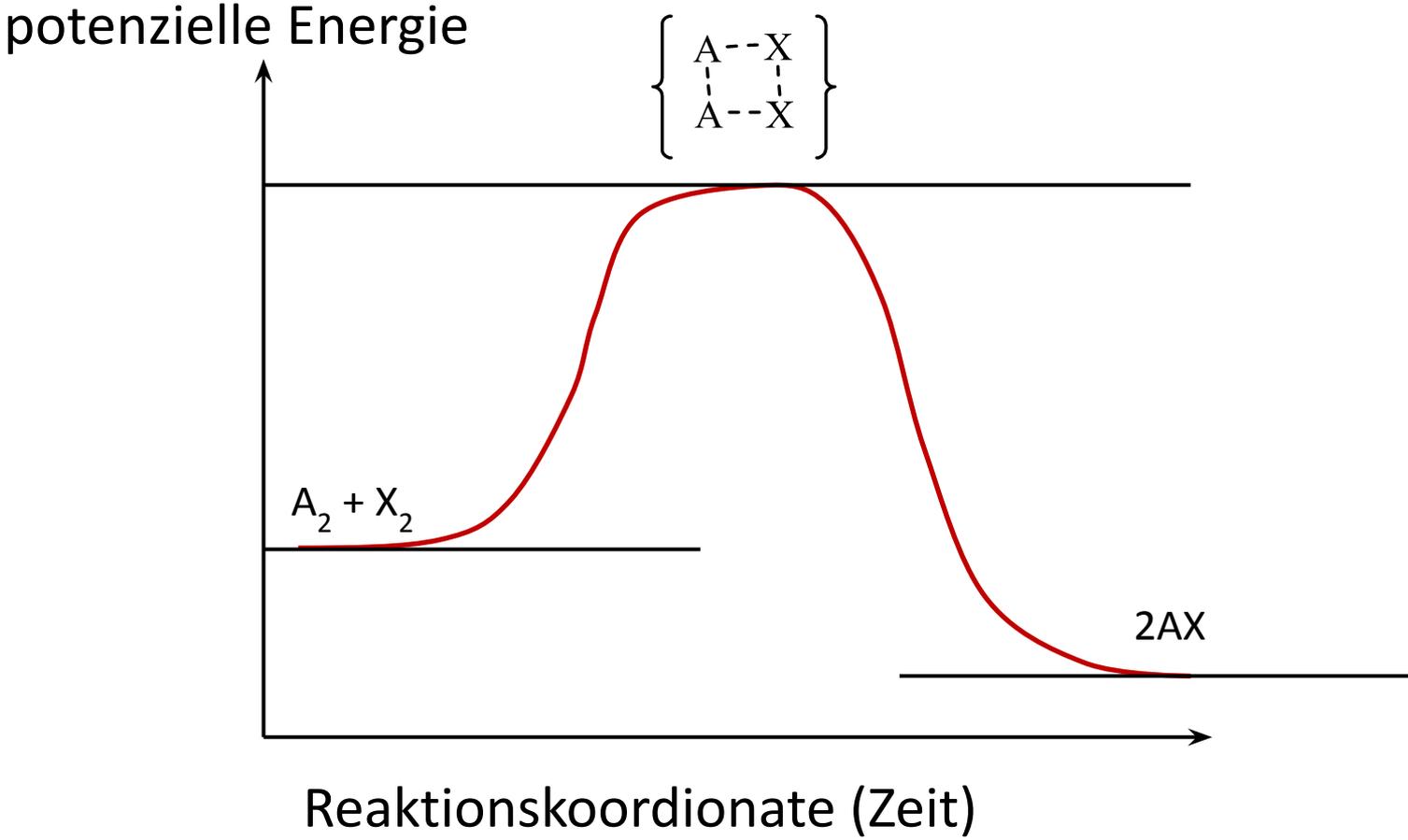
Dieser aktivierte Komplex ist kein isolierbares Molekül.

Er wird auch als Übergangszustand bezeichnet und kennzeichnet einen Zustand hoher potenzieller Energie.

Um diesen Zustand erhöhter Energie zu erreichen, muss die sogenannte Aktivierungsenergie aufgewandt werden.

Vergl. Energiediagramm Mortimer S267, 16.10

# Theorie des Übergangszustandes: Energiediagramm



## Theorie des Übergangszustandes:

Bei jeder Kollision eines  $A_2$ -Moleküls mit einem  $X_2$  Molekül bleibt die Gesamtenergie gleich, aber ein Teil der kinetischen Energie kann in potenzielle Energie umgewandelt werden, beispielsweise kann ein Teil der kinetischen Energie der beiden Moleküle auch für das Aufbringen der Aktivierungsenergie verwendet werden, sodass der aktivierte Komplex gebildet werden kann. Dieser kann sich entweder in die Ausgangsmoleküle  $A_2$  und  $X_2$  aufspalten (es findet keine Reaktion statt) oder er spaltet sich in 2 Moleküle  $AX$  (erfolgreiche Reaktion) es wird hier kinetische Energie frei.

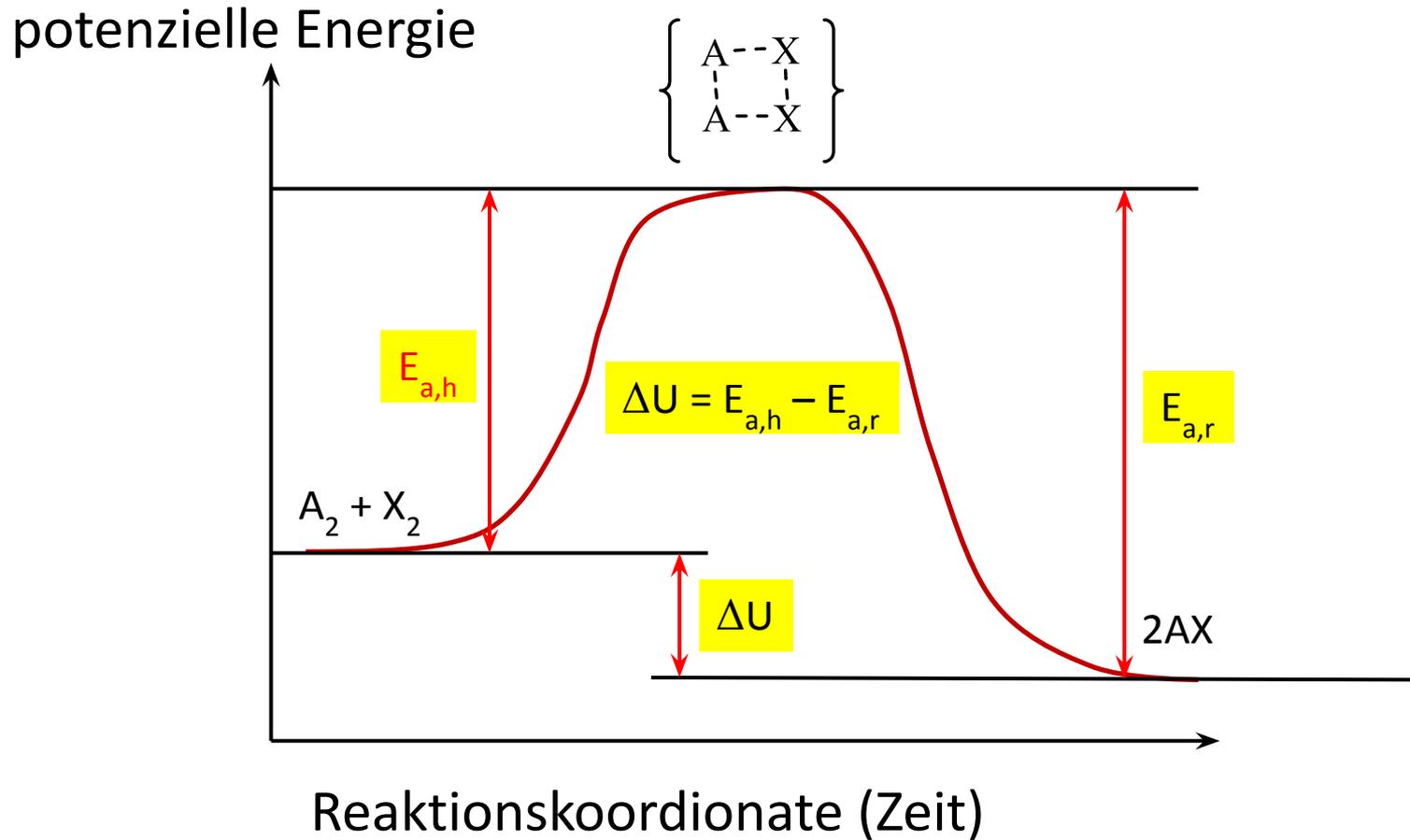
Die Differenz zwischen aufgenommener Energie (Aktivierungsenergie  $E_{a,h}$ ) und abgegebener Energie  $E_{a,r}$  ist die umgesetzte Energie  $\Delta U$ :

$$\Delta U = E_{a,h} - E_{a,r}$$

Wenn  $E_{a,r}$  größer ist als  $E_{a,h}$  ist  $\Delta U$  negativ, es wird Energie abgegeben.

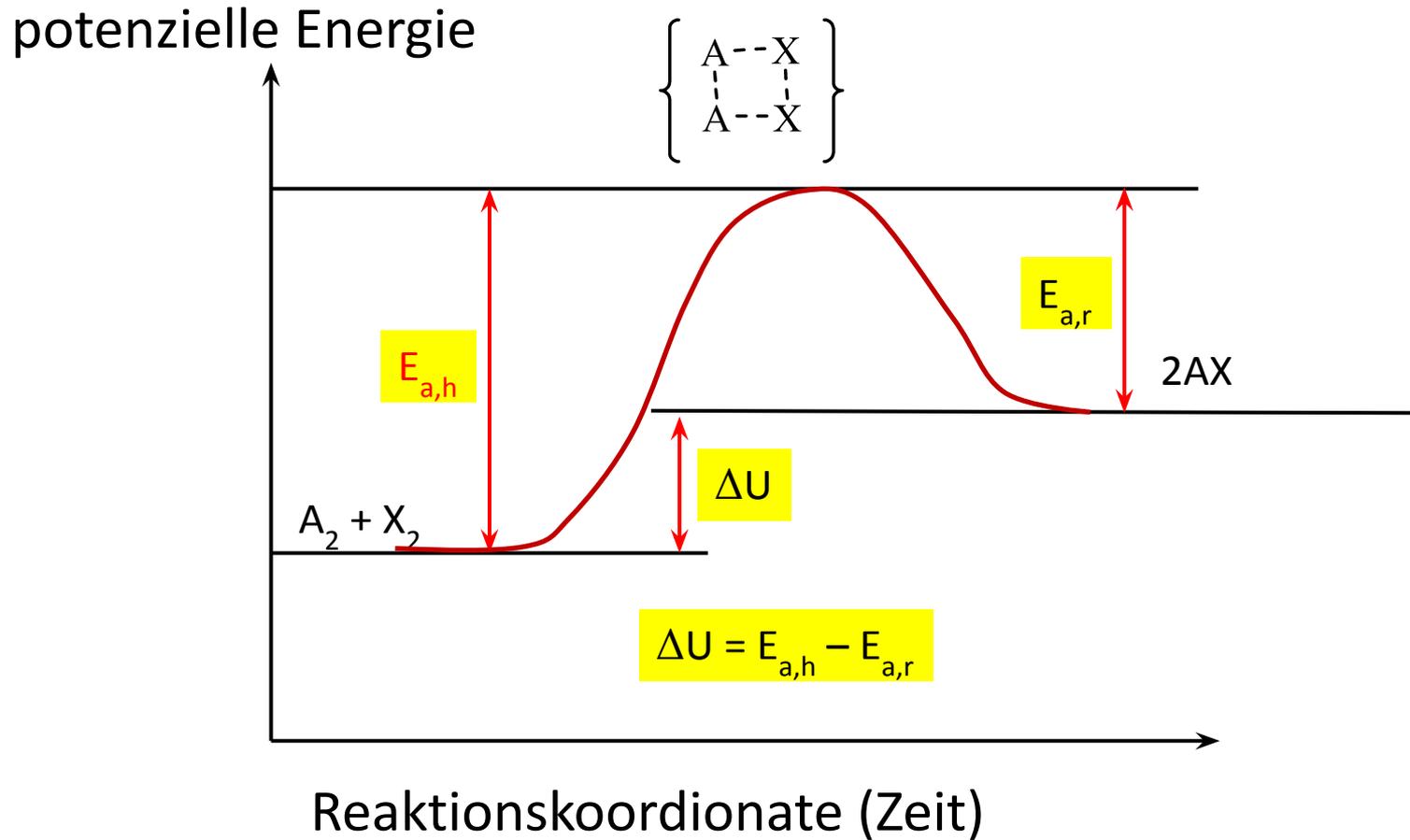
Wenn  $E_{a,h}$  größer ist als  $E_{a,r}$  ist  $\Delta U$  positiv, es wird Energie aufgenommen

# Theorie des Übergangszustandes: Energiediagramm



$E_{a,r}$  ist größer als  $E_{a,h}$  :  $\Delta U$  ist negativ, es wird Energie abgegeben.

# Theorie des Übergangszustandes: Energiediagramm



$E_{a,r}$  ist kleiner als  $E_{a,h}$  :  $\Delta U$  ist positiv, es wird Energie aufgenommen.

## Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen:

Für einen einzelnen Reaktionsschritt ist die Zahl der beteiligten Reaktanden Moleküle maßgeblich für die Reaktionsordnung. Wenn ein Molekül A und zwei Moleküle X in einem Schritt miteinander reagieren, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt der Konzentrationen:

$c(A) \cdot c^2(X)$  → es liegt eine Reaktion dritter Ordnung vor.

Diese Beziehung gilt nur für einstufige Reaktionen !

Einmolekulare Reaktionsschritte:

Ein einzelnes Reaktandenmolekül ist am Reaktionsgeschehen beteiligt, zb. Zerfall energiereicher Moleküle.

$$v = k \cdot c(A)$$

## Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen:

### Bimolekulare Reaktionsschritte:

Zwei Fälle, solche indem zwei verschiedene Moleküle A und X miteinander reagieren:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(X)$$

Und solche, an dem 2 Moleküle der selben Verbindung beteiligt sind:

$$v = k \cdot c^2(A)$$

### Trimolekulare Reaktionsschritte:

Erfordert das gleichzeitige Zusammenstoßen von 3 Molekülen, selten.

f. 3 verschiedene Moleküle:  $v = k \cdot c(A) \cdot c(X) \cdot c(Z)$

f. zwei versch. Moleküle:  $v = k \cdot c^2(A) \cdot c(X)$

Wenn nur dieselbe Molekülsorte beteiligt ist:  $v = k \cdot c^3(A)$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ändert sich mit der Temperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$A$  ist eine reaktionsspezifische Konstante,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur.

$k$  hängt exponentiell von  $T$  ab, eine kleine Änderung der Temperatur ergibt eine große Änderung für  $k$

Die Erhöhung der Temperatur steigert die Reaktionsgeschwindigkeit.

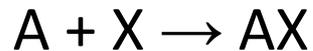
Katalyse:

Ein Katalysator ist ein Stoff, dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne dass er selbst verbraucht wird.

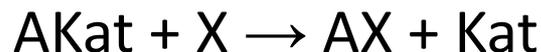
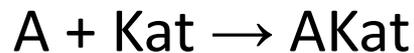
Der Katalysator nimmt an der Reaktion teil, geht aber unverändert daraus hervor.

Eine katalysierte Reaktion verläuft nach einem anderen Reaktionsmechanismus als eine unkatalysierte:

Unkatalysiert:

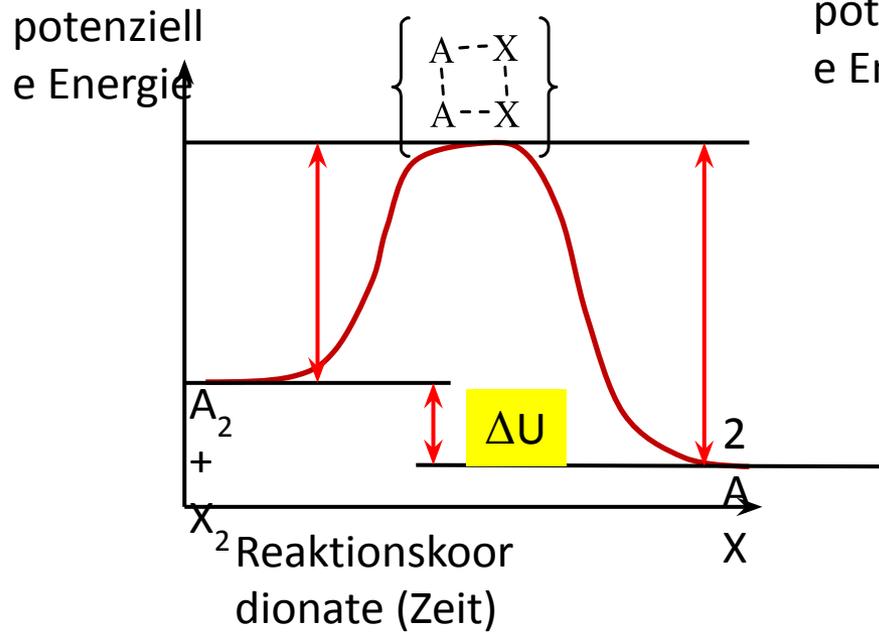


Katalysiert:

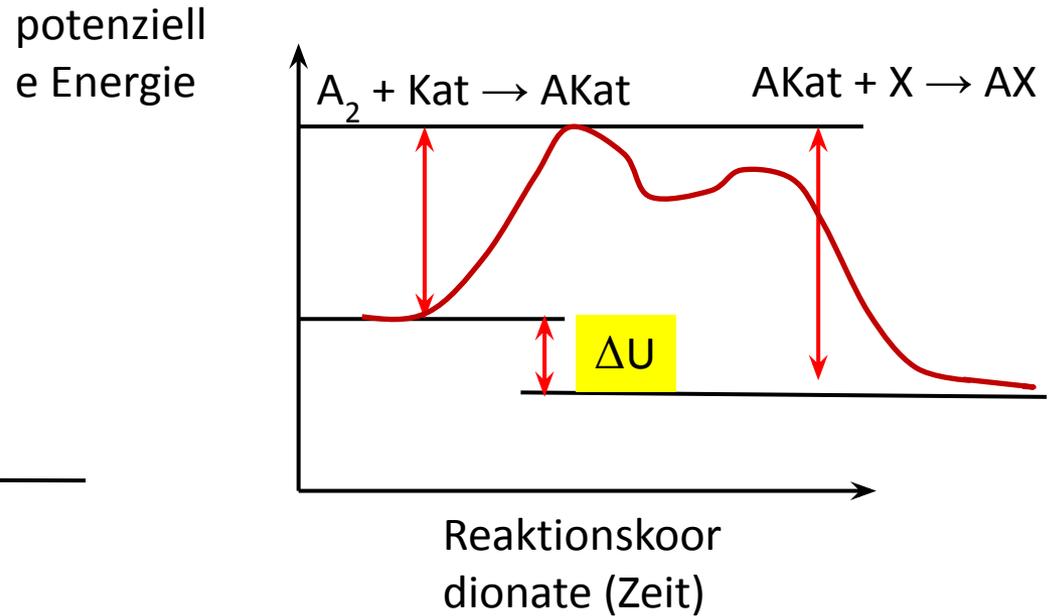


# Katalyse:

## unkatalysierte Reaktion



## katalysierte Reaktion



Katalyse:

Die Reaktionsenergie  $\Delta U$  wird durch den Katalysator nicht geändert !

Bei einer reversiblen Reaktion wird auch die Rückreaktion katalysiert.

Die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion  $E_{a,r}$  wird um den gleichen Betrag gesenkt, wie die Aktivierungsenergie der Hinreaktion  $E_{a,h}$

Homogene Katalyse: Der Katalysator ist in der gleichen Phase anwesend, wie die Reaktanden.

Heterogene Katalyse: Katalysator und Reaktanden liegen in unterschiedlichen Phasen vor.

Der Katalysator ist meist fest, die Reaktanden-Moleküle werden an der Oberfläche adsorbiert. Meist werden chemische Bindungen mit der Katalysatoroberfläche eingegangen. Chemisorption

## Das chemische Gleichgewicht:

Es gibt reversible Reaktionen, die in beide Richtungen ablaufen:



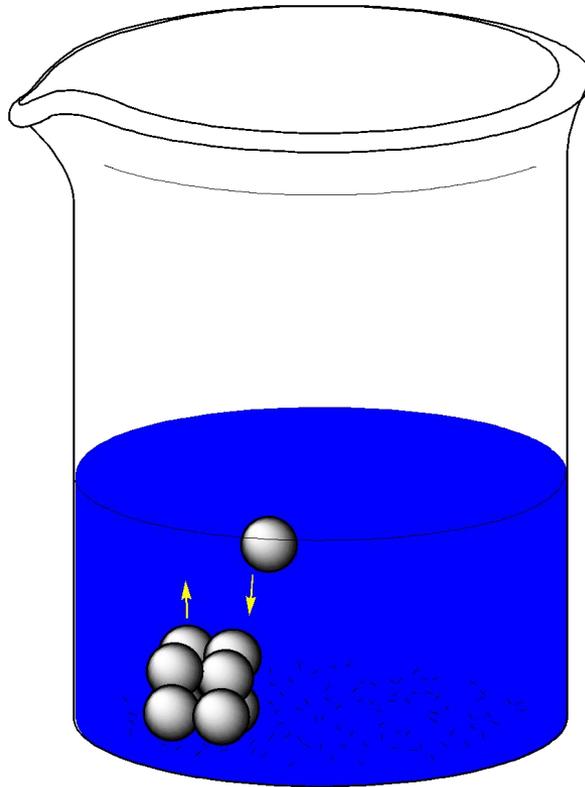
Wird die Reaktion gestartet, verringert sich die Konzentration an  $A_2$  und  $X_2$  und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt immer mehr ab. Zu Beginn läuft noch keine Rückreaktion ab, da noch kein  $AX$  gebildet wurde. Sobald aber  $AX$  gebildet wird setzt auch die Rückreaktion ein, deren Geschwindigkeit mit ansteigender Menge an  $AX$  zunimmt.

Es kommt zu dem Punkt an dem die Geschwindigkeit der Hinreaktion so stark abgenommen und die Geschwindigkeit der Rückreaktion so stark zugenommen hat, dass sie gleich groß sind, es hat sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten verändern sich nicht mehr.

## Das chemische Gleichgewicht:

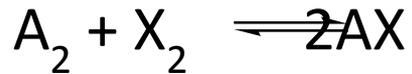
Da aber weiterhin Hin- und Rückreaktion, eben nur mit gleicher Geschwindigkeit, ablaufen spricht man von einem dynamischen Gleichgewicht.

Vergl. Weiter dynamische Gleichgewichte: ges. Lösungen, Auftauen



## Die Gleichgewichtskonstante:

Stellt man sich Hin und Rückreaktion als einstufige Reaktionsschritte vor, so kann man die jeweiligen Geschwindigkeitsgesetze angeben:



$$\text{Hinreaktion: } v_h = k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2)$$

$$\text{Rückreaktion: } v_r = k_r \cdot c^2(AX)$$

$$\text{Im Gleichgewicht: } v_h = v_r \text{ ergibt sich: } k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2) = k_r \cdot c^2(AX)$$

Die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k_h}{k_r} = \frac{c^2(AX)}{c(A_2) \cdot c(X_2)}$$

ist temperaturabhängig !

## Die Massenwirkungsgesetz:

Gilt auch für mehrstufige Reaktionen sofern sie reversibel sind:

Es ist für die Reaktionsgleichung:



$$K = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

Die Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung kommen in den Zähler, ihre Koeffizienten werden Hochzahlen der Konzentrationen, die Substanzen auf der linken Seite kommen in den Nenner.

Für eine Bruttoreaktionsgleichung als Summe von nacheinander verlaufenden Einzelreaktionen ist die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion gleich dem Produkt der Gleichgewichtskonstanten der Einzelreaktionen Bsp MS281

## Die Massenwirkungsgesetz:

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist eine Vorrausage über die Richtung in der eine Reaktion ablaufen kann möglich:

Beispiel MS284 !

$Q$  = Reaktionsquotient, errechnet sich wie  $K$ , nur werden die Anfangskonzentrationen vor der Reaktion eingesetzt.

Für die Fälle:

$Q < K_c$  wird die Reaktion von links nach rechts ablaufen

$Q = K_c$  befindet sich das System im Gleichgewicht

$Q > K_c$  wird die Reaktion von rechts nach links ablaufen.

## Heterogene Gleichgewichte:

Von heterogenen Gleichgewichten spricht man, wenn die am Gleichgewicht beteiligten Stoffe in unterschiedlichen Phasen vorliegen.

Beispiel:



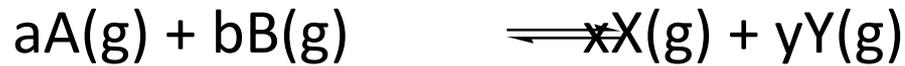
Die Konzentration in einem reinen Feststoff oder einer reinen Flüssigkeit ist konstant wenn Druck und Temperatur konstant sind, Bei heterogenen Gleichgewichten werden die Konzentrationen werden die Konzentrationen von Feststoffen und Flüssigkeiten deshalb in die Konstante  $K_c$  miteinbezogen und nicht extra im Massenwirkungsgesetz aufgeführt.

$$K_c = c(\text{CO}_2)$$

Im Gleichgewichtszustand stellt sich bei gegebener Temperatur über dem Feststoff eine definierte  $\text{CO}_2$  Konzentration ein

## Die Gleichgewichtskonstante $K_p$ :

Für den Fall, dass all an einer Gleichgewichtsreaktion beteiligten Stoffe Gase sind, kann man das Massenwirkungsgesetz auch mit Hilfe der Partialdrücke formulieren:



$$K_p = \frac{p^x(X) \cdot p^y(Y)}{p^a(A) \cdot p^b(B)}$$

$K_p$  hat einen anderen Zahlenwert als  $K_c$

Zwischen  $K_c$  und  $K_p$  gibt es einen Zusammenhang:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n$  ist die Differenz der Molzahlen: Summe der Molzahlen auf der rechten minus Summe der Molzahlen auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. (Beispiele MS 285 rechts unten)

## Das Prinzip des kleinsten Zwanges:

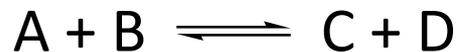
Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. (Le Chatelier)

Dies gilt auch für Gleichgewichtsreaktionen.

Jede Änderung einer Bedingung (Druck, Temperatur, Konzentration) stellt einen solchen Zwang dar.

## Konzentrationsänderungen:

Wird die Konzentration einer Substanz in einer Gleichgewichtsreaktion erhöht, so wird das Gleichgewicht so verlagert, dass die Substanz verbraucht wird.



Wird  $c(A)$  oder  $c(B)$  erhöht, wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben, es entsteht mehr C und D, wenn  $c(D)$  verringert wird, wird das Gleichgewicht ebenfalls nach rechts verschoben. (Bsp: Veresterung: Entfernen des Reaktionswassers)

## Das Prinzip des kleinsten Zwanges:

### Druckänderungen:

Vor allem wichtig bei Reaktionen an denen Gase beteiligt sind.

Hier ist dann entscheidend auf welcher Seite der Reaktionsgleichung die höhere Molzahl an Gasen entsteht, bei Erhöhung des Drucks wird das Gleichgewicht von dieser Seite weg verschoben !



Bei Anwendung von Druck weicht das Gleichgewicht nach rechts aus, weil hier weniger Mol Gase sind !

Reaktionen bei denen sich die Molzahl an Gasen nicht ändert werden nicht beeinflusst !!!

## Das Prinzip des kleinsten Zwanges:

### Temperaturänderungen:

Reaktionen, die exotherm verlaufen werden durch Zufuhr von Wärme auf die Seite der Ausgangsprodukte gedrängt, solche die endotherm verlaufen, auf die Seite der Endprodukte.

Temperaturerniedrigung bei exothermen Reaktionen führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts, bei endothermen Reaktionen nach links.

Katalysatoren beeinflussen die Lage des Gleichgewichts nicht, da Hin- und Rückreaktion katalysiert werden, die Einstellung des Gleichgewichts wird aber beschleunigt.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Arrhenius-Konzept:

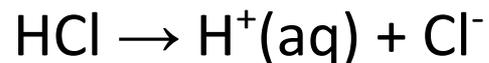
Arrhenius Säure: bildet in Wasser  $\text{H}^+(\text{aq})$  Ionen

Arrhenius Base: bildet in Wasser  $\text{OH}^-(\text{aq})$  Ionen

Neutralisation:  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Es werden nur Ionen in wässriger Lösung betrachtet !

Beispiel:



## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

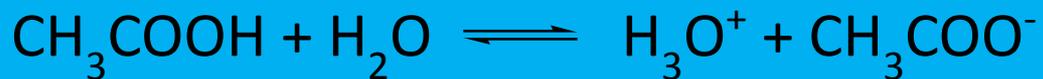
### Das Brønsted Lowry-Konzept:

Säure: ist ein Protonendonator, eine Substanz die Protonen abgibt

Base: ist ein Protonenakzeptor, kann Protonen aufnehmen

Eine Säure-Basen-Reaktion ist die Übergabe von Protonen von der Säure an die Base. Säuren und Basen können Moleküle, aber auch Ionen sein.

Beispiel:



Hier ist die Essigsäure die Säure, sie gibt ein Proton an Wasser ab, das als Base agiert. Die Reaktion ist reversibel, so kann das entstandene Oxoniumion, das als Säure agiert ein Proton auf die Base Acetat übertragen. In der Reaktionsgleichung sind zwei Säuren (Essigsäure, Oxoniumion) und zwei Basen (Acetat, Wasser) beteiligt.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Brønsted Lowry-Konzept:



Bei der Hinreaktion nimmt die Base Wasser ein Proton auf und wird zur Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$ , bei der Rückreaktion gibt die Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  ein Proton ab und wird zur Base  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Säure/Basepaar das durch Verlust und Aufnahme eines Protons zusammengehört wird als konjugiertes oder korrespondierendes Säure/Basenpaar bezeichnet.

Essigsäure und Acetat bilden ein zweites konjugiertes Säure/Basenpaar.

Wasser tritt gegenüber Essigsäure als Base auf, gegenüber Ammoniak als Säure. Substanzen, die sowohl als Base, wie auch als Säure auftreten können nennt man amphoter. Vergl. Tab18.1 MS293.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Die Neutralisationsreaktion nach Arrhenius:



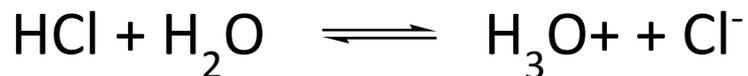
Wäre im Sinn der Brønsted Definition so zu interpretieren:

Die konjugierte Säure und die konjugierte Base des amphoteren Lösungsmittels Wasser bilden miteinander Wasser.

Die Stärke von Brønsted Säuren und Basen:

Säurestärke: Ist die Tendenz Protonen abzugeben.

Basenstärke: die Tendenz Protonen aufzunehmen.



Bsp: HCl und H<sub>2</sub>O werden vollständig zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> umgesetzt.

HCl ist eine stärkere Säure als H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> da sie ihre Protonen vollständig abgibt, das Gleichgewicht liegt völlig rechts.

H<sub>2</sub>O ist eine stärkere Base als Cl<sup>-</sup> da es alle Protonen, die abgegeben werden aufnimmt.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Zur starken Säure HCl korrespondiert eine schwache Base  $\text{Cl}^-$

Zur schwachen Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  korrespondiert eine starke Base  $\text{H}_2\text{O}$

Wegen der Tendenz einer starken Säure, Protonen abzugeben, ist ihre konjugierte Base notwendigerweise schwach.

Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre konjugierte Base, und je stärker eine Base, desto schwächer ist ihre konjugierte Säure.

Bsp. Essigsäure (S294)

Die Lage des Gleichgewichts begünstigt jeweils die Bildung der schwächeren Säure und der schwächeren Base.

Bei der Reaktion von HCl mit  $\text{H}_2\text{O}$  sind die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{Cl}^-$  groß, bei der Reaktion von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sind die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  klein.

Vergl. Tab. 17.2 Säurestärken, MS294.

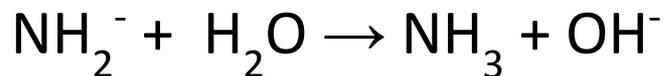
## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Wässrige Lösungen der starken Säuren  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  zeigen bei gleicher Konzentration gleiche Säurestärke, da sie ihr Proton sofort auf  $\text{H}_2\text{O}$  übertragen und  $\text{H}_3\text{O}^+$  die stärkste Säure ist, die in wässriger Lösung existieren kann. Wasser hat also einen nivellierenden Effekt auf starke Säuren.

Wasser nivelliert auch starke Basen:

Die stärkste Base, die in Wasser existieren kann ist das  $\text{OH}^-$  Ion.

Stärkere Basen, wie  $\text{NH}_2^-$  nehmen in Wasser sofort Protonen auf:



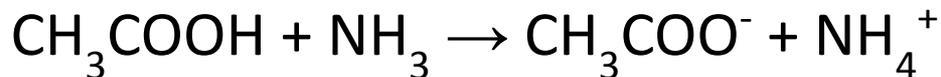
Die Basizität des Amidions wird auf die des Wassers herabgesetzt.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

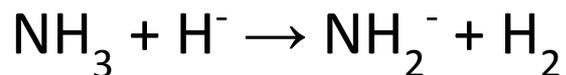
Das gilt nicht nur für Wasser, sondern auch für andere Lösungsmittel wie Ammoniak:

Hier ist die stärkst möglich Säure das  $\text{NH}_4^+$

In flüssigem Ammoniak ist die Essigsäure vollständig dissoziiert, da sie eine stärkere Säure ist als  $\text{NH}_4^+$ :



Die stärkst mögliche Base in fl. Ammoniak ist das Amidion  $\text{NH}_2^-$ :



das Hydridion ist stärker basisch als das Amidion

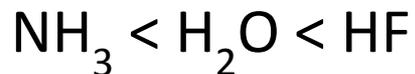
## Säurestärke und Molekülstruktur:

Säuren, in denen die Wasserstoffatome nicht an Sauerstoff gebunden sind: Binäre Wasserstoffverbindungen (aus zwei Elementen aufgebaut)

Die Säurestärke wird von zwei Faktoren beeinflusst:

Der Elektronegativität des anderen Atoms

Die Säurestärke nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts zu, sowie die Elektronegativität der Elemente zunimmt.



Dem Atomradius des anderen Atoms.

Je größer ein Atom ist desto leichter wird ein Proton abgegeben.

Die Säurestärke von Wasserstoffverbindungen nimmt innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten zu.



## Säurestärke und Molekülstruktur:

Oxosäuren:      Aufbau:      H-O-Z

Das Proton ist an den Sauerstoff gebunden, die Säurestärke wird hauptsächlich von der Elektronegativität des Atoms Z abhängen.

Ist Z ein Metall mit niedriger Elektronegativität so liegt eine Ionenbindung vor: zb.  $K^+ OH^-$

Ist Z ein elektronegatives Nichtmetall so ist die Bindung zum Sauerstoff kovalent, der Sauerstoff muss für diese Bindung ein Elektron zur Verfügung stellen, seine Elektronendichte ist etwas geringer, was dazu führt dass die Bindung zum Wasserstoff stärker polarisiert wird, da das O einen Elektronenzug auf diese Bindung ausübt.

Je elektronegativer das Atom Z ist umso stärker ist die Säure.

$HOI < HOBr < HOCl$

## Säurestärke und Molekülstruktur:

Oxosäuren: zusätzliche Sauerstoffe am Zentralatom: Aufbau: H-O-Z-O

So wird die Säurestärke weiter erhöht da diese dem Zentralatom weitere Elektronen entziehen und es positiver machen. Das Zentral-atom entzieht dem O Atom an dem der Wasserstoff hängt Elektronen, die Bindung zum H wird noch stärker polarisiert und das Proton immer leichter abspaltbar. Je mehr O-Atom am Zentralatom hängen, umso stärker sauer wird die Verbindung.

Beispiel:  $\text{HOCl} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$

Die Abstufung der Säurestärke bei Oxochlorsäuren kann auch auf Basis der Formalladungen des Chlor-Atom interpretiert werden, die Formalladung des Chlors nimmt mit jedem hinzukommenden O zu, die Elektronenpaare werden noch stärker zum Cl gezogen...

## Säurestärke und Molekülstruktur:

Oxosäuren: Allgemein kann man bei Oxosäuren die Säurestärke aus der Zahl der O-Atom abschätzen, die an das Zentralatom gebunden, nicht jedoch an ein H-Atom gebunden sind.

Säurestärke für Säuren der allgemeinen Formel  $(\text{HO})_m\text{ZOn}$ :

$n = 0$  schwache Säuren

$n = 1$  mittelstarke Säuren

$n = 2$  starke Säuren

$n = 3$  sehr starke Säuren

Beispiele siehe MS297

Der Effekt lässt sich auch an organischen Verbindungen nachweisen, wie Ethanol Essigsäure, Trifluoressigsäure. Vgl S297.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Lewis-Säure: Elektronenpaar-Akzeptor

Lewis-Base: Elektronenpaar-Donator

Eine Base, die über ein freies Elektronenpaar verfügt kann mit einer Säure, die dieses anlagert eine kovalente Bindung ausbilden.

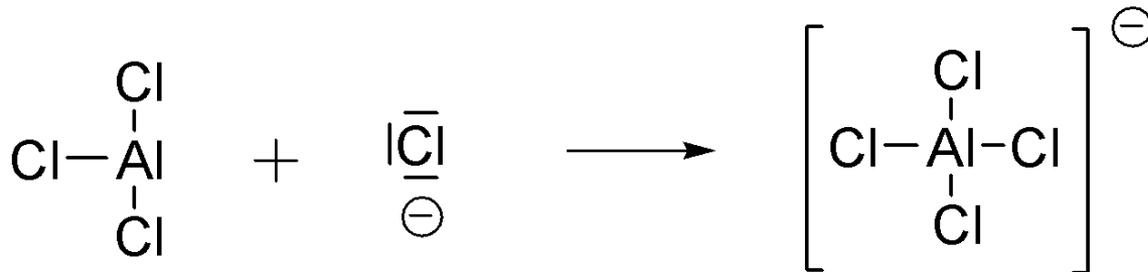
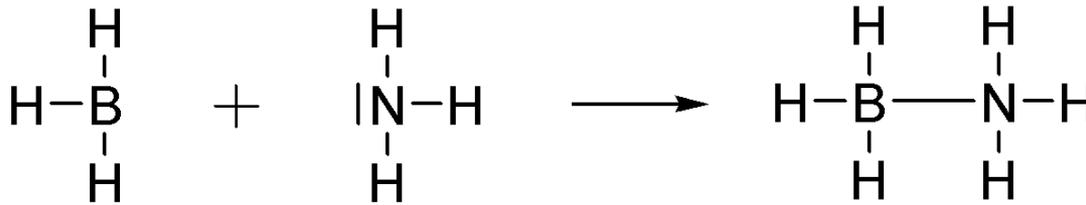
Resultat einer Lewis Säure-Base Reaktion ist die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Säure und Base, wobei da Elektronenpaar von der Base zur Verfügung gestellt wird.

# Säure und Base- Theorien und Konzepte:

## Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Lewis-Säure: Elektronenpaar-Akzeptor

Lewis-Base: Elektronenpaar-Donator



## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Eine Substanz, die nach Brønsted eine Base ist, ist auch nach dem Lewis-Konzept eine Base.

Die Säuredefinition nach Lewis erfasst aber eine wesentlich größere Zahl an Substanzen.

Eine Lewis-Säure muss, als Elektronenpaarakzeptor, eine „Elektronenlücke“ aufweisen, das mit dem Elektronenpaar der Base besetzt werden kann.

Beispiele MS298 !

Zu den Verbindungen mit Elektronenlücke zählen:

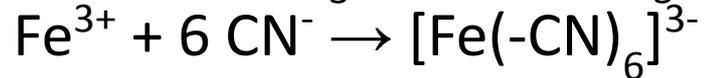
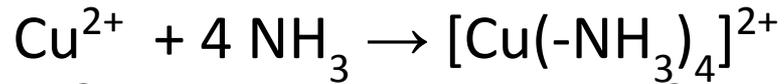
■ Moleküle oder Atome mit unvollständigem Elektronenoktett:

Bsp.:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , S-Atom; Bildung  $\text{AlCl}_3$ -dimer.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Säure-Base Konzept von Lewis:

- Viele einfache Kationen sind Lewis-Säuren:



- Verbindungen mit Elementen, deren Valenzschale über das Elektronenoktett aufgeweitet werden kann, zb  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PF}_5$ , die durch Reaktion mit Basen wie  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  zu 12 Valenzelektronen gelangen. Beisp. MS298.
- Verbindungen mit elektronenverarmten Zentralatomen, zb.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Die Sauerstoffe ziehen Elektronen an sich, es entsteht eine Elektronenlücke, die mit dem Elektronenpaar einer Lewis-Base gefüllt werden kann. Vgl MS 298.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Arrhenius und Brønsted Säure-Base-Reaktionen können im Sinne von Lewis interpretiert werden. Das Proton übernimmt dabei die Rolle der Säure, nach Lewis ist das Proton selbst die Säure !

Eine Brønsted Säure-Basen-Reaktion ist nach Lewis eine Verdrängungsreaktion, bei der eine Base durch eine andere verdrängt wird:



Die an das Proton gebundene schwache Base Chlorid wird hierbei durch die stärkere Base Wasser verdrängt.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Eine Base stellt einem Atomkern ein Elektronenpaar zur Verfügung; das wird als nucleophil (kernliebend) bezeichnet.

Wasser ist stärker nucleophil als das Chloridion, es handelt sich bei dieser Reaktion um eine nucleophile Verdrängungsreaktion.

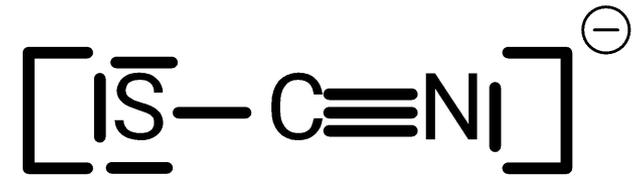
Lewis Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren, sie sind elektrophil (elektronenliebend). In einer elektrophilen Verdrängungsreaktion wird eine Lewis-Säure durch eine andere verdrängt. Diese Reaktionen sind seltener.

Die Lewis-Säuren lassen, sich anders als die Brønsted-Säuren, mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten schlecht erfassen, man kann jedoch harte und weiche Lewis-Säuren und Basen unterscheiden, wobei sich harte (schwer polarisierbare) Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen verbinden.

Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Das Säure-Base Konzept von Lewis:

Beispiel: das Thiocyanation:



Hat ein „hartes“ und ein „weiches“ Ende:

Der kleine Stickstoff (hart) ist schwerer polarisierbar als der größere Schwefel (weich), deshalb wird in der Verbindung  $\text{FeHg}(\text{SCN})_4$  der Stickstoff eher an das kleinere (härtere) Eisen und der Schwefel an das größere „weichere“ Quecksilber gebunden sein.

Die Säurestärke mancher Brønsted-Säuren kann durch Zusatz von Lewis-Säuren noch erhöht werden. Es entstehen Säuren, die bis zu  $10^{18}$  mal saurer sind als Schwefelsäure, sogenannte Supersäuren.

Beisp..MS299 Fluorsulfonsäure +  $\text{SbF}_5$

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen:

Ein weiteres Säure/Basen Konzept. Das auf Wasser bezogene Konzept von Arrhenius wird auf andere Lösungsmittel erweitert:

Eine auf das Lösungsmittel bezogene Säure ist eine Substanz die das Kation des Lösungsmittel bildet, eine Base bildet das charakteristische Anion.

Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base, der Neutralisation, entsteht das Lösungsmittel als eines der Reaktionsprodukte.

Vergl Tab. 18.4, S 300 !

Ammoniak ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, bildet den Hydraten vergleichbare Ammoniakate, gelöste Ionen sind solvatisiert. Ammoniak verfügt ähnlich dem Wasser über eine Eigendissoziation:



## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Säure-Basen Gleichgewichte:

Die Prinzipien des chemischen Gleichgewichts gelten auch für wässrige Lösungen:

Eigendissoziation des Wassers:



Die Gleichgewichtskonstante lautet

$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Da Wasser ein schwacher Elektrolyt ist, liegt das Gleichgewicht eher links, in reinem Wasser kann die Konzentration der Wassermoleküle als konstant angesehen werden, sie beträgt:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 1000\text{g l}^{-1} / 18.015\text{g mol}^{-1} = 55.51 \text{ mol/l}$$

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

### Säure-Basen Gleichgewichte:

$c(\text{H}_2\text{O})$  kann als konstant angesehen werden und wird daher in die Gleichgewichtskonstante miteinbezogen:

$$K_w = K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = \text{das Ionenprodukt des Wassers}$$

$K_w$  ist wie andere Gleichgewichtskonstanten temperaturabhängig und ist bei  $25^\circ\text{C}$   $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ , da ein Wassermolekül immer zu gleichen Teilen in ein Proton und ein Hydroxidion dissoziiert, sind  $c(\text{H}^+)$  und  $c(\text{OH}^-)$  in reinem Wasser gleich groß,  $c(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Wird zu reinem Wasser eine Säure zugesetzt, so steigt die Protonenkonzentration an, das Gleichgewicht verschiebt sich zu niedrigeren Hydroxidionenkonzentrationen, die Lösung wird sauer, umgekehrt ist in basischen Lösungen die Hydroxidionenkonzentration größer als  $10^{-7} \text{ mol/L}$  und dementsprechend sinkt die Protonenkonzentration ab, die Lösung ist basisch.

Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Säure-Basen Gleichgewichte:

Zur Vereinfachung ist es zweckmäßig zu logarithmieren, der pH-wert ist per Definition der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)/\text{molL}^{-1} \quad \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)/\text{molL}^{-1}$$

Vergl. Tab19.1 MS305 !

Das Ionenprodukt des Wassers sieht logarithmiert so aus:

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

pKw ist ebenso der negative dekadische Logarithmus von Kw.

Rechenbeispiel 19.1 S305.

## Säure und Base- Theorien und Konzepte:

Schwache Elektrolyte:

Starke Elektrolyte dissoziieren vollständig in wässriger Lösung, was bei schwachen Elektrolyten nicht der Fall ist. Hier liegt ein beträchtlicher Teil, je nach Stärke des Elektrolyten, undissoziiert vor.

Ausdrücken lässt sich dies durch den Dissoziationsgrad  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{c(\text{diss})}{c(\text{gesamt})}$$

es ist der Bruchteil der gesamten Stoffmenge, der in Ionen dissoziiert ist.

Beispiel Essigsäure: MS306

Der pH-Wert einer schwachen Säure errechnet sich mit folgender Formel:

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg c_0)$$

wobei  $\text{pK}_s$  der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante der schwachen Säure und  $c_0$  die Anfangskonzentration dieser Säure ist !

In wässrigen Lösungen von schwachen Basen stellt sich ein Gleichgewicht ein, an dem  $\text{OH}^-$  Ionen beteiligt sind.

Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante heißt Basenkonstante  $K_B$ . Die konstante Wasserkonzentration wurde hierbei schon miteinbezogen. Bsp.: Ammoniak, S308

Der pOH-Wert einer schwachen Base errechnet sich nach der Formel:

$$\text{pOH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \lg c_0)$$

Für ein konjugiertes Säure-Basenpaar gilt:

$$\text{pK}_s + \text{pK}_B = \text{pK}_w = 14$$

Vergl. Tab. 19.3, S311 Säure und Basendissoziationskonstanten

Pufferlösungen:

Pufferlösungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie den pH-Wert bei begrenztem Zusatz von Säure oder Lauge konstant halten.

Beispiel: Essigsäure-Acetat-Puffer, MS313

Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base im Stoffmengenverhältnis 1:1 enthält gilt immer  $\text{pH} = \text{pK}_s$ .

Werden so einer Lösung Protonen zugesetzt, so reagieren diese mit der konjugierten Base, werden Hydroxidionen zugesetzt, so reagieren diese mit der Säure, der pH Wert wird in einem begrenzten Bereich relativ konstant gehalten. Vergl. Bsp.19.7, S313

## Pufferlösungen:

Puffer für den basischen Bereich werden ähnlich hergestellt, man verwendet ein konjugiertes Säure-Basen-System, dessen Säure einen pKs größer 7 hat, bsp. Ammonchlorid:  $\text{NH}_4^+$  hat pKs von 9,26.

Fertigt man eine Lösung an, in der das Stoffmengenverhältnis von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$  ist, so erhält man einen Puffer mit dem pH-Wert 9,26.

Generell wird der pH-Wert einer Pufferlösung mit der Henderson-Hasselbalchschen Gleichung berechnet:

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

Wobei  $c(\text{HA})$  die Konzentration einer Säure und  $c(\text{A}^-)$  die Konzentration des dazugehörigen Anions ist.

## Mehrprotonige Säuren :

Enthalten mehr als ein abspaltbares Proton pro Molekül.

Beispiele: Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$

Mehrprotonige Säuren dissoziieren schrittweise und jeder Schritt hat dabei seine eigene Dissoziationskonstante !

Die erste Dissoziationsstufe ist immer am stärkste, das erste Proton wird immer am leichtesten abgegeben, dann folgt das zweite, das dritte wird am schwersten abgegeben.

Es gilt für alle mehrprotonigen Säuren:

$$K_{s_1} > K_{s_2} > K_{s_3}$$

Beispiel , Phosphorsäure MS 316

## Mehrprotonige Säuren :

Man kennt keine mehrprotonige Säure, von der in wässriger Lösung alle Protonen vollständig dissoziiert sind.

Schwefelsäure ist im ersten Schritt eine starke Säure, die vollständig dissoziiert ist, im zweiten Schritt jedoch nicht.

Vgl. Tab 19.5. S317 Dissoziationskonstanten v. mehrprotonigen Säuren

Salze schwacher Säuren und Basen:

Salze, die aus starken Säuren und starken Basen entstanden sind verhalten sich beim Auflösen neutral:

Bsp:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$

Anders verhalten die aus schwachen Säuren oder schwachen Basen entstanden sind:

## Salze schwacher Säuren und Basen:

Anionen, die sich von schwachen Säuren ableiten, wie zb. Acetat, Nitrit ect. verhalten sich in Lösung basisch.

Kationen, die sich von schwachen Basen ableiten, wie zb. Ammonium, Aluminiumion verhalten sich in Lösung sauer.

Ursache: je schwächer eine Säure, desto stärker ist die konjugierte Base. Das Anion der schwachen Säure repräsentiert diese starke Base, somit sind Salze schwacher Säuren basisch.

Beispiel: Eine Lösung von Natriumacetat reagiert basisch !

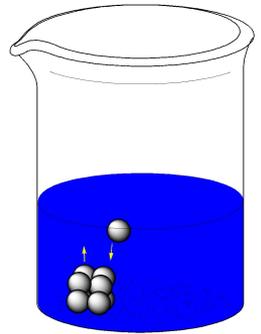
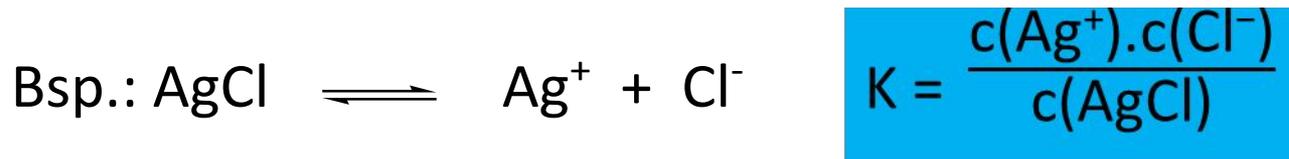
Je schwächer eine Base, desto stärker die korrespondierende Säure. Das Kation, der schwachen Base repräsentiert eine starke Säure, somit sind Salze mit solchen Kationen sauer.

Beispiel: Eine Lösung von Ammonchlorid reagiert sauer !

## Löslichkeitsprodukt :

Wird eine schwerlösliche Verbindung mit Wasser versetzt, so ist sie zumindest teilweise in Wasser löslich, in der Lösung stellt sich eine gewisse Konzentration der Substanz ein, das ganze stellt ein dynamisches Gleichgewicht dar, in dem Ausfällungsprozess und Auflösungsprozess in der gleichen Geschwindigkeit ablaufen.

Das Massenwirkungsgesetz ist anwendbar:



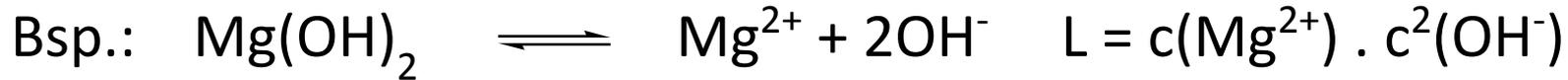
da die Konzentration im reinen Feststoff konstant ist, wird diese in die Gleichgewichtskonstante miteinbezogen:

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K \cdot c(\text{AgCl}) = L$$

L wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet und ist von der Temperatur abhängig.

## Löslichkeitsprodukt:

Entstehen beim Auflösen eines Salzes mehr als zwei Ionen pro Formeleinheit, müssen diese als Koeffizienten berücksichtigt werden:



## Fällungsreaktionen:

Für jede Lösung eines Salzes lässt sich das Ionenprodukt dieser Lösung errechnen, als Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung.

- Ist das Ionenprodukt niedriger als das Löslichkeitsprodukt, so liegt eine nicht gesättigte Lösung vor.
- Ist das Ionenprodukt gleich dem Löslichkeitsprodukt, so liegt eine gesättigte Lösung vor.
- Ist das Ionenprodukt größer als das Löslichkeitsprodukt, so liegt eine übersättigte Lösung vor.

## Fällungsreaktionen:

- Ist das Ionenprodukt gleich dem Löslichkeitsprodukt, so liegt eine gesättigte Lösung vor.

Beispiel:

Es liegt eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat  $\text{BaSO}_4$  vor:



Das Löslichkeitsprodukt ist gleich dem Ionenprodukt, das Bariumsulfat ist gerade noch vollständig gelöst.

Wird nun entweder Sulfat oder Barium zugesetzt, so wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, festes Bariumsulfat fällt so lange aus, bis das Löslichkeitsprodukt wieder erfüllt ist, es kommt zu einer Fällungsreaktion !

Diese Fällungsreaktionen werden in der qualitativen als auch in der quantitativen Analytik verwendet.

## Komplexgleichgewichte:

Komplexe sind Verbindungen bei denen mehrere Liganden um ein Zentralatom gruppiert sind.

Das Zentralatom ist of eine Lewis-Säure, die Liganden Anionen oder Moleküle, die Elektronenpaare zur Verfügung stellen.

Beispiel:



Die Bildungs- oder Stabilitätskonstante des Komplexes errechnet sich:

$$K_k = \frac{c([\text{Fe}(\text{CN})_6])}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^6(\text{CN}^-)}$$

Die Komplex-Zerfalls oder Komplexdissoziationskonstante ist:

$$K_D = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^6(\text{CN}^-)}{c([\text{Fe}(\text{CN})_6])}$$

$$\text{Also gilt: } K_k = 1/K_D$$

## Elektrochemie:



Elektrischer Strom ist ein Ladungsfluss. In Metallen sind Elektronen die Träger des elektrischen Stromes, sie sind Elektronenleiter, Leiter erster Ordnung (Klasse) oder metallische Leiter.

In Metallen existiert zwischen den Atomen, die einen relativ fixen Platz haben, ein Elektronengas.

Werden an einem Ende eines Metalldrahts Elektronen hineingedrückt, so schiebe diese das Elektronengas vor sich her und Elektronen treten am anderen Ende des Drahts aus, genau soviel wie eingetreten sind, daher bleibt die elektrische Neutralität des Drahts erhalten.

Das elektrische Potenzial oder die elektrische Spannung ist der Druck mit dem die Elektronen in den Draht geschoben werden und hat die Einheit Volt (V)

Die Einheit für die elektrische Ladung (Ladungsmenge, Elektrizitätsmenge ist das Coulomb (C).

## Elektrochemie:

Die Stromstärke wird in Ampere (A) gemessen und entspricht der Ladung eines Coulombs pro Sekunde. Um eine Ladung von 1C gegen eine Spannung von 1V zu bewegen muss eine Energie von 1 Joule (J) aufgebracht werden.

$$1\text{J} =$$

Der Stromfluss in Metallen ist nicht ungehindert, durch Eigenschwingungen der Metallatome wird dem Stromfluss ein Widerstand entgegengebracht.

Bei höheren Temperaturen schwingen die Metallatome mehr, der Widerstand erhöht sich.

Je größer der Widerstand, umso größer ist die Spannung die angelegt werden muss, um eine bestimmte Stromstärke zu erreichen.

Den Zusammenhang liefert das Ohmsche Gesetz:

$$E = R \cdot I$$

wobei E die Spannung (Einheit V), R der Widerstand (Einheit Ohm, W), I die Stromstärke (Einheit Ampere, A) ist.

## Elektrolytische Leitung:

Beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte wird die fließende Ladung durch Ionen getragen.

Strom kann nur fließen, wenn Ionen bewegt werden können.

Das heißt, in Lösungen oder Schmelzen von Elektrolyten, da in Festkörpern Ionen nicht beweglich sind.

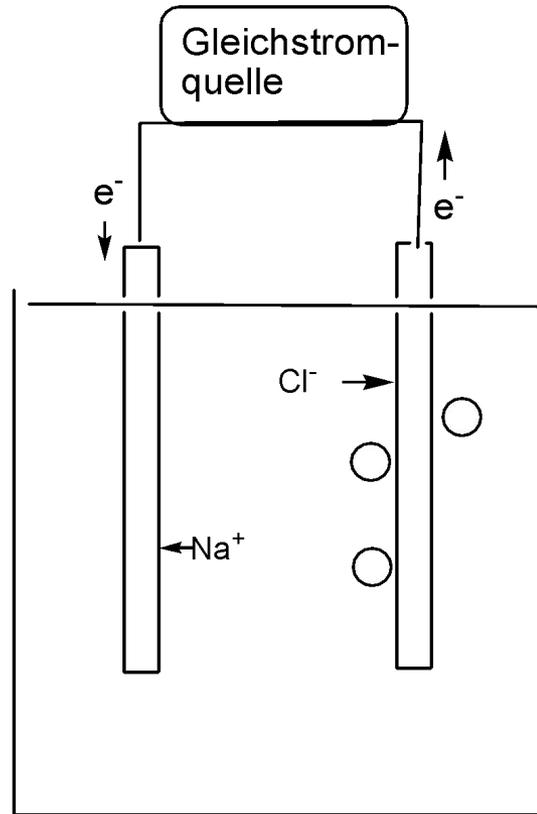
Elektroden: durch sie wird der Stromtransport bewerkstelligt: der Teil der Elektronen hineindrückt, ist negativ geladen und heißt Kathode, Die Elektrode, die Elektronen absaugt ist positiv geladen und heißt Anode. Die Elektronen werden an der Kathode an positiv geladene Teilchen (Kationen) übergeben, während an der Anode Elektronen von negativ geladenen Ionen, Anionen, übernommen werden.

Es findet an der Kathode ein Reduktions- und an der Anode ein Oxidationsvorgang statt.

Beispiel: Elektrolyse von NaCl-Schmelze MS359 unten.

# Elektrolytische Leitung:

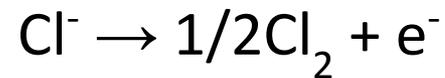
Beispiel: Elektrolyse von NaCl-Schmelze:



Kathoden-Prozess:



Anoden-Prozess:



Das elementare Natrium schwimmt auf der Schmelze und kann abgeschöpft werden, das Chlor entweicht als Gas. Die Elektrolyse, wie dieser Vorgang bezeichnet wird, dauert so lange an, solange Natrium- und Chloridionen vorhanden sind.

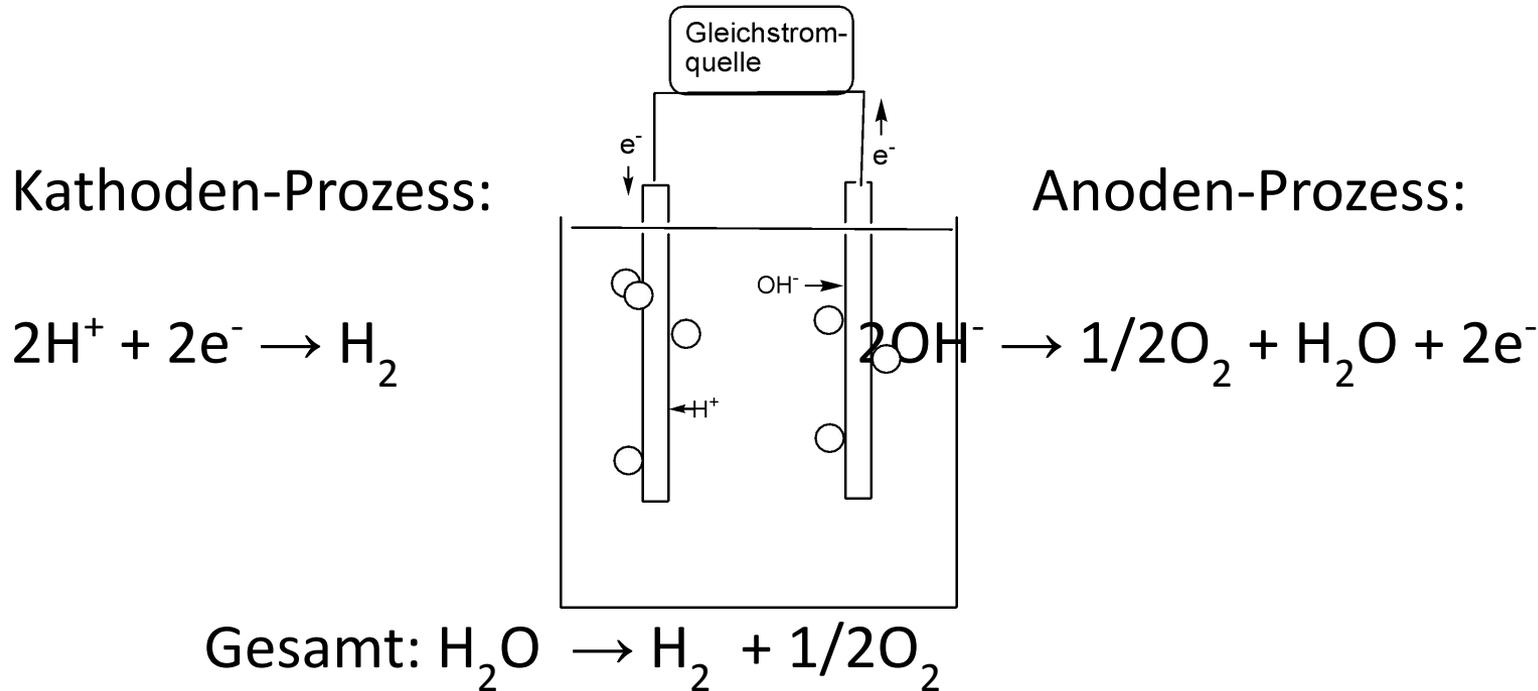
Die elektrolytische Leitung hängt von der Beweglichkeit der Ionen ab. Faktoren, die die Beweglichkeit behindern, erhöhen den elektrischen Widerstand. Solche Faktoren sind: Interionische Wechselwirkungen, Solvathüllen, Viskosität der Flüssigkeit.

Da diese Faktoren mit steigender Temperatur abnehmen, leiten solche Ionenleiter den Strom bei höheren Temperaturen besser, der elektrische Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab.

## Elektrolyse von wässrigen Lösungen:

Anders als bei der Elektrolyse von Schmelzen, scheidet sich bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen nicht immer ein Metall an der Kathode ab, sondern u. Ust. auch Wasserstoff.

Bsp. Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung:

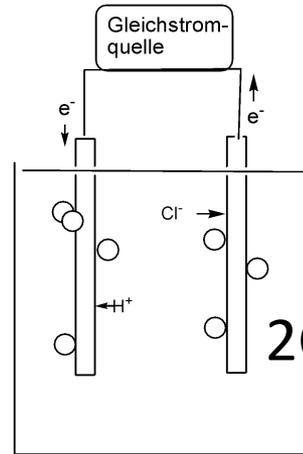
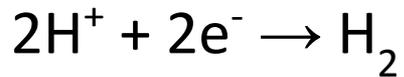


Das liegt daran, dass an der Anode die Hydroxidionen eher oxidiert werden als die Sulfationen und an der Kathode die Protonen eher reduziert werden als die Natriumionen.

## Elektrolyse einer Kochsalzlösung:

Hier wird das Anion des Elektrolyten entladen:

Kathoden-Prozess:

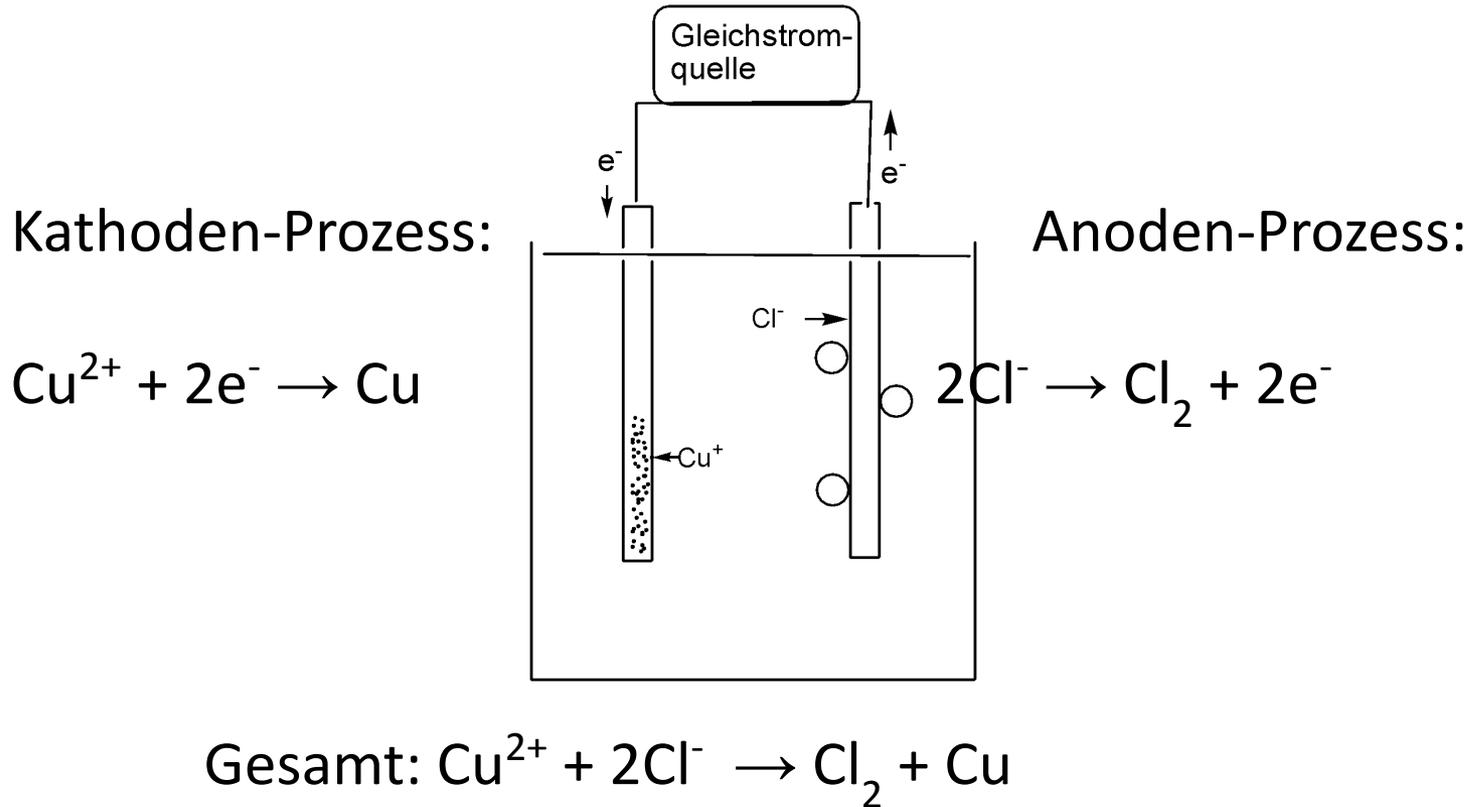


Anoden-Prozess:



Bei der Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung wird an der Kathode Wasserstoff abgeschieden, an der Anode Chlor, aus dem Wasser werden Hydroxidionen nachgebildet, die das Chloridion ersetzen. Die dabei ebenso entstehenden Protonen werden an der Kathode reduziert und verlassen als elementarer Wasserstoff die Lösung. Dampft man eine erschöpfend elektrolysierte Natriumchloridlösung ein, so erhält man festes Natriumhydroxid, eine basische Substanz, hier wird aus einer neutralen Verbindung durch Elektrolyse eine basische Verbindung hergestellt!

# Elektrolyse einer Kupferchloridlösung:



Hier wird an der Kathode elementares Kupfer abgeschieden und nicht Wasserstoff, da die Kupferionen leichter entladen werden als die Protonen. An der Anode entsteht durch Oxidation der Chloridionen wiederum elementares Chlor.

## Mengenverhältnisse bei der Elektrolyse:

Beispiel: NaCl-Schmelzelektrolyse:

Um ein Mol Natrium abzuscheiden, wird ein Mol Elektronen benötigt.  
Die elektrische Ladung von einem Mol Elektronen beträgt  $F = 96485 \text{ C}$ .  
Diese Zahl heißt Faraday-Konstante.

Während an der Kathode ein Mol Elektronen zugeführt wird, wird an der Anode ein Mol Elektronen abgezogen und im Fall der NaCl Schmelzelektrolyse ein Mol Chlorid entladen, wobei ein halbes Mol  $\text{Cl}_2$  entsteht.

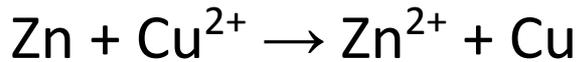
Allgemein gilt: werden  $96485 \text{ C}$  durch eine Elektrolyse geleitet, so wird an jeder Elektrode die Stoffmenge von einem Äquivalent umgesetzt.  
(Faraday Gesetz)

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

m..Masse,  $M/z$ ... Molare Äquivalentmasse, L..Elektrizitätsmenge,  
F..Faradaykonstante

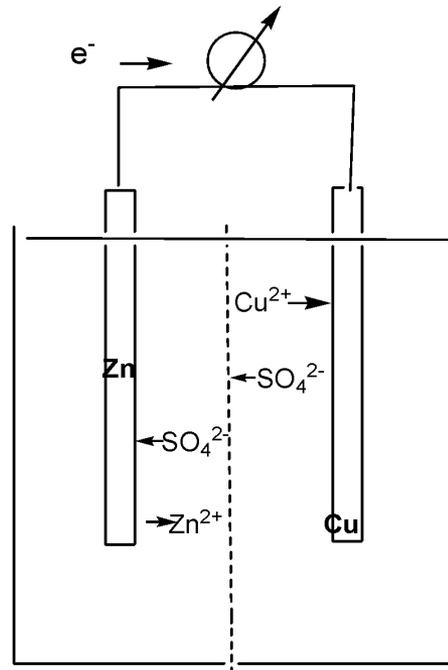
## Galvanische Zellen:

Eine Zelle, die als Stromquelle dient, wird galvanische Zelle genannt. Die Reaktion von Zink-Metall mit Kupfer II Ionen in wässriger Lösung ist eine spontane Reaktion bei der Elektronen übertragen werden:



Man kann diese Reaktion in zwei Halbreaktionen zerlegen und diese Halbreaktionen auch tatsächlich räumlich voneinander trennen und getrennt voneinander an den Elektroden einer galvanischen Zelle ablaufen lassen:

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



## Galvanische Zellen:

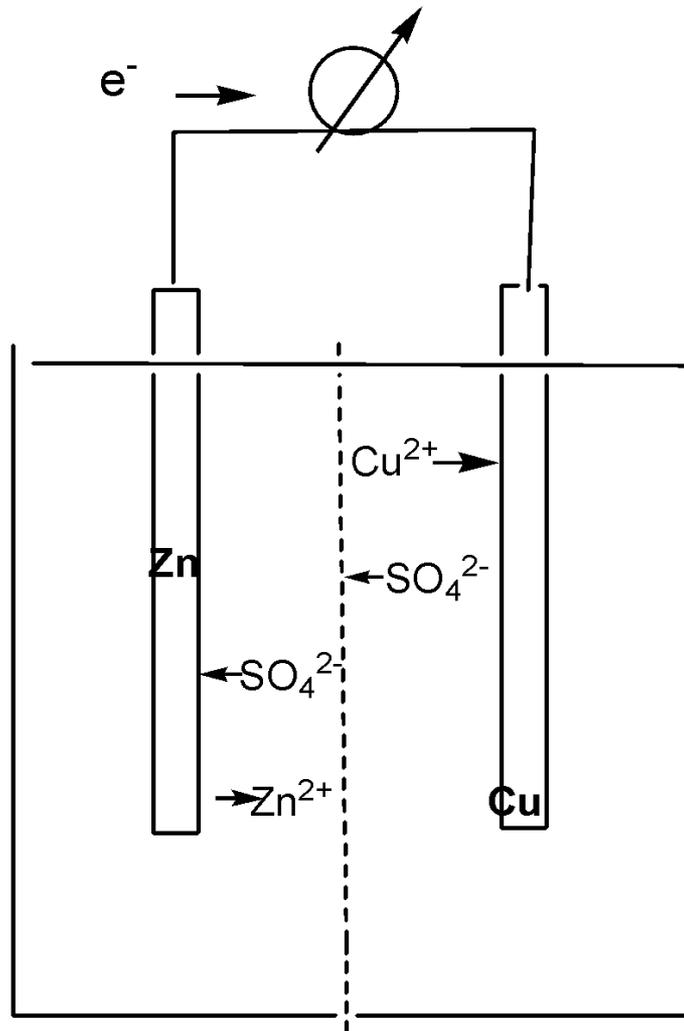
Die linke Halbzelle besteht aus einer Zink-Elektrode, die in eine Zinksulfatlösung eintaucht, die rechte Halbzelle aus einer Kupferelektrode, die in eine Kupfersulfatlösung eintaucht.

Die beiden Halbzellen sind durch eine poröse Trennwand voneinander getrennt, die das mechanische Vermischen der beiden Lösungen verhindert, die aber durchlässig für Ionen ist.

Wenn die beiden Elektroden über einen Draht leitend miteinander verbunden werden, so fließen Elektronen von der Zinkelektrode zur Kupferelektrode.

Dabei wird an der Zinkelektrode Zink zu  $\text{Zn}^{2+}$  oxidiert, die Zinkelektrode löst sich mit der Zeit auf, die dabei entstehenden Elektronen verlassen die Elektrode über den Draht, gelangen zur Kupferelektrode, wo sie von  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen aufgenommen werden, dabei wird elementares Kupfer an der Elektrode abgeschieden.

Anodenreaktion:  
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$



Kathodenreaktion:  
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$

Die Elektrode, aus der die Elektronen herausfließen, wird als Minus-Pol oder Anode bezeichnet. Die Elektrode, in die Elektronen hineinfließen, als Plus-Pol oder Kathode. Außerhalb der Zelle fließen die Elektronen vom Minus- zum Plus-Pol, innerhalb der Zelle erfolgt der Stromfluss durch Ionen, Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) wandern von der Kathode zur Anode, Kationen wandern in die umgekehrte Richtung. Von der Anode werden Zinkionen an die Lösung abgegeben, Elektronen bleiben im Metall zurück, zum Ausgleich der zusätzlichen positiven Ladung im Bereich der Anode müssen Sulfationen in Richtung Anode wandern. Gleichzeitig wandern Zinkionen in Richtung Kupferelektrode. An der Kathode werden Kupferionen aus der Lösung entfernt, indem sie Elektronen aus der Elektrode aufnehmen. Kupferionen aus der Lösung wandern Richtung Kathode um die verbrauchten Kupferionen zu ersetzen. Warum die Trennwand: Kämen Cu-Ionen in direkten Kontakt mit der Zinkelektrode, würden sie sich gleich dort entladen und es gäbe keinen Stromfluss über den Draht, sondern die Zinkelektrode würde einen Kupferüberzug bekommen.

An dem Verbindungsdraht des Daniell-Elements wird eine Spannung, eine elektrisches Potenzial gemessen.

Das elektrische Potenzial einer galvanischen Zelle nennt man elektromotorische Kraft. (EMK)

Sie wird in Volt angegeben.

Je größer die Tendenz zum Ablaufen einer chemischen Reaktion in der Zelle ist, desto größer ist ihre elektromotorische Kraft. Sie hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und von der Temperatur ab.

Die Standard EMK  $\Delta E^0$  bezieht sich auf die elektromotorische Kraft in einer Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen. Der Standardzustand eines reinen Feststoffes oder einer Flüssigkeit ist der reine Feststoff oder die reine Flüssigkeit. Temperatur: üblicherweise 25°C

Um die elektromotorische Kraft zu messen, muss die galvanische Zelle ihren maximal möglichen Spannungswert aufweisen. Man misst mit einem Potentiometer das gegen die galvanische Zelle geschaltet wird und variiert solange bis beide Spannungen übereinstimmen und kein Strom mehr fließt. Der Messwert entspricht der reversiblen EMK der Zelle, die EMK des Standard-Daniell-Elements beträgt 1.10V.

Die von einer galvanischen Zelle abgegebene elektrische Energie errechnet sich aus der elektromotorischen Kraft der Zelle multipliziert mit der abgegebenen Elektrizitätsmenge. Falls im Fall der Daniell-Zelle ein Mol Zink und ein Mol Kupfer II Ionen reagieren werden 2Mol Elektronen, also 2 Faraday an Ladung, übertragen:

Die dabei erzeugte elektrische Energie  $W$  beträgt:

$$W = L \cdot \Delta E = 2F \cdot \Delta E = 2 \cdot 96485 \cdot 1.1 = 212 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert von 212 KJ/mol ist die maximale Arbeit, die von so einer Zelle geleistet werden kann.

Die maximale Arbeit, die mit einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur geleistet werden kann entspricht der Abnahme der freien Enthalpie des Systems.

Für das Standard-Daniell-Element ist diese  $\Delta G = -212 \text{ KJ/mol}$ .

Allgemein gilt:  $\Delta G = -n.F.\Delta E$

n ist die Anzahl der Elektronen, die umgesetzt werden, F, die Faraday-Konstante und  $\Delta E$  die reversible elektromotorische Kraft.

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  zeigt an, in welchem Maß eine Reaktion bestrebt ist, abzulaufen.

Wenn Arbeit geleistet werden muss, um eine Reaktion zu vollziehen, so läuft sie nicht freiwillig ab. Nur wenn die freie Enthalpie des Systems abnimmt, dh.  $\Delta G < 0$  ist läuft eine Reaktion freiwillig ab. Das tritt im aktuellen Fall nur dann auf wenn  $\Delta E$  positiv ist.

## Elektrodenpotenziale:

Gibt man einen Zinkstab in eine Lösung, so gehen einzelne Zinkionen in Lösung, die dazugehörigen Elektronen bleiben zurück, es baut sich ein elektrisches Potenzial auf und ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Ionen, die in Lösung gehen und solchen, die sich abscheiden, baut sich auf. Der Überschuss von Elektronen im Zinkstab bewirkt einen „Elektronendruck“; durch einen angeschlossenen Draht können die Elektronen abgeleitet werden.

Macht man das ganze mit einem Kupferstab, so entsteht auch hier ein Elektronendruck, der aber geringer ist, als bei der Zinkelektrode. Verbindet man beide Elektroden miteinander, so fließen die Elektronen vom Zinkstab mit größerem Elektronendruck zum Kupferstab mit geringerem Elektronendruck.

Der absolute Wert des „Elektronendrucks“ kann nicht gemessen werden, man hat sich aber auf eine Referenzelektrode geeinigt.

## Elektrodenpotenziale:

Diese Referenzelektrode ist eine Wasserstoffelektrode, dabei wird Wasserstoff eingeblasen der um eine Platinelektrode perlt.

Für diese Norm-Wasserstoff-Elektrode hat man das Elektrodenpotenzial  $E^0 = 0.00 \text{ V}$  festgelegt.

Die elektromotorische Kraft einer Elektrode gemessen gegen die Norm-Wasserstoff-Elektrode nennt man Normalpotenzial oder Standard-potenzial  $E^0$ .

Das Normalpotenzial der  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  Elektrode (siehe Skizze MS367 !) beträgt  $E^0 = 0.34 \text{ V}$ . Das positive Vorzeichen heißt, dass die Cu-Elektrode der Plus-Pol bei einer Messung gegen die Wasserstoffelektrode wird,  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen scheiden sich also leichter zu metallischem Cu ab als  $\text{H}^+$  Ionen zu  $\text{H}_2$ . Ein positives Vorzeichen eines Normalpotenzials bezieht sich auf eine Elektrode an der im Vergleich zur Normelektrode eine Reduktion freiwillig abläuft !

## Elektrodenpotenziale:

Die Aufstellung der Normalpotenziale (siehe Tab22.2 MS269) ergibt die sogenannte elektrochemische Spannungsreihe.

Die elektromotorische Kraft einer Zelle aus zwei Standardelektroden kann aus der Differenz der Normalpotenziale der beiden Zellen errechnet werden.

Zb: Daniell-Element:  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.34 - (-0.76) \text{ V} = 1.1 \text{ V}$

Es können auch Potenziale von Nichtmetallen gemessen werden.

Das Vorzeichen für das Normalpotenzial bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess, man spricht daher auch von Reduktionspotenzialen. Der Oxidationsprozess wird mit umgekehrtem Vorzeichen versehen (siehe MS368 Mitte)

Mit Hilfe von Normalpotenzialen kann man auch Aussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen auch außerhalb elektrochemischer Zellen machen.

Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert. Je positiver das dazugehörige Normalpotenzial ist, desto stärker oxidierend wirkt es.

Oxidationsmittel:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^-$

Ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert. Je negativer das zugehörige Normalpotenzial ist, desto stärker reduzierend wirkt es.

Reduktionsmittel: Li, K, Ba, Ca, Na

Ob eine Redoxreaktion zwischen zwei Substanzen ablaufen kann, kann mithilfe der Normalpotenziale festgestellt werden. Reaktionen laufen nur dann freiwillig ab wenn  $\Delta E$  positiv ist, das heißt, die Differenz der Normalpotenziale der beiden Reaktanden muss einen positiven Wert ergeben. Wenn beide Werte im positiven Bereich liegen, muss der Wert des Oxidationsmittels höher sein als der des Reduktionsmittels.

Gibt man nur die Redoxpotenziale von Metallen an und reiht sie nach deren Größe, so ergibt sich daraus die Spannungsreihe der Metalle.

Metalle die ein größeres Normalpotenzial als die Wasserstoffelektrode besitzen werden als edel bezeichnet, da sie in Anwesenheit von  $H^+$  Ionen nicht oxidiert werden. Das heißt sie werden von Säuren nicht angegriffen.

Dazu zählen: Cu, Ag, Au, Hg Pt

Metalle die ein kleineres Normalpotenzial als die Wasserstoffelektrode besitzen werden als unedel bezeichnet, da sie in Anwesenheit von Protonen oxidiert werden. Sie werden von Säuren unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Dazu zählen: Li, Na, K, Na, Al, Mg, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Sn, Pb

## Korrosionsschutz:

Korrosionsschutz vor allem bei Teilen aus Eisen: Überzüge von anderen Metallen: Zink: schützt selbst, wenn Zinkschicht verletzt ist, da Zink ein unedleres Metall als Eisen ist und sich deshalb zuerst auflöst; Anders ist es bei Zinn: Ist die Zinnschicht verletzt löst sich das Eisen schneller auf, da Zinn ein edleres Metall als Eisen ist !

Zum Schutz von unterirdischen Eisenteilen (Rohren, Tanks) schützt man diese, indem man sie elektrisch leitend mit Stücken aus unedleren Metallen (zb. Magnesium) verbindet, die dann als erstes korrodieren. Diese stellen sog. „Opferanoden“ dar, die im Lauf der Zeit aufgelöst werden und dann ersetzt werden müssen.

Manche Metalle schützen sich selbst vor Korrosion, indem sie einen dichten Oxidbelag ausbilden:

Beispiel Zink, Aluminium.

Im Fall des Aluminiums kann diese Oxidschicht elektrolytisch verstärkt werden (Eloxal-Verfahren)

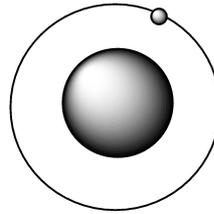
# Korrosionsschutz: Opferanode

# Die Elemente der 1. Hauptgruppe:

## Der Wasserstoff:

Wasserstoff nimmt im Periodensystem eine Sonderstellung ein, er hat nur ein Valenzelektron und ist mit den Elementen der 1. Hauptgruppe zu vergleichen, es fehlt ihm aber nur ein Elektron um die Edelgasschale zu erreichen, damit ist er den Elementen der 7. Hauptgruppe zu vergleichen. Er ist elektronegativer als die Elemente der 1. und weniger elektronegativer als die Elemente der 7. Hauptgruppe.

Die Eigenschaften des Wasserstoffs sind hauptsächlich durch seinen kleinen Atomradius geprägt.



## Vorkommen u. Eigenschaften:

Ca 15% aller Atome im Bereich der Erdoberfläche sind Wasserstoff.

Wegen der geringen Masse des Wasserstoffatoms beträgt der Massenanteil jedoch nur 0.9%

Wasserstoff besteht aus  $H_2$  Molekülen, er ist ein farb- und geruchloses Gas.

## Gewinnung von Wasserstoff:

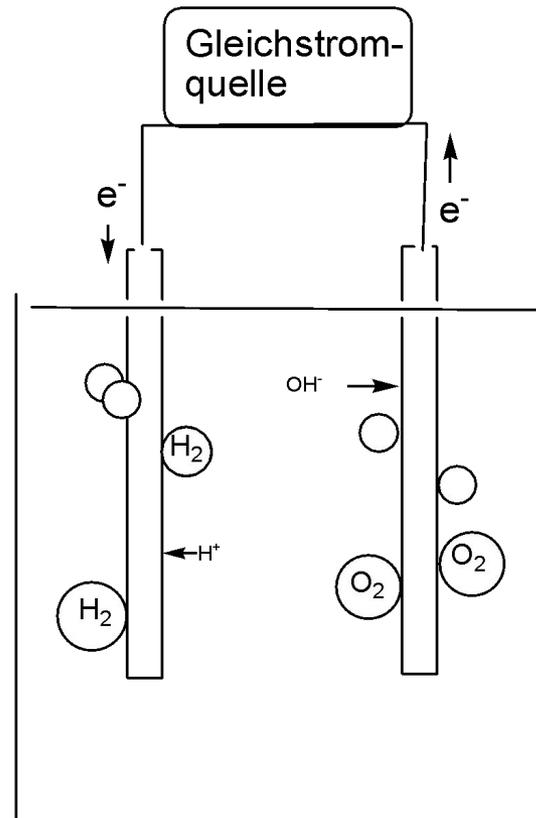
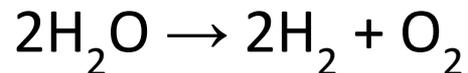
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  „steam reforming“ bei  $900^\circ\text{C}$ , Ni-Katalyse

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  Co-Konvertierung  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Katalyse,  $450^\circ\text{C}$

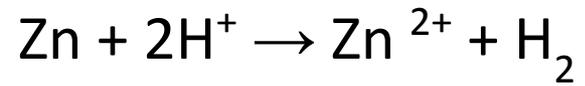
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  „Wassergas“

Ect. sS389

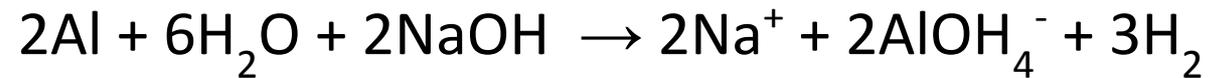
## Elektrolyse von Wasser:



## Unedle Metalle + Säure:



## Unedle Metalle und Lauge:



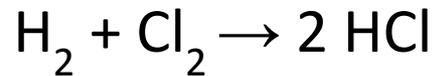
## Chemische Eigenschaften von Wasserstoff:

Wasserstoff bildet mit Alkali- und Erdalkalimetallen (außer Be) Hydride in denen er als Hydridion  $\text{H}^-$  vorliegt, er ist damit isoelektronisch zum He. Beispiels  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}$

Diese Hydride sind als Hydrierungsmittel im Einsatz, auch komplexe Hydride, wie  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ .

Wasserstoff reagiert mit Sauerstoff unter Explosion zu Wasser (Knallgas),

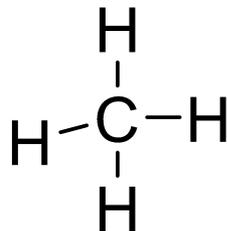
ebenso heftig reagiert er mit Halogenen unter Ausbildung der Halogenwasserstoffe.



Die Reaktion von Schwefel mit Wasserstoff erfordert schon Energie und einen Katalysator,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  reagieren unter hohem Druck und hoher Temperatur, ähnliche Bedingungen für die Reaktion von C mit  $\text{H}_2$ .

In Wasserstoffverbindungen mit Nichtmetallen liegen kovalente Bindungen vor, in denen der Wasserstoff der elektropositivere Partner ist.

Beispiel:



Wasserstoff wird oft als Reduktionsmittel verwendet.

In der Organischen Chemie: Carbonsäuren zu Alkoholen, Säureamide zu Aminen, Ketone zu Alkoholen usw...

## Lithium:

### Schrägbeziehung zu Magnesium:

Li gibt beim Verbrennen an der Luft  $\text{Li}_2\text{O}$  und nicht so wie Na zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,

Die Löslichkeit von Lithiumsalzen ist denen von Magnesiumsalzen ähnlicher als denen von Natriumsalzen:

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sind so wie  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  schwerlöslich, während Na-carbonat und -phosphat leicht löslich sind..

### Vorkommen:

Als Begleiter des Natriums und Kaliums in silikatischen Gesteinen in geringen Mengen.

Li-minerale:  $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}[\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$  Amblygonit

$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  Spodumen

$\text{Li}_3\text{Na}_3[\text{AlF}_6]_2$  Kryolithionit

# Lithium:

Gewinnung: Durch Schmelzelektrolyse aus LiCl.

Chem. Eigenschaften: Lithium verbrennt mit Sauerstoff mit intensiv-rotem Licht zu  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

Mit Stickstoff reagiert es schon bei  $25^\circ\text{C}$  zu Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ , mit Kohlenstoff zu Lithiumcarbid  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , mit Schwefel zu Lithiumsulfid  $\text{Li}_2\text{S}$  und mit Phosphor zu Lithiumphosphid  $\text{Li}_3\text{P}$ .

Die Reaktion mit Wasser ist weniger heftig als die von Na und K, LiOH ist eine starke Base.

$\text{LiClO}_4$  löst sich auch in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol u. Ether.

# Natrium:

## Vorkommen:

Nur gebunden kationische gebunden in Salzen:

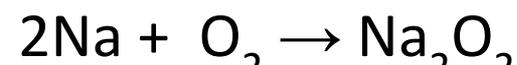
Natriummineralien sind Natronfeldspat:  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , Steinsalz:  $\text{NaCl}$ , Chilesalpeter  $\text{NaNO}_3$ , Glaubersalz:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Kryolith  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ; große Mengen an gelöstem  $\text{NaCl}$  im Meerwasser.

## Gewinnung:

Durch Schmelzelektrolyse aus  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaOH}$ .

Natrium ist ein silberweißes Metall, das sich schneiden lässt. An der Luft oxidiert es schnell zu  $\text{NaOH}$ , sodass das Natrium mit einer Hydroxid-Kruste bedeckt ist. Es wird daher unter inerten Ölen aufbewahrt.

Mit Sauerstoff reagiert Natrium heftig zum Peroxid:



## Natrium:

Na ist gegenüber elektronegativeren Reaktionspartnern sehr reaktionsfähig, es reagiert zb. mit Chlor unter Lichterscheinung zu Natriumchlorid.

Mit Wasser reagiert es zu Natronlauge, einer starken Base:

$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$  eine exotherme Reaktion, bei der der entstehende Wasserstoff, der mit dem Luftsauerstoff eine explosive Mischung (Knallgas) ergibt, die dann häufig auch tatsächlich explodiert.

## Natrium:

Wichtige Verbindungen:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Soda, in der Seifen und Glasindustrie,  $\text{NaHCO}_3$  Natriumhydrogencarbonat als Backpulver und für Brausepulver,  $\text{NaNO}_3$  Chilesalpeter als Düngemittel, zur Herstellung von Salpetersäure.

$\text{NaClO}_3$  Unkrautsalz, ist explosiv.

Natrium selbst: zur Herstellung von Natriumperoxid f Bleich und Waschwäsche, als Reduktionsmittel, in der Beleuchtungstechnik für Natriumdampf-Entladungslampen.

Kalium:

Vorkommen: zu 2.5% in der Erdrinde, Kaliumminerale sind Kalifeldspat  $K[AlSi_3O_8]$ , Kaliglimmer (Muskovit)  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ ,

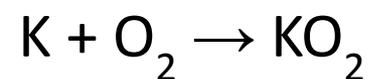
Kalialzlagler: KCl, Carnallit  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

Herstellung:

Entweder durch Elektrolyse von KCl oder durch Reduktion von KCl mit

Natrium:  $KCl + Na \rightarrow K + NaCl$

Kalium ist ebenso ein silberweißes fast wachswieches Metall, es ist reaktionsfähiger als Natrium und verbrennt an der Luft (violette Licht) zum Hyperoxid:



Kalium reagiert mit Wasser so heftig zur starken Base KOH, dass sich der

Kalium:

Kalium reagiert mit Wasser so heftig zur starken Base KOH, dass sich der dabei gebildete Wasserstoff entzündet. Während Natrium mit Brom nur oberflächlich und mit Iod gar nicht reagiert, reagiert Kalium mit diesen Halogenen explosionsartig.

KOH, Kaliumhydroxid, Ätzkali wird zur Herstellung von Schmierseifen verwendet.

Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$ , Salpeter, Düngemittel, Bestandteil des Schwarzpulvers

Kaliumcarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Pottasche aus veraschten Pflanzenrückständen, Herstellung von Kaliglas.

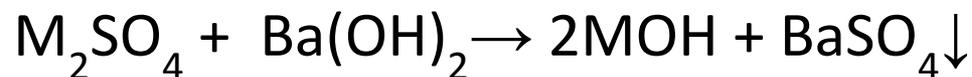
Rubidium, Cäsium, Francium:

Rubidium, Cäsium, in Begleitung der anderen Erdalkalimetalle, in geringer Konzentration vorkommend, die reinen Metalle nicht durch Elektrolyse, sondern durch Reduktion der Hydroxide mit Magnesium im Wasserstoffstrom.

Verwendung von Cäsium in Alkaliphotozelle.

Rubidium und Cäsium reagieren sehr heftig mit Wasser.

Rubidium und Cäsiumhydroxid können außerdem wie folgt gewonnen werden:



Francium: ist ein natürlich vorkommendes radioaktives Metall, es gibt verschiedene Isotope, das längstlebige hat eine Halbwertszeit von 21.8 Minuten.

Elemente der 2ten Hauptgruppe: Erdalkalimetalle:

Beryllium: Vorkommen sowohl kationisch als auch anionisch (Beryllate)

Minerale : Beryll  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , Bertrandit  $\text{Be}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , gefärbte

Varietäten des Berylls sind Edelsteine: grün durch Chromeinlagerungen: Smaragd,

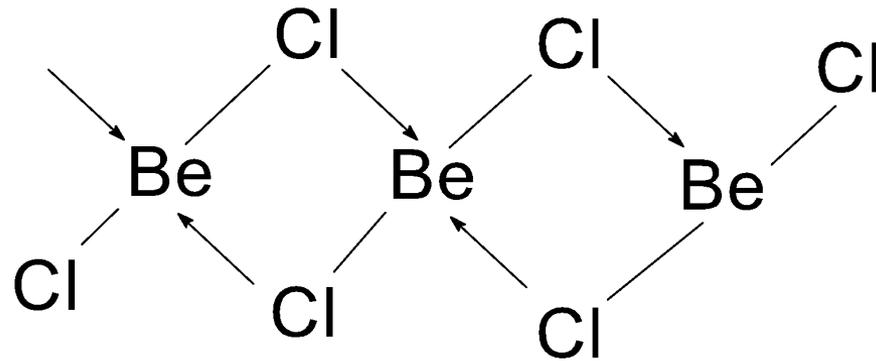
hellblau durch eingelagertes Eisen: Aquamarin,

weitere Berylliumhaltige Edelsteine sind Euklas, und Phenakit.

Be ist ein stahlgraues sehr hartes, sprödes Leichtmetall, es wird durch Wasser nicht angegriffen, da es eine Hydroxidhaut bildet, es verbrennt an der Luft beim Erhitzen und wird von nichtoxidierenden Mineralsäuren unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Oxidierende Säuren greifen wegen der Ausbildung einer schützenden Oxidhaut nicht an.

Beryllium:

Oxidationsstufe +II zb.  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeO}$ , die zwei kovalenten Bindungen des Be führen nur zu einem Elektronenquartett, sind also Elektronenmangelverbindungen, die Addukte ausbilden:



Berylliumverbindungen:

$\text{BeO}$  in hochschmelzender Keramik,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ist amphoter (Schrägbeziehung zu Aluminium),  $\text{BeCO}_3$  ist schwerlöslich und gibt leicht  $\text{CO}_2$  ab, Berylliumacetat  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})_6$  ist in Chloroform löslich. Alle Berylliumsalze und das Beryllium selbst sind außerordentlich giftig und krebserregend.

## Das Magnesium:

Vorkommen: Kationisch gebunden, Minerale  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  Dolomit,  $\text{MgCO}_3$  Bitterspat oder Magnesit, weitere Minerale sind Olivin, Talk, Meerschaum und der Edelstein Spinell, ein Mischoxid mit Aluminium:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Herstellung: Schmelzelektrolyse von Magnesiumchlorid, oder durch Reduktion von  $\text{MgO}$  mit Silizium.

Magnesium ist ein silberglänzendes an der Luft anlaufendes Leichtmetall, das bei höherer Temperatur mit blendend weißem Licht zu  $\text{MgO}$  verbrennt.

## Das Magnesium:

Metallisches Magnesium wird vor allem in Legierungen verwendet, wegen seiner geringen Dichte im Flugzeugbau, (Magnalium, Hydronalium, Duraluminium) Elektronmetalle, Legierungen mit bis zu 90% Magnesium, die zT. Chemisch recht beständig sind und aufgrund ihrer Leichtigkeit für Raketenteile, Motorblöcke, Leitern ect. verwendet werden.

## Magnesiumverbindungen:

Praktisch nur Oxidationsstufe +II

$\text{MgH}_2$  : Herstellung aus den Elementen, als Hydrierungsmittel, Reduktionsmittel und in der Wasserstoffenergiewirtschaft als Wasserstoffspeicher.

## Das Magnesium:

$\text{Mg}_2\text{CO}_3$ : Füllstoff in der Papier und Kunststoffindustrie

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ : Ist basisch, in Basen unlöslich,

$\text{MgO}$ : (Magnesia) Mörtelzubereitung, hochfeuerfeste Steine, Keramik  
Sorelzement, künstliche Steine, ect..

## Calcium:

Gehört zu den 5 häufigsten Elementen, ist am Aufbau der Erdrinde nach Al und Fe als dritthäufigstes Element beteiligt.

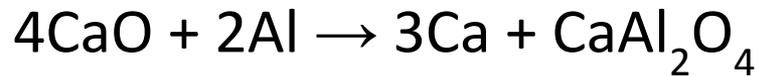
In kationischer Form als Carbonat, Phosphat, Sulfat, Silicat und Fluorid, Salze, die schwer oder schwerstlöslich sind.  $\text{CaCO}_3$ , Calzit, Kalkspat, Kalkstein, macht 7% der Erdkruste aus. (Marmor, Kreide, Muschelkalk)  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist Gips (wasserfrei: Anhydrit), daneben  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$   
Apatit,  $\text{CaF}_2$  Fluorapatit.

So wie Magnesium ist auch Calcium für den Menschen essentiell.

Calcium:

Darstellung:

Aus dem Oxid durch Reduktion mit Al: (aluminothermische Methode)



Calcium reagiert an der Luft langsam zu CaO, es kann als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

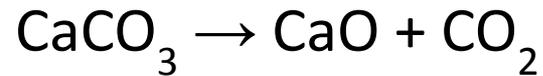
CaH<sub>2</sub> kann aus den Elementen gewonnen werden und dient als Wasserstoffquelle.

Oxidationsstufe +II

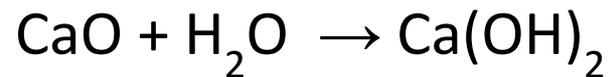
CaCl<sub>2</sub> Kann mit 6 Molekülen Wasser kristallisieren CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, das sich starker Abkühlung gut in Wasser löst, während sich das wasserfreie CaCl<sub>2</sub> unter starker Erwärmung in Wasser löst und, da es hygroskopisch ist, als Trockenmittel (Exsiccatoren, Trockenrohre) zum Einsatz kommt.

Calciumverbindungen:

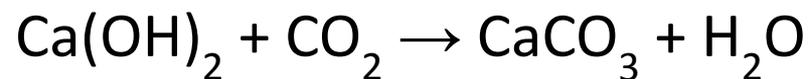
CaO „Ätzkalk“ wird durch Brennen von Kalk  $\text{CaCO}_3$  hergestellt:



Das Produkt heißt gebrannter Kalk, er reagiert mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu gelöschtem Kalk, Calciumhydroxid:



Calciumhydroxid ist in Wasser mäßig löslich (Kalkmilch) und reagiert basisch. Es setzt sich mit dem  $\text{CO}_2$  in der Luft zu  $\text{CaCO}_3$  um:



Dieser Vorgang wird als Abbinden von Kalk bezeichnet, bei dem sich die Carbonatkristalle ineinander verfilzen.

Bedeutung in der Baustoffindustrie, Mörtel ect...

## Calciumverbindungen:

Beim Kochen einer bicarbonathältigen Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht wieder Richtung Carbonat, das ausfällt. Kesselstein, in der Natur werden dadurch Tropfsteine gebildet.

Fast jedes Quell und Flusswasser enthält Calcium- und Magnesiumsalze in Form von Sulfaten und Hydrogencarbonaten, ist viel enthalten: hartes Wasser, in weichem Wasser ist nur wenig dieser Salze gelöst. (Stichwort Wasserhärte, Härtegrade)

Calciumverbindungen:

Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$ :

In der Natur als Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Spaltet beim Brennen ( $110^\circ\text{C}$ ) Wasser ab:  $\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

(Hemihydrat) und wird bei weiterem Brennen ( $300^\circ\text{C}$ ) wasserfreies .

$\text{CaSO}_4$

Der gebrannte Gips erhärtet unter Hydratation zu einer festen durch Kristalle verfilzten Masse (Abbinden von Gips).



Bedeutung f. Baumaterialien Keramikindustrie ect.

Strontium:

Gehört zu den weniger häufigen Elementen, Minerale sind der Cölestin,  $\text{SrSO}_4$  und Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ .

Die Darstellung erfolgt durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids, metallisches Strontium ähnelt dem Calcium.

$\text{SrCO}_3$  spaltet wie Kalziumcarbonat beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und das entstandene  $\text{SrO}$  reagiert mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu  $\text{Sr(OH)}_2$ , einer starken Base.

$\text{SrCl}_2$  ist zum Unterschied von  $\text{BaCl}_2$  in Alkohol löslich.

$\text{Sr(NO}_3)_2$  ist im Unterschied zu Kalziumnitrat nicht in Alkohol-Äther löslich und kann so abgetrennt werden.

Strontiumsalze werden in der Feuerwerkerei für bengalisches Feuer verwendet, da sie eine leuchtend rote Flamme ergeben.

Barium:

Vorkommen in der Natur als Baryt (Schwerspat)  $\text{BaSO}_4$  und Witherit  $\text{BaCO}_3$ .

Es wird durch Reduktion von  $\text{BaO}$  gewonnen, beispielsweise mit Aluminium oder Silicium bei  $1200^\circ\text{C}$  im Vakuum.

Barium ist ein silberweißes Metall das weich wie Blei ist.

Verbindungen:

$\text{BaSO}_4$  ist nur schwerlöslich, schwerer löslich als  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$ ,

Wird als Mineralfarbe und Röntgenkontrastmittel verwendet.

$\text{BaCO}_3$  ist ebenfalls eine schwerlösliche Verbindung

$\text{BaCl}_2$  gut wasserlöslich

Barium:

BaO kann aus Bariumcarbonat durch Glühen mit Ruß gewonnen werden. Reagiert mit Wasser zum Bariumhydroxid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  das stark basisch reagiert („Barytwasser“) und mit 2 Molekülen Kristallwasser kristallisiert.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bariumsalze sind giftig !  $\text{BaCO}_3$  wird als Rattengift verwendet.

Radium:

Vorkommen: Das radiumreichste Mineral ist die Uranpechblende  $\text{UO}_2$  in der das Radium als Zerfallsprodukt enthalten ist. Der Gehalt an Radium ist aber sehr gering (0.34g Radium in 1000kg Uran)

Durch Zusatz von Bariumsalz, gemeinsames Fällern als schwerlösliches Sulfat, anschließende fraktionierte Kristallisation der Bromide oder Chromate trennbar. Anschließende Elektrolyse, es scheidet sich an einer Amalgamelektrode ab, durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre bleibt es als weißglänzendes Metall zurück.

Radium:

Durch das geringe Vorkommen und die aufwendige Gewinnung sehr teuer.

Wurde aufgrund seiner Radioaktivität früher in der Radiotherapie verwendet.

Auch für die selbstleuchtende Farbe bei Uhrenziffernblättern.

Alle Radiumisotope sind radioaktiv und deshalb gesundheitsschädlich und krebserzeugend !

Chemische Eigenschaften, ähnlich dem Barium, schwerlösliches Sulfat, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches  $\text{RaCO}_3$ ,

Die 3. Hauptgruppe:

Das Bor:

Das Bor ist das einzige Nichtmetall der 3. Hauptgruppe und tritt zum Unterschied der restlichen Elemente dieser Hauptgruppe nie als Kation  $B^{3+}$  auf, sondern nur in kovalent gebundener Form.

Vorkommen: Kernit  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ , Borsäure  $H_3BO_3$ , Borate, im Edelstein Turmalin enthalten.

Bor liegt an der Grenze zwischen Metall (Be) und Nichtmetall (C) und ist ein Halbmetall. Es leitet den elektrischen Strom nur schlecht, die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Kristallisiertes Bor ist härter als Korund (Mohs'sche Härteskala:9, Diamant:10).

Borverbindungen:

$\text{BH}_3$  Monoborin, liegt aber dimer als Diboran  $(\text{BH}_3)_2$  vor, die Verknüpfung ist über eine Dreizentrenbindung bewerkstelligt bei der sich 3 Atome ein Elektronenpaar teilen.

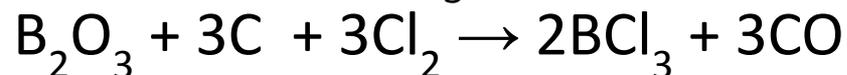


Natriumborhydrid:  $\text{NaBH}_4$  als selektives Reduktionsmittel

Bortrifluorid  $\text{BF}_3$  ist aufgrund des Elektronenmangels eine starke Lewis-Säure und bildet mit Alkoholen Äthern,  $\text{H}_2\text{S}$  Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Ammoniak, Aminen usw. Addukte.

Fluoroborsäure  $\text{HBF}_4$  ist eine starke Säure,

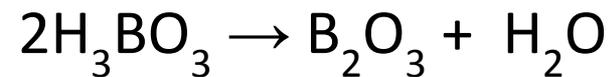
Bortrichlorid  $\text{BCl}_3$ :



Ist eine leicht bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit

Borverbindungen:

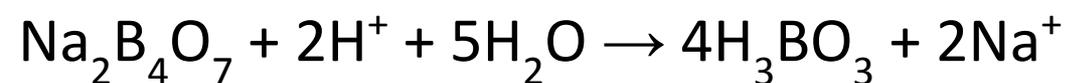
Bortrioxid: ist das Anhydrid der Borsäure und kann durch Rösten von Borsäure gewonnen werden:



ist hygroskopisch und bildet wieder Borsäure aus

Borsäure  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kommt frei in Wasserdampfquellen (Fumarolen) vor und kann auch aus diesen gewonnen werden.

Weiters kommen in der Natur Calciumborate vor, die sich mit Sodalösung aufschließen lassen, dabei entsteht Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , der durch Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure in Borsäure übergeführt werden kann:



## Borverbindungen:

Borax kommt selbst mineralisch vor, wird zur Herstellung von Glasuren, Emaille, in der Wäscherei zur Enthärtung von Wasser, zur Herstellung besonderer Glassorten (optischer und hitzebeständiger Gläser) verwendet.

Borcarbid  $B_4C$  Entsteht beim Erhitzen von Bor oder Bortrioxid mit Kohle auf  $2500^\circ\text{C}$ , schwarze glänzende Kristalle, die chemisch sehr stabil sind und außerordentliche Härte (härter als Diamant !) aufweisen.  
Verwendung als Schleifmittel und zur Herstellung von Panzerplatten.

## Das Aluminium:

Aluminium kommt in der Erdkrinde als oxidische Verbindungen vor, da es eine hohe Sauerstoffaffinität besitzt. Es ist das am weitesten verbreitete unter allen Metallen. Minerale: Feldspäte  $M[AlSi_3O_8] = M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (M ist einwertiges Metall)

Glimmer, Tone (aus Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufgebaute Massen), Tonmergel, Lehm, Tonerde ( $Al_2O_3$ ) Korund:  $Al_2O_3$ , die Edelsteine Rubin und Saphir sind ebenfalls aus  $Al_2O_3$  aufgebaut,

Bauxit  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  das zur Aluminiumherstellung verwendet wird.

Das Aluminium:

Bauxit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  das zur Aluminiumherstellung verwendet wird.

Herstellung: Schmelzelektrolytisch aus einer Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

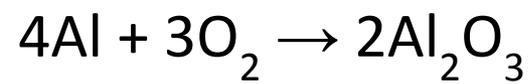
Aluminium ist ein silberweißes Leichtmetall, das sehr dehnbar ist und zu feinsten Folien verarbeitet werden kann. Es kann auch als Pulver (Aluminiumbronze) erhalten werden, es leitet Strom  $\frac{2}{3}$ mal schlechter als Kupfer, aufgrund seiner Leichtigkeit wird es dennoch für Stromleitungen verwendet.

Das Aluminium:

Reines Aluminium ist an der Luft beständig, da es sich mit einer dichten Oxidschicht überzieht.

Feinverteilt, oberflächenreiches Aluminium verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Lichterscheinung, starker Wärmeentwicklung zu

Aluminiumoxid:



Elementares Aluminium wird zur Reduktion anderer, schwer reduzierbarer Metalle verwendet:

$2y/3\text{Al} + \text{M}_x\text{O}_y \rightarrow x\text{M} + y/3\text{Al}_2\text{O}_3$  zb: können Mangan, Titan, Silicium auf diese Art gewonnen werden (Aluminothermisches Verfahren)

Das Aluminium:

Thermit ist eine Mischung aus Al und Eisenoxid, das zum Schweißen verwendet werden kann:

$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$  wobei soviel Hitze entsteht, dass das Eisen flüssig anfällt !

Technische Anwendungen: Pulver: Anstriche, Buchdruck, Sprengstoffe zum Betreiben von Feststoffraketen, Thermit-Verfahren. Folien: Verpackung ect. Kompakte Teile: Flugzeugindustrie, Fassadenverkleidung ect.

Aluminiumlegierungen mit Zink, Magnesium, Kupfer, Mangan ect. Hydronalium, eine magnesiumhaltige Aluminiumlegierung ist seewasserfest.

Das Aluminium:

Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist amphoter:



Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird aus dem Hydroxid durch Erhitzen auf  $400^\circ\text{C}$  gewonnen, es entsteht  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ein weißes, weiches oberflächenreiches Pulver, das in der Chromatographie als basisches oder neutrales Adsorptionsmittel verwendet wird. Erhitzen auf  $1100^\circ\text{C}$  gibt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Korund, der sehr hart ist, für Schleifzwecke und hochfeuerfeste Produkte (zb Tiegel ,Hochofenauskleidungen) verwendet wird. Einsatz weiters für Rubinlaser.

Aluminiumsulfat:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Die wässrige Lösung reagiert sauer (warum?) wird zum Papierleimen verwendet und zum Gerben von Häuten. Als Ausgangsprodukt anderer Aluminiumsalze.

$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  essigsäure Tonerde

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  Kalialaun wirkt eiweißfällend.

Gallium, Indium Thallium:

Gallium kommt nur in geringen Mengen vor, wird durch Elektrolyse der alkalischen Hydroxidlösung gewonnen. Ist an der Luft beständig, reagiert mit Halogenen zu Halogeniden.  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ist amphoter.

Indium wie Gallium angereichert in der Zinkblende, selten, Gewinnung durch Elektrolyse der Salze, silberhelles bleiähnlich weiches Metall, löst sich nicht (so wie Al, Ga) in siedenden Alkalilösungen.

Thallium häufiger als Ga und In, ist weich und zäh, bläulichweißes Metall, oxidiert an der Luft zu  $\text{Tl}_2\text{O}$  (schwarz), die meisten Verbindungen leiten sich vom einwertigen Tl ab. Thallium u. Verbindungen sind giftig.

Die 4te Hauptgruppe:

Der Kohlenstoff:

Der Kohlenstoff nimmt als Mittelglied der 2. Periode einen bevorzugten Platz ein: Li Be B **C** N O F

Nach links wächst die Affinität zu Sauerstoff, nach rechts, die Affinität zu Wasserstoff.

Kohlenstoff besitzt gleich große Affinität zu elektropositiven, wie zu elektronegativen Elementen.

Kohlenstoff ist das Element organischen Lebens.

Vorkommen:

Frei in Form von Graphit und Diamant, gebunden im Mineralreich hauptsächlich in Form von Carbonaten des Calciums, (Kalk, Marmor, Kreide) Magnesiums (Magnesits), Eisens (Eisenspat ect...

Im Pflanzen und Tierreich in Form kohlenstoffhaltiger organischer Verbindungen wie Proteinen, Kohlehydraten und Fetten.

In Kohlen und Erdölen und Erdgasen, in der Luft zu 0.03 Vol%,  
Meer:0.005%.

Der Kohlenstoff:

Kommt in zwei Modifikationen vor dem metastabilen Diamant und dem stabilen Graphit.

Graphit liegt in einem Schichtgitter aus 6-Ringen mit Doppelbindungen vor (Abb. Siehe früher) während Diamant ein räumlich vernetztes Molekülgitter (Abb. Siehe früher) besitzt.

Dementsprechend unterschiedlich sind die Eigenschaften: Graphit leitet den elektrischen Strom, ist sehr weich und schwarz gefärbt, Diamant ist ein Isolator, extrem hart und farblos.

Graphit kann als aromatisches Riesenmolekül, bestehend aus Benzolringen, bzw. jede Schicht ist ein solches Molekül, Diamant als aliphatisches Riesenmolekül aufgefasst werden.

Diamant: hauptsächlich Verwendung für technische Zwecke, Bohrerspitzen, Schneiden von Glas, Achsenlager für Präzisions-apparaturen. Als Schmuckstein geschliffen: Brillant, kann durch Anwesenheit geringer Beimengungen auch gefärbt sein.

Diamant geht bei  $1500^{\circ}\text{C}$  unter Luftabschluss in Graphit über.. 😞

Der Kohlenstoff:

Graphit kommt natürlich vor, als graue schuppige sich fettig anfühlende Masse, die stark abfärbt und schwachen Metallglanz aufweist. Graphit kann auch durch Erhitzen kohlenstoffhaltiger Substanzen bei ca. 400°C gewonnen werden und erhält dann locker schwammartig porösen Graphit (Ruß, Holzkohle, Tierkohle) mit Oberflächen bis zu 1000m<sup>2</sup> pro Gramm. Verwendung als Adsorptionsmittel (Aktivkohle).

Kohlenstoff ist ein reaktionsträges Element, wobei Graphit reaktionsfähiger als Diamant ist, Reaktion mit Wasserstoff erst bei höheren Temperaturen zB zu Acetylen, mit Fluor bei RT, zu CF<sub>4</sub>, mit Cl<sub>2</sub> erst bei höheren Temperaturen. Mit Schwefel wird in der Hitze CS<sub>2</sub> gebildet, mit Sauerstoff verbrennt C je nach Mengenverhältnissen zu CO Kohlenmonoxid (giftig!) oder CO<sub>2</sub> Kohlendioxid.

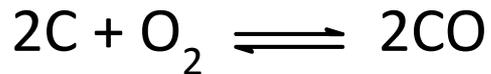
Der Kohlenstoff:

Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs „Kohlenwasserstoffe“ bilden die Grundlage der organischen Chemie, können ring- und kettenförmig sein und kommen in der Natur in Erdöl, Erdgase vor. Offenkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe, die Hauptbestandteile des Erdöls sind haben die allgemeine Formel  $C_nH_{2n+2}$

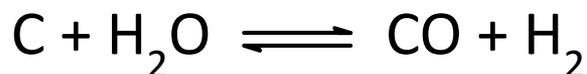
Oxide des Kohlenstoffs:

Kohlenmonoxid: CO

Herstellung „**Generatorgas**“, aus Koks und Luft bei 1000°C



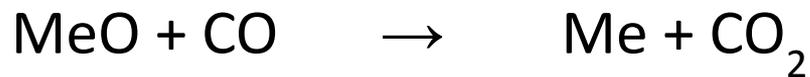
Oder „**Wassergas**“, Wasserdampf wird über stark erhitzten Koks geleitet:



Der Kohlenstoff:

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses, die Verbrennung nicht unterhaltendes aber selbst brennbares giftiges Gas. Die Giftigkeit beruht darauf, dass es eine höhere Affinität zu Hämoglobin hat und stärker an dieses bindet als Sauerstoff. Es verbrennt mit einer charakteristisch blauen Flamme zu Kohlendioxid.

Es wird bei erhöhten Temperaturen zur Reduktion von Metalloxiden eingesetzt, wobei es zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.



Große technische Bedeutung hat die Umsetzung von CO mit  $\text{H}_2$  (Synthesegas) bei der unter anderem auch Methanol hergestellt werden kann:

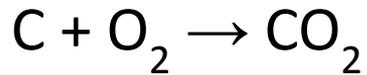


Der Kohlenstoff:

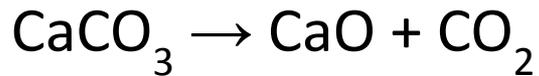
Oxide des Kohlenstoffs:

Kohlendioxid:  $\text{CO}_2$

Durch Verbrennen von Koks mit überschüssiger Luft:



Oder als Nebenprodukt des Kalkbrennens:



Oder durch Behandeln von Carbonaten mit Säuren:



Kohlendioxid ist ein farb- und geruchloses, nicht brennbares, die Atmung und Verbrennung nicht unterhaltendes Gas.

## Das Kohlendioxid:

Es hat etwas säuerlichem Geruch und Geschmack. Die Dichte ist ca. 1,5 mal so groß wie die von Luft, es sammelt sich daher am Boden (Gärkeller, Grotten ect) und hat eine erstickende Wirkung. Wird in Feuerlöschern verwendet, da sich unter Druck befindliches CO<sub>2</sub> beim Entspannen derart abkühlt, dass es fest wird: Kohlensäureschnee, für Löschzwecke geeignet.

**ACHTUNG:** Kohlendioxidlöscher niemals zum Löschen von Personen verwenden !!!

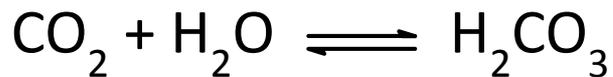
Es wird und auch in Kältemischungen zb mit Isopropanol (-78°C) und für den Versand temperaturempfindlicher Chemikalien verwendet.

## Das Kohlendioxid:

Kohlendioxid ist auch Produkt biologischer Prozesse, wie der Gärung oder der Fäulnis und ist in der Ausatemluft ist es angereichert.

Ein erhöhter Anteil an  $\text{CO}_2$  in der Luft steigert die Atemfrequenz.

$\text{CO}_2$  reagiert mit Wasser zu Kohlensäure, die aber sehr instabil ist.



Sie ist Bestandteil von Mineralquellen.

Weitere Kohlenstoffoxide sind das  $\text{C}_3\text{O}_2$ , das Malonsäureanhydrid oder Kohlenboxid, ein übelriechendes Gas, das mit Wasser zu

Malonsäure  $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$  reagiert,

und das Melithsäureanhydrid  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ , das mit Wasser zu Melithsäure,

$\text{H}_6\text{C}_{12}\text{O}_{12}$  reagiert.

Das Silicium:

Vorkommen: Silicium ist nach dem Sauerstoff am meisten verbreitet,  $\frac{1}{4}$  der Erdrinde besteht aus Silicium.

Es kommt nie frei, sondern in Form von Salzen verschiedener Kieselsäuren  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  vor (meist Alkali, Erdalkali und Aluminiumsilikate) oder auch als reines  $\text{SiO}_2$  kristallin in Form von Bergkristall, Amethyst, Rauchquarz, Citrin.

Auch als Kieselstein, Quarz, Rosenquarz, mikrokristallin als Achat,, große Mengen auch im Wüstensand, Seesand, gesteinsbildend (zb. Granit)

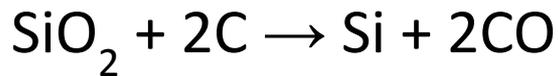
## Das Silicium:

Pflanzen sind kiesel-säurehaltig: Gräser, Schachtelhalm ect. Auch Tiere enthalten Kiesel-säure: Kieselalgen (Diatomeen), Kieselgur ist ein Produkt v. Kieselalgen und wird zur Herstellung von Dynamit aber auch als stationäre Phase in der Adsorptionschromatographie verwendet.

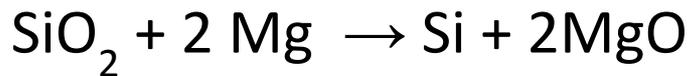
Das Silicium:

Herstellung:

Durch Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit Kohle:



Oder mit Magnesium:



Oder aluminothermisch:



Reines Silizium ist grau, metallisch glänzend hart und spröde, es ist ein Halbleiter, die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

## Das Silicium:

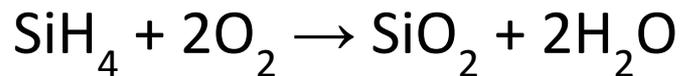
An der Luft verbrennt Silizium erst bei hoher Temperatur zu Siliziumdioxid., mit Fluor reagiert es schon bei Zimmertemperatur, mit den übrigen Halogenen beim Erhitzen. Mit Kohlenstoff bei 2000°C unter Carbidbildung. Silizium ist in seinen Verbindungen vierwertig. Es gibt keine  $\text{Si}^{4+}$  Ionen.

Wasserstoffverbindungen:  $\text{SiH}_4$  Silan:

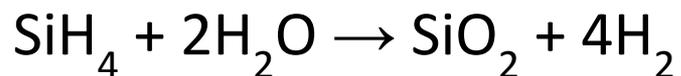


Es gibt auch höhere Siliziumwasserstoffe...

Silan reagiert an der Luft heftig zu Siliziumdioxid:



In Wasser wird es ebenfalls zersetzt:



Das Silicium:

Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$ :

Durch Erhitzen von Si in Chlor, ist eine farblose Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht (Zersetzung)

Siliciumdioxid  $\text{SiO}_2$ :

In der Natur weit verbreitet, Quarz, Quarzsand, Kieselgur, Siliziumdioxid ist reaktionsträge, wird weder von Säuren, noch von Basen merklich angegriffen, beim Verschmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen Silikate:



Frisch ausgefälltes, wasserhaltiges  $\text{SiO}_2$  löst sich hingegen in wässrigen Laugen, wird es jedoch erhitzt, so entwässert es zu höhermolekularen Komplexen und verliert seine Löslichkeit.

Technische Bedeutung:

Wässrige Lösung von Natriumsilikat: „Wasserglas“ als Klebstoff und Dichtungsmittel verwendet.

Durch Ansäuern kann  $\text{SiO}_2$  ausgefällt werden: Kieselgel das durch die Ausfällungsbedingungen unterschiedlich beschaffen sein kann und als poröses Trocknungsmittel dient (mit  $\text{CoCl}_2$  als Feuchtigkeitsindikator) oder als oberflächenreiches Pulver zur Adsorptionschromatographie verwendet wird.

Silikate:

Durch Zusammenschmelzen von basischen Oxiden mit  $\text{SiO}_2$ :

Natron-Kalk.Glas (Normalglas):  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$

Kali-Kalk-Gläser

Natron Kali-Kalk Gläser

Bor-Tonerde-Gläser

Silikate:

Kali-Blei-Gläser

Ua. Spezialgläser, die  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthalten..

Tonwaren:

Die wichtigsten Bestandteile von Tonen sind

der Kaolinit  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

und Montmorillonit  $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})$ ,

beide gehören in die Gruppe der Silikate mit Blattstruktur (andere haben Ketten- und Bandstruktur)

Feuerfeste Erzeugnisse, Schamottesteine  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Zement: Calciumaluminat- und Calciumferrithältige Calciumsilicate

Asbest: natürlich vorkommende faserige Silikatminerale

Germanium:

In der Natur hauptsächlich als Sulfide:

Germanit:  $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot 2\text{GeS}_2$

Auch aus solchen durch Aufschluss mit Salpetersäure/Schwefelsäure gewonnen, das  $\text{GeO}_2$  das dabei entsteht wird mit C oder  $\text{H}_2$  reduziert. Es ist ein grauweißes, sehr sprödes Metall, es gibt eine amorphe Modifikation.

Germanium ist ein Halbmetall, die Leitfähigkeit nimmt bei zunehmender Temperatur stark zu.

Es ist unlöslich in nicht oxidierenden Säuren und tritt 2 und 4-wertig auf, wobei die zweiwertigen Verbindungen recht unbeständig sind.

Verwendung: in der Halbleiterindustrie,  $\text{GeO}_2$  in der org. chemie als Katalysator zur Herstellung recyclebarer Kunststoffe, Gläser mit Infrarotdurchlässigkeit: Wärmebildkameras

Das Zinn:

Kommt in der Natur selten gediegen (=als metallisches Zinn) sondern meist als  $\text{SnO}_2$  Zinnstein vor.

Herstellung: Durch Reduktion mit Koks, Rohzinn ist meist stark mit Eisen verunreinigt und wird durch „seigern“ weiter gereinigt, dabei wird es so erhitzt, dass das Zinn gerade schmilzt und das Eisen nicht, so kann das Zinn abdekantiert werden.

Zinn kommt in zwei Modifikationen vor, als silberweißes stark glänzendes Metall ( $\beta$ -Zinn) und als graues Pulver ( $\alpha$ -Zinn). Das Metall wandelt sich bei niedrigen Temperaturen in das graue Pulver um: Zinnpest.

Verbiegt man metallisches Zinn: Zinngeschrei

Das Zinn:

Zinn ist gegen Luft und Wasser beständig, erst bei starkem Erhitzen verbrennt es zu  $\text{SnO}_2$  (Zinnasche)

Verwendung:

Wegen seiner Stabilität für Teller, Kannen, Becher, zum Überziehen anderer Metalle zb Eisenblech: Weißblech f. Konservendosen. Für Legierungen: Bronze, Britanniametall, Weichlot, Lagermetalle.

Zinn-II-Verbindungen:

$\text{SnCl}_2$ : Durch Auflösen von Zinn in  $\text{HCl}$ , weiße fettglänzende Masse  
 $\text{Sn(OH)}_2$  ist in Wasser schwer, in Säuren und Laugen löslich: amphoter.  
 $\text{SnO}$  blauschwarzes Pulver, wandelt sich in der Hitze in eine rote Modifikation um.

Das Zinn:

Zinn-IV-Verbindungen:

$\text{SnCl}_4$  Aus den Elementen herstellbar, rauchende Flüssigkeit, wird an feuchter Luft zu einer halbfesten Masse:  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  „Zinnbutter“

Wird  $\text{SnO}_2$  mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{O}$  geschmolzen erhält man Natriumstannat:

$\text{SnO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{SnO}_3]$ , kristallisiert mit 3 Wasser: Präpariersalz,

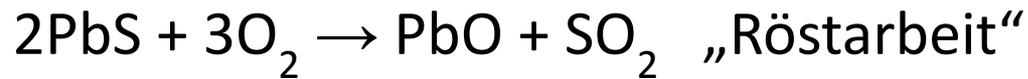
$\text{SnS}_2$  aus den Elementen, goldglänzende Blättchen: Musivgold.

Das Blei:

Vorkommen: Bleiglanz PbS,

Weißbleierz, Rotbleierz, Gelbbleierz usw. und außerdem in gediegener Form als reines Metall.

Herstellung aus PbS, Bleiglanz in einem Röst-Reduktionsverfahren, in zwei Schritten:



Man erhält Werkblei, das noch mit anderen Metallen zb. Gold, Silber, Kupfer Zinn Antimon, Arsen, Bismut verunreinigt ist.

Das Blei:

Blei ist ein bläulich-graues weiches, dehnbares Schwermetall, es bildet eine Oxidschicht aus und entzündet sich in feinverteilter Form bei Raumtemperatur (pyrophores Blei).

Verwendung als Bleiblech, in Geschosskernen, und Bleiakkumulatoren, in Legierungen als Letternmetall und für Achslager. Blei ist beständig gegen Schwefelsäure und wird deshalb in der Schwefelsäurefabrikation zur Auskleidung verwendet. (Bleikammerverfahren)

Blei –II-verbindungen:

Blei-II-halogenide sind in kaltem Wasser schwerlöslich,

$\text{PbSO}_4$  kommt in der Natur als Bleiglas vor, ist nahezu unlöslich,

## Blei-II-verbindungen:

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  wird als Ölfarbe „Bleiweiß“ verwendet.

$\text{PbCrO}_4$  Bleichromat ist die Farbe „Chromgelb“ und dient ebenfalls als Malerfarbe. Beide sind jedoch giftig und wandeln sich im Lauf der Zeit in dunkles Bleisulfid  $\text{PbS}$  um.

$\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$  Bleiacetat, wegen des süßen Geschmacks „Bleizucker“, ist wasserlöslich, stark giftig, dient auf Papier aufgebracht zum Nachweis von  $\text{H}_2\text{S}$ , Bleiacetatpapier.

$\text{PbO}$ , Bleioxid, rote und gelbe Modifikation.

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  ein Pb-II-salz der Orthobleisäure  $\text{Pb(OH)}_4$ ,  $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$ , Mennige, wird als Rostschutzanstrich verwendet.

## Blei –IV-verbindungen:

$\text{PbO}_2$  Bleidioxid, schwarzes Pulver, ist ein starkes Oxidationsmittel.

## Die 5te Hauptgruppe:

N P As Sb Bi

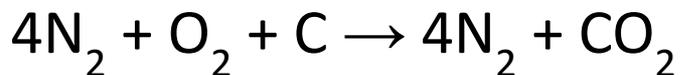
Der Stickstoff:

Vorkommen:

Wesentlicher Bestandteil der Luft, (78.1 Vol%, 75.5 %) als N<sub>2</sub>.

In gebundenem Zustand in Form von Nitraten NaNO<sub>3</sub> Chilesalpeter, wichtiger Bestandteil von Eiweißen (Aminosäuren). Beträchtliche Mengen NH<sub>3</sub> kommen auf anderen Planeten vor.

Herstellung: Aus der Luft, durch Destillation verflüssigter Luft, oder durch Reaktion des Luftsauerstoffs mit C:

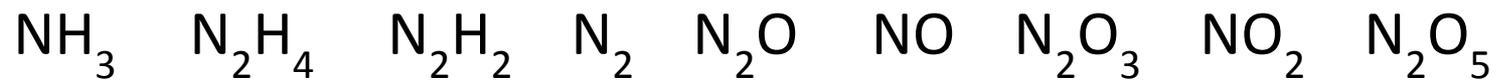


Das Kohlendioxid kann mit Wasser oder Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen werden, Stickstoff bleibt übrig.

## Der Stickstoff:

Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, die Dichte ist geringer als die von Luft, er lässt sich nur schwer kondensieren, Sdp.:  $-195.82^{\circ}\text{C}$ , In Wasser ist Stickstoff nur halb so gut löslich wie Sauerstoff. Stickstoff unterhält die Verbrennung nicht und ist auch selbst nicht brennbar. Er ist bei normaler Temperatur ein reaktionsträges, inertes Gas, da die beiden Stickstoffatome besonders fest miteinander verbunden sind.

Stickstoff kommt in den Oxidationsstufen -III bis +V vor:



Er bildet Säuren ( $\text{HNO}_3$ ) und Basen aus ( $\text{NH}_3$ ).

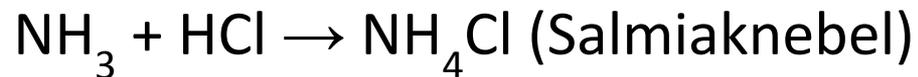
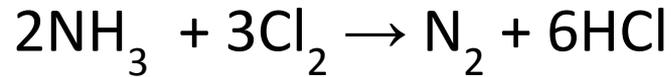
Verbindungen:  $\text{NH}_3$

Herstellung: Aus den Elementen, Haber-Bosch-Verfahren:



## Ammoniak:

Ammoniak ist ein farbloses zu Tränen reizendes Gas, das als Reduktionsmittel und Base Anwendung findet:



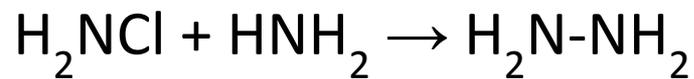
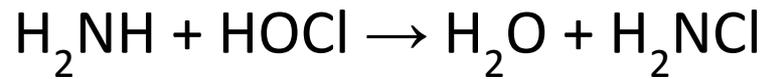
Löst man Ammoniak in Wasser auf, so reagiert die Lösung basisch:



Mit Säuren bilden sich entsprechende Ammoniumsalze, zB Ammonchlorid, Ammonacetat, Ammoniumnitrat ect, die in der Regel leicht löslich sind.

Hydrazin:  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$

Herstellung: Durch Oxidation von Ammoniak: Raschig-Verfahren



Hydrazin ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende, giftige Flüssigkeit. Es ist eine Base, wobei zwei Arten von Salzen gebildet werden können:



Nur die einmal protonierten Salze sind stabil, die 2mal protonierten entstehen nur mit sehr starken Säuren und werden hydrolytisch zu den Monosalzen zersetzt.

Hydrazin:  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$

Hydrazin ist wie Ammoniak eine Lewis Base.

Hydrazin wirkt reduzierend, es verbrennt an der Luft mit beträchtlicher Wärmeentwicklung und wird für selbstentzündliche Raketentreibstoffe in Kombination mit Salpetersäure oder Distickstofftetroxid verwendet.

Hydrazinderivate werden als Treibmittel für die Herstellung geschäumter Kunststoffmassen eingesetzt.

Distickstoffmonoxid:  $\text{N}_2\text{O}$

Durch Erhitzen von Ammoniumnitrat:



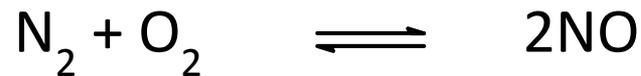
$\text{N}_2\text{O}$  ist ein farbloses Gas, das schwach süßlich riecht, die Atmung nicht unterhält und wirkt leicht betäubend.

Verwendung als Inhalationsnarkotikum.

## Stickstoffmonoxid: NO („Stickoxid“)

Herstellung:

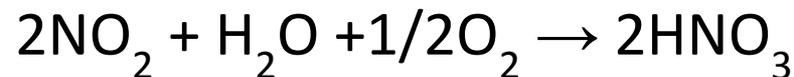
Aus den Elementen: im elektrischen Lichtbogen



Durch Ammoniakverbrennung:



Dient vor allem zur Herstellung von Salpetersäure:



NO ist ein farbloses, giftiges Gas, bildet schon an der Luft braune Dämpfe von  $\text{NO}_2$  (wird leicht oxidiert), bildet mit Halogenen

Nitrosylhalogenide:  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  die sehr reaktiv sind.

Distickstofftrioxid:  $N_2O_3$

$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$  ist nur bei tiefen Temperaturen als tiefblaue Flüssigkeit stabil.

Stickstoffdioxid:  $NO_2$

Durch Oxidation von NO (siehe früher) zur Herstellung (als Zwischenprodukt) von Salpetersäure.

Es ist ein braunrotes, korrosives, stark giftiges Gas, (Lungenödem)

Es wird als Oxidationsmittel (Raketentreibstoffe) und als Nitrierungsmittel verwendet.

Distickstoffpentaoxid:  $N_2O_5$

Lässt sich als Anhydrid der Salpetersäure durch Wasserentzug mit Phosphorpentaoxid aus Salpetersäure gewinnen:

$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_5$ ;  $P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$  und bildet farblose zerfließliche Kristalle. Es ist chemisch unbeständig und zerfällt ohne äußeren Anlass explosionsartig zu  $NO_2$  und Sauerstoff. Hat stark oxidierende Eigenschaften.

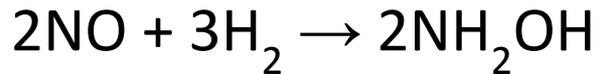
Stickstofftrioxid:  $\text{NO}_3$

Entsteht aus  $\text{NO}_2$  und überschüssigem  $\text{O}_2$  bei niederen Temperaturen und ist metastabil.

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs:

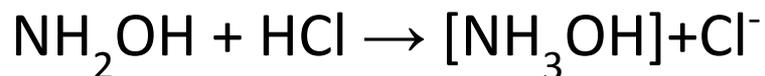
Hydroxylamin:  $\text{NH}_2\text{OH}$

Durch Reduktion von  $\text{NO}$ :



Farblose Kristalle, ist eigentlich keine Säure sondern weist als Ammoniakderivat schwach basische Eigenschaften auf:

Salzbildung mit  $\text{HCl}$ :



Die Salze sind stabiler als Hydroxylamin selbst und sind sauer, da Hydroxylamin eine noch schwächere Base als  $\text{NH}_3$  ist.

## Nitrosowasserstoff: HNO:

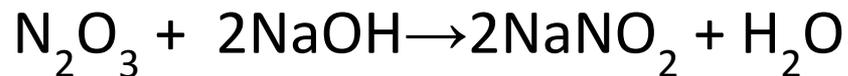
Aus H und NO-Radikalen und Wasserstoff:



Ist instabil

## Salpetrige Säure: HNO<sub>2</sub>

Nur in Form der Salze, Nitrite, beständig:



NaNO<sub>2</sub> das nur schwach giftig ist dient zur Konservierung von Fleisch (Pökelsalz). Es dient weiters zur Diazotierung bei der Herstellung von Azofarbstoffen, Saccharin, Coffein und als Gegengift bei Cyanidvergiftungen, zum Bleichen von Naturfasern, als Bestandteil von Korrosionsschutzmitteln.

Salpetersäure:  $\text{HNO}_3$

Katalytische Verbrennung von Ammoniak (über mehrere Stufen, siehe früher):



Luftverbrennung von NO, oder durch Umsetzung von Chilesalpeter mit Schwefelsäure:

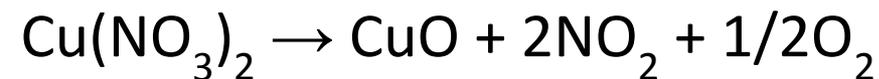


Eine 69.2%ige Salpetersäure bildet ein azetropes Gemisch, kann also durch Destillation nicht weiter konzentriert werden, und wird als konzentrierte Salpetersäure bezeichnet. Höhere Konzentrationen durch Einpressen von NO in Gegenwart von Sauerstoff oder entwässern konzentrierter Salpetersäure mit wasserbindenden Mitteln, man erhält Lösungen, die rotbraune Dämpfe ausstoßen, sog. rote rauchende Salpetersäure.

Salpetersäure:  $\text{HNO}_3$

Verwendung: Zur Herstellung von Nitraten für Düngezwecke, Nitrate, die Salze der Salpetersäure dienen auch als Sprengmittel, als Oxidationsmittel,  $\text{KNO}_3$  ist Bestandteil des Schwarzpulvers, Trinitroglycerin, TNT usw. Sprengstoffe, Trinitroglycerin u. a. Nitrate als Sofortbehandlung bei Herzinfarkt, da sofortige Gefäßerweiterung.

Nitrate sind alle gut wasserlöslich, sie zersetzen sich beim Erhitzen, wobei Alkali und Erdalkalinitrate in Nitrite übergehen, die Nitrate der Schwermetalle in Oxide:



## Der Phosphor:

Vorkommen: Nicht in freiem Zustand, sondern in der Erdkruste als Phosphate, Salze der Phosphorsäure: Phosphorit:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Apatit  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$  Phosphorsäureester auch in der Biosphäre (ATP = Adenosintriphosphat), Seevögelausscheidungen = Guano, phosphatreich, als Dünger verwendet..

## Darstellung:

### Weißer Phosphor $\text{P}_4$ :

Aus Apatiten:



Roter Phosphor:  $\text{P}_n$  entsteht durch Erhitzen von weißem auf  $200^\circ\text{C}$ , es wird dabei Wärme frei. Schwarzer Phosphor durch Behandlung von weißem bei hohen Drücken und Hitze (Schichten aus  $\text{P}_6$ -ringen, leitet den elektr. Strom).

## Der Phosphor:

Violetter Phosphor durch Erhitzen von weißem auf 550°C, kristallin, röhrenartige Strukturen.

Weißer Phosphor: Reaktionsfähig, giftig, selbstentzündlich (Aufbewahrung unter Wasser), verbrennt zu  $P_2O_5$ , leuchtet im Dunkeln, ist eine Chemoluminiszenz, die durch Oxidation des P an Luft zustandekommt.

Violetter und schwarzer Phosphor sind weniger giftig und entzünden sich weniger leicht, der rote Phosphor steht in seiner Reaktionsfähigkeit zwischen weißem und violetterem Phosphor, er explodiert in Gemischen mit anderen Oxidationsmitteln schon beim Verreiben.

## Der Phosphor:

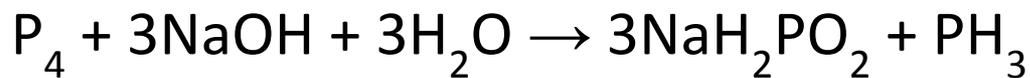
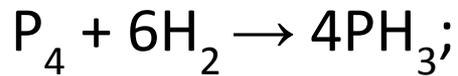
Phosphor kann, wie Stickstoffe die Oxidationsstufen von  $-III$  bis  $+V$  einnehmen.



## Wasserstoffverbindungen:

Phosphan  $PH_3$ ,

Herstellung:



Phosphan ist ein giftiges, farbloses, knoblauchartig riechendes Gas, ist schwächer basisch als Ammoniak und stärker reduzierend. Verbrennt bei  $150^\circ C$  zu Phosphorsäure.

Der Phosphor:

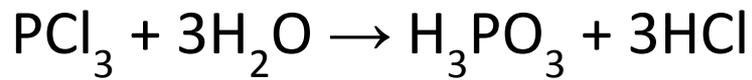
Daneben noch weitere Wasserstoffverbindungen:

Diphosphan  $P_2H_4$

Triphosphan  $P_3H_5$

Halogenverbindungen:

Phosphortrichlorid:  $PCl_3$ : aus den Elementen, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, reagiert mit Wasser zu phosphoriger Säure:



Phosphorpentachlorid  $PCl_5$ :

Durch Oxidation von  $PCl_3$  mit Chlor:



Reagiert mit Wasser heftig zuerst zu  $POCl_3$ , Phosphoroxichlorid und dann weiter zu Phosphorsäure:

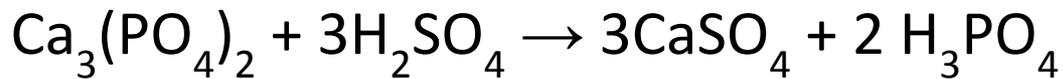


Phosphoroxide:

Phosphorpentoxid  $P_2O_5$ : Durch Verbrennung von weißem Phosphor, reagiert mit Wasser zu Phosphorsäure, ist stark wasseranziehend und wird als Trockenmittel in Exsiccatoren und Trockenrohren verwendet.

Phosphorsäure:  $H_3PO_4$

Gewinnung aus Kalziumphosphat:



Phosphorsäure ist eine dreibasige mittelstarke Säure und bildet eine

Reihe von Phosphaten aus: Dihydrogenphosphate  $H_2PO_4^-$ ,

Hydrogenphosphate  $HPO_4^{2-}$  und Phosphate  $PO_4^{3-}$

Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Verwendung:

Ausgangsprodukt für Mono, di, Oligo und Polyphosphate, die als Düngemittel, Wasch-, Reinigungs-, Lebens- und Futtermittel Verwendung finden, ebenso in Zahnpasta, als Flammenschutzmittel, Phosphorsäure wird zur Metallbehandlung, in sauren Limonaden, Polieren von Aluminiumteilen verwendet.

## Das Arsen

Kommt nicht nur so, wie Phosphor und Stickstoff als Nichtmetall anionisch, sondern durch zunehmenden Metallcharakter auch kationisch in Form von Sulfiden und Oxiden. Minerale: Arsenkies  $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$ , Realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$ , Auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , Arsenolith  $\text{As}_2\text{O}_3$

## Das Arsen

Mehrere Modifikationen, beständigste ist das graue, metallische Arsen, leitet den elektr. Strom, spröde („Sprödmetalle“). Daneben durch Abkühlen von As-Dampf gelbes Arsen, Nichtleiter. As-Dampf auf heiße Flächen geleitet: schwarzes As, amorph, entspricht dem roten Phosphor.

### Arsenwasserstoff: AsH<sub>3</sub>

Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf lösliche Arsenverbindungen, ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes giftiges Gas, das metastabil ist und wieder in seine Elemente zerfällt, dient zum Nachweis von Arsen, bildet an Glaswand Arsenspiegel aus (Germanium Antimon macht das auch)

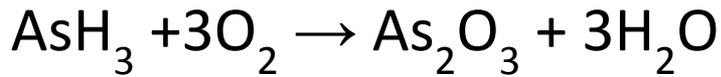
Unterscheidung durch die Löslichkeit

Des Arsenspiegels in NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

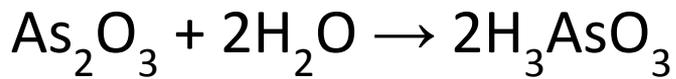
(Marshsche Probe)

## Das Arsen

AsH<sub>3</sub> verbrennt zu As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Arsentrioxid auch durch Rösten arsenhaltiger Erze („Hüttenrauch“) wobei es dabei absublimiert und weiter durch Sublimation gereinigt wird. Es bildet mit Wasser eine schwache Säure, die arsenige Säure aus:



### Arsenpentoxid, Arsensäure:

Kann nicht durch Verbrennung gewonnen werden sondern durch Entwässerung von Arsensäure:



## Das Arsen

Verwendung:

Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) zur Vertilgung von Mäusen, Ratten, Fliegen, zum konservieren von Häuten und Fellen, in der Glasfabrikation als Läuterungs und Entfärbungsmittel, Farbstoffe Schweinfurter Grün,

Scheeles Grün enthalten Kupferarsenit.

Arsen und Verbindungen sind giftig.

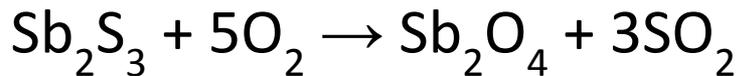
## Das Antimon:

Gediegen, als Sulfid, Oxid und als Metallantimonide in der Natur vorkommend. Minerals: Grauspießglanz:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , daneben gemischte Sulfide: mit Silber: Antimonsilberblende ect..

## Gewinnung:

$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$  durch Zusammenschmelzen mit Eisen („Niederschlagsarbeit“)

## Oder „Röstreduktionsarbeit“:



## Das Antimon:

Antimon kommt wie Phosphor in mehreren Modifikationen vor, wichtigste ist das graue, metallische Antimon, silberweiß, glänzend, spröde, leitet den elektr. Strom, verbrennt in der Hitze zu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

## Antimonwasserstoff $\text{SbH}_3$ :

Wird aus lösl. Sb-Verbindungen und naszierendem Wasserstoff hergestellt, ist ein farbloses übelriechendes, giftiges Gas, das sich, wenn es erhitzt wird, spontan, explosionsartig in seine Elemente zersetzt.

## Antimontrioxid $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :

Durch Verbrennen von Sb, in der Hitze gelb, beim Erkalten weiß (thermochrom) werdendes nahezu in Wasser unlösliches Pulver. Antimon-V-oxid u. säure werden analog As-verbindungen gewonnen.

## Das Antimon:

Verwendung: Elementar in Legierungen als härtende Komponente, zur Herstellung von Halbleitern,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  wurde als „Goldschwefel“ zum Vulkanisieren verwendet.

Antimon u. Verbindungen sind giftig.

## Das Wismut (Bismut):

Kommt eher in geringeren Mengen vor, gediegen und kationisch als Sulfid  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Wismutglanz, Selenid (Selenwismutglanz ect..

Gewinnung:  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Bi} + 3\text{CO}_2$

## Das Wismut (Bismut):

Wismutwasserstoff  $\text{BiH}_3$ :

$\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{BiH}_3$  gibt beim Erwärmen Bi-Metallspiegel.

Wismuthydroxid:  $\text{Bi}(\text{OH})_3$

Durch Ausfällen von Bismutsalzlösungen mit Alkali, gibt in der Wärme schrittweise Wasser ab, bis man das Oxid erhält.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist ein basisches Oxid, es löst sich nur in Säuren und nicht in Laugen.

Die 6te Hauptgruppe:

O   S   Se   Te   Po

Der Sauerstoff:

Kommt in elementarem Zustand in der Luft vor, enthält 21 Vol% od 23.1 % Sauerstoff als O<sub>2</sub>. In gebundener Form in Form von Oxiden und Oxosalzen (Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten ect..) Meerwasser besteht zu 86% aus Sauerstoff,

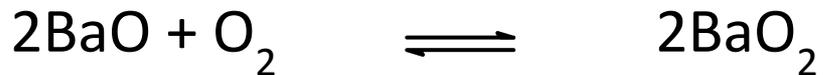
Sauerstoff ist das Element, das am weitesten verbreitet ist, in der Biosphäre in Zuckern, Fetten, Eiweißen, O<sub>2</sub> ist die Grundlage des Lebens wie wir es kennen und für die Atmung essentiell.

Der Mensch veratmet täglich 900g Sauerstoff.

## Der Sauerstoff:

Herstellung:

Gewinnung aus der Luft: Durch physikalische Verfahren wie Destillation verflüssigter Luft, oder auf chemischem Weg:



Die Hinreaktion läuft bei 500°C ab, der Luftsauerstoff wird an das BaO gebunden, in der Rückreaktion, die bei 700°C abläuft wird der Sauerstoff wieder freigesetzt, sodass man reinen Sauerstoff aus dieser Reaktion erhalten kann.

(Brin'sches Bariumperoxidverfahren)

## Der Sauerstoff:

Eigenschaften: Sauerstoff ist bei normaler Temperatur und normalem Luftdruck ein farb- und geruchloses Gas, das in sehr dicken Schichten bläulich ist. Es lässt sich verflüssigen (Sdp:  $-182^{\circ}\text{C}$ ) und ist dann eine hellblaue Flüssigkeit, die bei  $-219^{\circ}\text{C}$  kristallisiert, bei sehr hohen Drücken existiert angeblich eine metallische Modifikation.

Sauerstoff ist in ständiger Interaktion mit der Biosphäre:



Wobei die Reaktion von links nach rechts in Form der Dissimilation in Menschen und Tieren abläuft, während die Reaktion von rechts nach links in Pflanzen vollzogen wird (Assimilation).

## Der Sauerstoff:

### Verwendung:

Sauerstoff dient in der Technik zur Erzeugung höherer Temperaturen bei Verbrennungsprozessen, den meisten Sauerstoff verbraucht die Stahlindustrie, weiters bei Kohlevergasung, in der Raketentechnik wird reiner Sauerstoff verwendet.

Weiters wird Sauerstoff Zur Herstellung von Acetylen verwendet, ebenso zur Herstellung von Schwefelsäure, Salpetersäure, zur Verhüttung von Cu, Zn, Pb- Erzen, bei Röstprozessen von sulfidischen Erzen in denen der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, zur Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen, in der Medizin

## Der Sauerstoff:

### Verwendung:

und Biologie zur Verstärkung und Anregung von Lebens und Wachstumsprozessen, in Technik und Haushalt zum Bleichen, Desodorieren, zur Abwasserbehandlung, in sog. Oxyliquid-Sprengstoffen wird flüssiger Sauerstoff eingesetzt. Weiters ist Sauerstoff an jeder Verbrennung in Luft beteiligt.

Sauerstoff ist in fast allen Verbindungen der elektronegativere Partner und kommt hauptsächlich in der Oxidationsstufe  $-II$  vor. Seltener in Oxidationsstufe  $-I$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder  $-1/2$  ( $\text{NaO}_2$ ). Ausnahmen sind  $-2/3$  ( $\text{H}_2\text{O}_3$ ) oder  $-1/3$  ( $\text{KO}_3$ ).

## Der Sauerstoff:

Die wichtigste und häufigste Sauerstoffverbindung ist Wasser, das durch Verbrennung von Wasserstoff hergestellt werden kann.

Wasser ist ein gewinkeltes Molekül, der Winkel zwischen den beiden Bindungen zu den Wasserstoffen beträgt  $104.5^\circ$ , da die beiden nicht bindenden Elektronenpaare auch noch Raum einnehmen müssen.

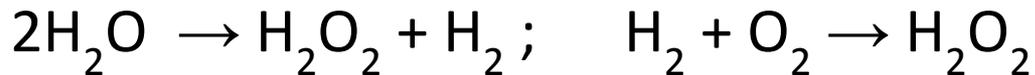
Wasser siedet aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen, die es ausbildet deutlich höher ( $+100^\circ\text{C}$ ) als es rechnerische eigentlich sollte ( $-100^\circ\text{C}$ ) und hat bei  $+4^\circ\text{C}$  seine größte Dichte, Eis dehnt sich also aus und schwimmt auf flüssigem Wasser.

Der Sauerstoff:

Wasserstoffperoxid:

Durch Dehydrierung von Wasser oder Oxidation von Wasserstoff:

(Antrachinonverfahren)



Wasserstoffperoxid zerfällt unter Wärmeentwicklung wieder zu Wasser und Sauerstoff, bei Rt ist diese Reaktion aber extrem langsam.

Charakteristisch ist die oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids, und es kann, da es nur in Wasser übergeht sehr vielseitig eingesetzt werden.

Der Sauerstoff:

Wasserstoffperoxid:

Wird verwendet zum Bleichen, zum Bleichen von Stroh, Federn, Schwämmen, Elfenbein, Stärke, Leim, Leder, Pelzen, Wolle u.a. Textilien, Papier, Ölen, Fetten. Verwendung Gebunden in Form von Perboraten oder Perhydraten in Waschmitteln. In 3% Lösung zur Desinfektionszwecke, die 30%ige Lösung heisst Perhydrol.

Ozon O<sub>3</sub>: („Trioxxygen“)

Wird durch Reaktion von Sauerstoffatomen mit O<sub>2</sub> hergestellt:



Energie verbraucht die Herstellung der Sauerstoffatome, die durch Spaltung von O<sub>2</sub> entstehen, diese Spaltung kann auch thermischem, elektrischem, photochemischem oder chemischem Weg erfolgen.

Der Sauerstoff:

Ozon O<sub>3</sub>: („Trioxxygen“)

Elektrisch zb. durch stille Entladung: Sauerstoff wird durch Glasrohre geleitet die innen mit Metall beschichtet sind, es wird Spannung angelegt, wodurch die Stille Entladung erfolgt. Man erhält damit 15%iges Ozon in Sauerstoff, das durch fraktionierte Verflüssigung abgetrennt werden kann.

Ozon ist im Gaszustand deutlich blau, im flüssigen Zustand (SdP: -110° C) violettblau. Es löst sich in Wasser besser als O<sub>2</sub>. Es hat einen charakteristischen Geruch, der auch bei ganz geringen Konzentrationen wahrnehmbar ist.

Der Sauerstoff:

Ozon  $O_3$ : („Trioxxygen“)

Charakteristisch ist die starke Oxidationswirkung des Ozon, beispielsweise werden Zinn-II zu Zinn-IV-Verbindungen, Blei-II- zu Blei-IV-Verbindungen oxidiert ebenso  $NO_2$  zu  $N_2O_5$ , aus Jodidlösungen wird durch Oxidation elementares Jod ausgeschieden.

Verwendung:

Technisch zur Luftverbesserung, Desinfektion, Sterilisation von Lebensmitteln (Bestrahlung von Lebensmitteln, dabei wird  $O_3$  gebildet).

Zur Entkeimung von Trinkwasser, und Schwimmbadwasser.

## Der Schwefel:

Schwefel kommt in der Natur frei und gebunden vor, gebunden in Form von hauptsächlich Sulfiden und Sulfaten. Sulfide werden je nach Aussehen als Kiese, Glanze und Blenden bezeichnet. Bsp. Eisenkies:  $\text{FeS}_2$ , Bleiglanz  $\text{PbS}$ , Zinkblende  $\text{ZnS}$  uam.

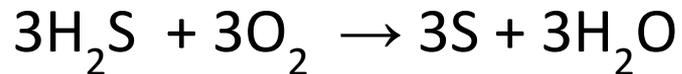
Sulfate sind vor allem Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ , Bittersalz  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Schwerspat Baryt  $\text{BaSO}_4$ .

## Der Schwefel:

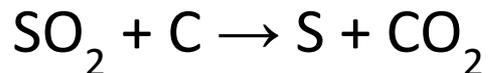
Schwefel ist auch in der Biosphäre zb. in Eiweißen enthalten und kommt auch in Erdöl und Erdgas in gebundener Form vor.

### Gewinnung:

Aus den elementaren Vorkommen, oder durch Oxidation von Schwefelwasserstoff: (Claus-Prozess, mit Al-oxid als Katalysator)



oder Reduktion von Schwefeldioxid:



## Der Schwefel:

Schwefel kommt in mehreren festen, flüssigen und gasförmigen Modifikationen vor:

$\alpha$ -S

$\beta$ -S

$\lambda$ -S

$\mu$ -S

$\alpha$ - und  $\beta$  – Schwefel sind fest,  $\lambda$ -Schwefel und  $\mu$ -Schwefel flüssig, im Dampf existieren  $S_8$ -Moleküle und kleinere.

Die unterschiedlichen Modifikationen können durch Temperaturänderungen ineinander umgewandelt werden.

Der bei Raumtemperatur stabilste ist der  $\alpha$ -Schwefel.

## Der Schwefel:

Schwefel reagiert bei erhöhter Temperatur mit fast allen Metallen und Nichtmetallen, außer mit Gold, Platin, Iridium,  $N_2$ , Te,  $J_2$  und den Edelgasen)

Er verbrennt an Luft durch Entzünden zu  $SO_2$ , reagiert mit Wasserstoff zu  $H_2S$  und mit den Halogenen außer Jod zu  $S_2X_2$ .

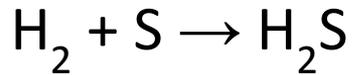
Mit Eisenfeilspänen reagiert S unter Wärmeentwicklung zu FeS,

- Oxidation:  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- Reduktion:  $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$
- Gesamt:  $Fe + S \rightarrow FeS$

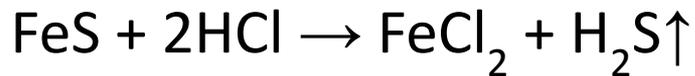
verreibt man Hg mit S, so entsteht schwarzes Quecksilbersulfid  $HgS$  unter Abgabe von Energie.

Der Schwefel:

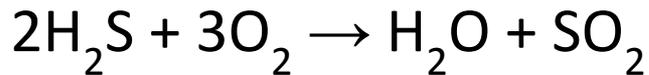
Schwefelwasserstoff: aus den Elementen:



Oder durch Freisetzung aus Sulfiden (mit stärkeren Säuren wie HCl):



Bei höheren Temperaturen zerfällt  $\text{H}_2\text{S}$  wieder in die Elemente, er verbrennt an der Luft zu  $\text{SO}_2$ :



Schwefelwasserstoff ist eine zweibasige sehr schwache Säure.

Salze sind Hydrogensulfide zb.  $\text{NaHS}$  und Sulfide  $\text{Na}_2\text{S}$ , die Hydrogensulfide sind in Wasser alle leicht löslich, von den Sulfiden jedoch nur die Alkalisulfide.

Der Schwefel:

Schwefelwasserstoff:

Andere Metallsulfide, besonders Schwermetallsulfide sind schwerlöslich, sehr unterschiedlich gefärbt und werden daher und auch aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten für Fällungsreaktionen in der anorganischen Analytik herangezogen

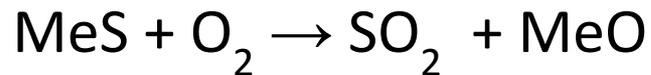
H<sub>2</sub>S und Ammonsulfid-Trennungsgang

## Der Schwefel:

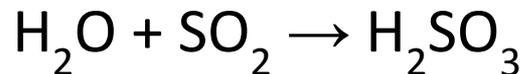
### Schwefeldioxid:

Aus den Elementen:

$S + O_2 \rightarrow SO_2$  oder durch Erhitzen schwefelhaltiger Erze im Luftstrom („Rösten“).



Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, nicht brennbar, korrodierend. Es reagiert mit Wasser zur schwefeligen Säure :



$SO_2$  wird aufgrund seiner desinfizierenden Wirkung zum Ausschwefeln von Wein und Bierfässern und zum Vertilgen von Ungeziefer („Ausräuchern“) verwendet. Hauptverwendung ist aber die Schwefel-säureproduktion.

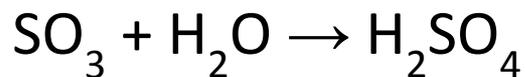
Der Schwefel:

Schwefeltrioxid:  $\text{SO}_3$

Kann nicht direkt durch Verbrennen von Schwefel hergestellt werden, wird durch Oxidation von  $\text{SO}_2$  hergestellt:



Es kommt fest (Smp  $32\text{-}40^\circ\text{C}$ ) in den Handel, liegt in 3 Modifikationen vor und reagiert mit Wasser zur Schwefelsäure:



Der Schwefel:

Schwefelsäure:

Hergestellt durch Reaktion von Wasser mit  $\text{SO}_3$ , wobei das  $\text{SO}_3$  im Kontaktverfahren oder im Bleikammerverfahren durch Oxidation von Schwefeldioxid hergestellt wird.

Schwefelsäure ist eine starke zweibasige Säure, es sind daher zwei Serien an Salzen möglich: Die Hydrogensulfate, die noch ein Proton abspalten können (saure Salze) und die Sulfate.

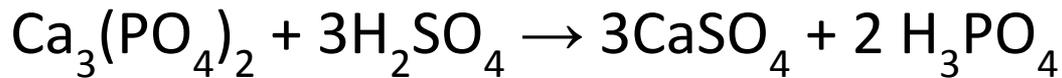
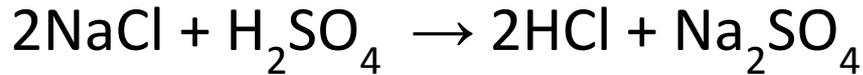
Schwefelsäure wirkt außer ihren sauren Eigenschaften auch noch oxidierend, und durch Bildung von Hydraten stark wasserentziehend. Wird als Trockenmittel für Gase und in Exsiccatoren eingesetzt.

## Der Schwefel:

## Schwefelsäure:

## Verwendung:

Hauptmenge wird zur Herstellung von Kunstdünger verwendet, zur Darstellung anderer Mineralsäuren (Salzsäure, Phosphorsäure)

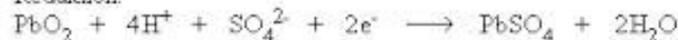


Im Gemisch mit Salpetersäure in der organischen Chemie für Nitrierungsreaktionen zur Herstellung von Nitroglycerin, Nitrocellulose ect.) In Bleiakkumulatoren als Akkumulatorsäure.

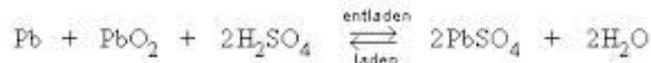
Oxidation:



Reduktion:



Gesamtreaktion:



## Selen, Tellur, Polonium:

Selen ist weniger häufig als Schwefel, kommt in der Natur gediegen und in Form von Metallseleniden vor. Es existieren verschiedene Modifikationen. (Schwarzes, graues und rotes Selen)

Gewinnung: aus dem Anodenschlamm durch Abrösten und anschließende Reduktion mit  $\text{SO}_2$

Selendioxid  $\text{SeO}_2$ : durch Verbrennen von Se, löst sich in Wasser unter Bildung seleniger Säure,

Selentrioxid  $\text{SeO}_3$ : durch Hochfrequenz-Glimmentladung aus Se und  $\text{O}_2$ , in Wasser gelöst: Selensäure, die so stark wie Schwefelsäure aber noch stärker oxidierend ist.

## Selen, Tellur, Polonium:

Selen und Selenverbindungen sind giftig.

Allerdings ist Selen auch ein essentielles Spurenelement.

## Tellur:

Kommt zusammen mit Schwefel im Tetradymit  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  vor, auch gediegen, auch als Telluride, ist etwa so häufig wie Gold und Platin.

## Gewinnung:

Aus Anodenschlamm, der bei der Kupferraffination anfällt, kommt in verschiedenen Modifikationen vor, Tellurverbindungen weniger giftig als Selenverbindungen.

Polonium: Kurzlebiges radioaktives Zerfallsprodukt der Uranreihe, ist edler als Silber.

## Die 7te Hauptgruppe:

### Das Fluor:

Fluor kommt in der Natur wegen seiner Reaktionsfreudigkeit nur gebunden vor und da es sich um das elektronegativste Element überhaupt handelt niemals als Kation. Vor allem als Fluoride:

Flussspat:  $\text{CaF}_2$ , Kryolith:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , Fluorapatit:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , Topas:  $[\text{Al}_2(\text{OH},\text{F})_2][\text{SiO}_4]$ , in vulkanischen Auswurfprodukten kommen Fluorborate und Fluorsilikate vor.

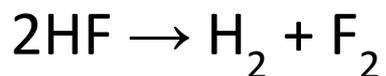
## Das Fluor:

Herstellung:

Ausgangsprodukt zur  $F_2$ -Herstellung ist HF, Fluorwasserstoff, der durch Umsetzung von Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden kann:



Das HF muss nun oxidiert werden, das ist chemisch nicht machbar, da Fluor selbst das stärkste Oxidationsmittel unter den Elementen ist, es wird daher auf elektrochemischem Weg durch Elektrolyse von HF (wasserfrei) unter Zusatz von wasserfreiem KF (um die Leitfähigkeit zu gewährleisten) durchgeführt:



## Das Fluor:

Fluor ist in dicker Schicht ein blassgelbes Gas von durchdringendem Geruch, es ist das reaktionsfähigste aller Elemente und das stärkste Oxidationsmittel überhaupt.

Die Ursache der hohen Reaktivität ist die geringe Dissoziationsenergie von  $F_2$  und die hohe Affinität zu anderen Elementen.

Mit Wasserstoff reagiert Fluor schon im dunklen explosionsartig.

Schwefel und Phosphor reagieren selbst bei niedrigen Temperaturen lebhaft mit Fluor,

Kohlenstoff reagiert mit Fluor unter Feuererscheinung bei RT.

Fluor tritt praktisch nur einwertig auf, es reagiert mit allen Elementen außer mit He, Ne, Ar.

## Das Fluor:

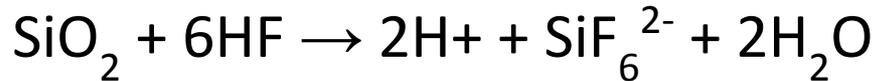
Fluor dient selbst zur Herstellung von Fluorverbindungen, perfluorierte Verbindungen, die nicht anders hergestellt werden können, das meiste Fluor dient zur Herstellung von  $UF_6$ , dann für  $SF_6$  (als Dielektrikum), zur Oberflächenfluorierung von Kunststoffen, zur Herstellung von Fluorgraphit (Elektrodenmaterial), zur Erhöhung des Haftvermögens für Lacke, Farben, Kleber usw. Eingeatmet verursacht Fluor schwerste Verätzungen, Lungenödem..

## Fluorwasserstoff:

Herstellung siehe früher, löst sich leicht in Wasser und ergibt dabei Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, diese Säure ist nur eine schwache Säure ( $pK = 3.17$ ), (der Grund dafür ist die große Stärke der H-F Bindung), Gold und Platin werden von ihr nicht angegriffen, Blei nur oberflächlich.

## Fluorwasserstoff:

Flussäure hat aber die bemerkenswerte Eigenschaft Glas und Quarz aufzulösen:



Flusssäure ist ein Kontaktgift.

Flusssäure verursacht schlecht heilende Verätzungen, da  $\text{CaF}_2$  aus den Zellen ausgefällt wird.

Salze sind die Fluoride. Von technischer Bedeutung sind synthetischer Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , da der natürliche zur Aluminiumproduktion nicht ausreicht, organische Fluorverbindungen wie Dichlordifluormethan in Kühlgeräten („Frigene“) Polytetrafluorethen (thermo- und chemikalienresistenter Kunststoff Teflon) Natriumfluorid als Zusatz zu Zahnpasten.

## Das Chlor:

Kommt wie Fluor nicht frei vor, sondern gebunden in Form von Chloriden: die wichtigsten Salze sind: Steinsalz NaCl, Sylvin KCl, Carnallit  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Kainit  $\text{KMgCl}(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Gasförmiger HCl kommt in vulkanischen Gasen vor. In Meeren bildet NaCl die Hälfte aller gelösten Salze.

## Herstellung:

Aus Natriumchlorid: Elektrolyse von wässrigen NaCl-Lösungen (siehe Elektrolyse) :

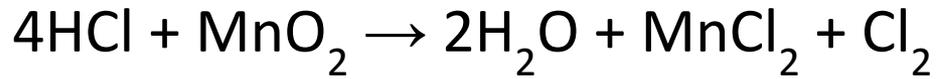
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$  unterschiedlichen Verfahren:  
Diaphragma, Amalgam, Membran-Verfahren...

Aus Chlorwasserstoff:

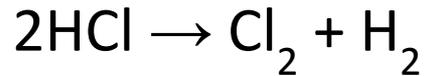
$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$  ist katalysiert (CuCl), Deacon-Verfahren

## Das Chlor:

Aus Chlorwasserstoff:



Elektrochemisch aus HCl:

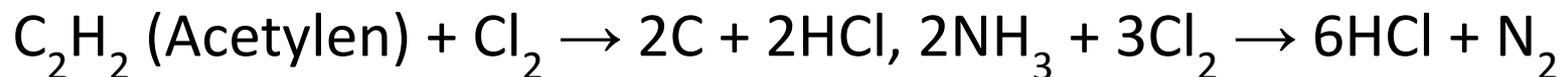


Chlor ist ein gelbgrünes, erstickend riechendes, die Schleimhäute stark angreifendes Gas, das dichter ist als Luft. Es gehört zu den reaktiven Elementen und verbindet sich meist schon bei Raumtemperatur mit fast allen anderen Elementen unter starker Wärmeentwicklung. Nur mit den Edelgasen, Stickstoff Sauerstoff verhält es sich indifferent, man kann solche Verbindungen aber über Umwege herstellen (Chloroxide, Stickstofftrichlorid).

## Das Chlor:

Alkalimetalle reagieren am heftigsten mit Chlor, fast ebenso heftig die Erdalkalimetalle, aber auch Übergangsmetalle (Eisen, Kupfer) reagieren fein verteilt heftig mit Chlor. Die Umsetzung mit Wasserstoff ist besonders heftig (Chlorknallgasreaktion)

Die Affinität von Chlor zu Wasserstoff ist so groß, dass es anderen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff entreißt:



## Das Chlor:

$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$  das Gleichgewicht liegt in der Gasphase links, wenn Wasser und Chlor in kondensierter Phase sind rechts.

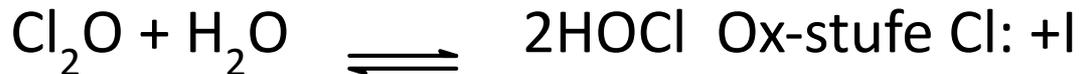
## Chloroxide:

### Dichloroxid $\text{Cl}_2\text{O}$ , hypochlorige Säure HOCl:

Herstellung:



Dichloroxid ist ein gelbrotes unangenehm riechendes Gas, das mit Wasser zur hypochlorigen Säure reagiert:

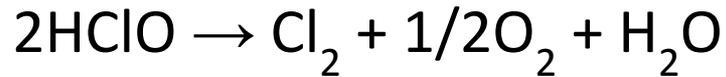


Hypochlorige („unterchlorige“) Säure entsteht auch direkt bei der Reaktion von Chlor mit Wasser:



## hypochlorige Säure HOCl:

Neigung zum Zerfall in Chlor und Sauerstoff:



Verwendung als starkes Oxidationsmittel.

Hypochlorige Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt, sie ist eine sehr schwache Säure, die Salze (NaOCl) sind in wässriger (aber nicht alkalischer) Lösung ebenfalls starke Oxidationsmittel und werden als Bleichmittel, Desinfektionsmittel und zur Abwasserdesinfektion verwendet.

Chlorkalk:  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ , früher als Desinfektionsmittel eingesetzt, greift aber die Haut an.

Chloroxide:

Chlordioxid  $\text{ClO}_2$ , chlorige Säure  $\text{HClO}_2$ :

Herstellung:

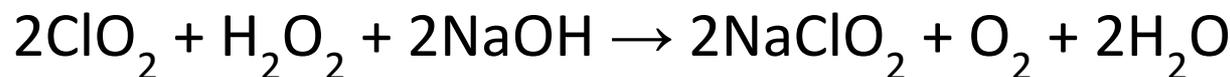


Chlordioxid ist ein gelbes Gas von scharfem Geruch, das beim Erhitzen explodiert:  $\text{ClO}_2 \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$

Es reagiert mit Wasser zur chlorigen und zur Chlorsäure:



Auch beim Einleiten von Chlordioxid in Natronlauge entsteht ein Gemisch aus Natriumchlorit und Natriumchlorat. Gibt man Wasserstoffperoxid zu, so erhält man reines Natriumchlorit.:



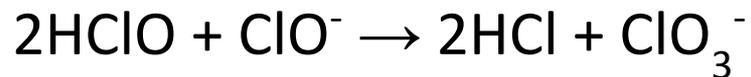
## Chloroxide:

Chlorite wirken stark oxidierend und werden ebenfalls für Bleichzwecke verwendet, so zum faserschonenden Bleichen von Textilien. (Bleichendes Agens ist hier das  $\text{ClO}_2$ ).

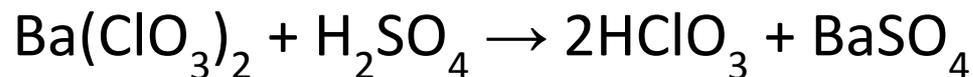
Mit oxidierbaren Stoffen (Kohle, Schwefel, Metallpulver) bildet festes Natriumchlorit explosive Gemische.  $\text{AgClO}_2$  und  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$  explodieren durch Schlag oder Erwärmen.

## Chlorsäure, $\text{HClO}_3$ :

Herstellung : Einwirkung von hypochloriger Säure auf Hypochlorit:



Das Chlorat kann ausgefällt und als Salz isoliert werden, aus dem die freie Chlorsäure gewonnen werden kann:



## Chlorsäure, $\text{HClO}_3$ :

Konzentrierte Chlorsäure (max 40%) ist ein starkes Oxidationsmittel (tränkt man Papier oder Holz damit und lässt es eintrocknen entzündet es sich von selbst !)

HCl wird zu Chlor oxidiert, Schwefel zu Schwefeltrioxid.

Besonders oxidierend ist eine Mischung von Chlorsäure und rauchender HCl die praktisch alle organische Substanzen auflöst (Euchlorin).

Chlorsäure ist eine starke Säure.

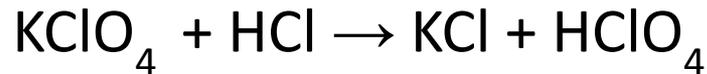
Techn. wichtig sind Alkalichlorate, die als Oxidationsmittel verwendet werden. In festen Mischungen mit Phosphor, Schwefel, organischen Verbindungen explodieren sie beim Verreiben im Mörser. Mischungen mit Magnesium wurden als Blitzlicht verwendet. Kaliumchlorat: In der Zündmasse von Zündhölzern, Feuerwerkerei und Sprengstoffindustrie, als Antiseptikum,  $\text{NaClO}_3$ : Unkrautsalz, Entlaubungsmittel.

## Perchlorsäure, HClO<sub>4</sub>:

Herstellung : Erhitzen von Chloraten:



Und Freisetzung aus den Salzen mit HCl.



Reine Perchlorsäure zerfällt beim Erwärmen unter Explosion. Bei RT läuft Zersetzung langsam ab, bisweilen jedoch Explosionen ohne äußeren Anlass. Brennbare Substanzen werden explosionsartig unter heftigen Detonationen oxidiert (zb. Holz, Holzkohle, Papier u.a. org. Verb.) Reduktionsmittel wie H<sub>2</sub> oder SOCl<sub>2</sub> reagieren unter Entzündung, Metalle wie Ag oder Au werden aufgelöst. Perchlorsäure erzeugt schmerzhaft Verätzungen, die schwer heilen. Die verdünnten Lösungen sind wesentlich stabiler.

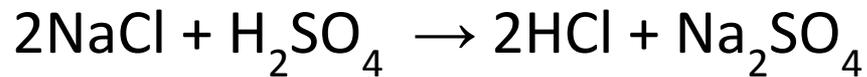
## Perchlorsäure, HClO<sub>4</sub>:

Die Perchlorsäure gehört zu den stärksten Säuren, die es gibt ( $K_s = 10^{10}$ ), ihre Salze sind die beständigsten Sauerstoffsalze des Chlors und sind von praktisch allen Metallen bekannt. Die meisten sind leicht löslich. (K, Rb, Cs salze in kaltem Wasser schwerlöslich, KClO<sub>4</sub> zusammen mit Mg in Leuchtraketen, Na-salz zur Sprengstoffbereitung, Ammoniumperchlorat:Raketentreibstoff.

Mg-perchlorat als Elektrolyt in Trockenzellen.

## Chlorwasserstoff HCl:

Herstellung :



Chlorwasserstoff ist ein farbloses stechend riechendes Gas , es löst sich außerordentlich gut in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Die wässrige Lösung heißt Salzsäure, sie ist vollständig dissoziiert:

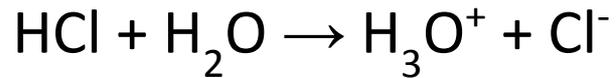


Konzentrierte Salzsäure ist 38% ig, sie raucht an feuchter Luft und wird daher auch rauchende Salzsäure genannt.

Die Salze der Salzsäure sind die Chloride, die in der Natur häufig vorkommen (NaCl, KCl: Meerwasser) und meist leicht löslich sind. Ausnahmen sind die mäßig bis schwerlöslichen Salze CuCl, AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TiCl, PbCl<sub>2</sub>.

Verwendung: Kommt in Stahlflaschen oder als Salzsäure in den Handel: Reinigung, Beizen von Metallen, Herstellung von Chloriden, Neutralisationsreaktionen, Hydrolyse von Proteinen und Kohlehydraten usw. usf, Unsere Magensäure ist Salzsäure.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses stechend riechendes Gas , es löst sich außerordentlich gut in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Die wässrige Lösung heißt Salzsäure, sie ist vollständig dissoziiert:



Konzentrierte Salzsäure ist 38% ig, sie raucht an feuchter Luft und wird daher auch rauchende Salzsäure genannt.

Die Salze der Salzsäure sind die Chloride, die in der Natur häufig vorkommen (NaCl, KCl: Meerwasser) und meist leicht löslich sind.

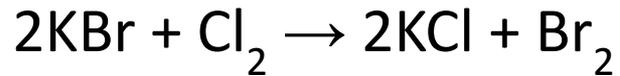
Ausnahmen sind die mäßig bis schwerlöslichen Salze CuCl, AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TiCl, PbCl<sub>2</sub>.

Verwendung: Kommt in Stahlflaschen oder als Salzsäure in den Handel: Reinigung, Beizen von Metallen, Herstellung von Chloriden, Neutralisationsreaktionen, Hydrolyse von Proteinen und Kohlehydraten usw. usf, Unsere Magensäure ist Salzsäure.

## Das Brom:

Kommt in der Natur nur in gebundenem Zustand vor, als Bromide, AgBr Bromargyrit, man findet es meist vergesellschaftet mit Chlor, aber in geringeren Mengen. Es kommt im Meerwasser und Solequellen vor.

Herstellung:



Brom ist neben Quecksilber das einzige flüssige Element und ist eine tiefbraune rotbraune Dämpfe ausstoßende, schwere, erstickend riechende Flüssigkeit (bromos = der Gestank). Es reagiert weniger heftig mit Wasserstoff als Chlor, ist giftig und ätzend. Verwendet als Bleich und Oxidationsmittel, Salze, wie Silberbromide in der Fotografie, organische Bromverbindungen als Herbizide, Fungizide Insektizide, Flammschutzmittel, Tränengas, Inhalationsnarkotika.

## Das Brom:

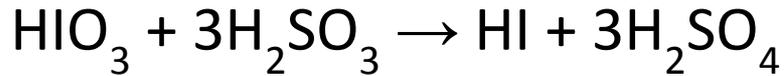
Bromwasserstoff HBr, löst sich in Wasser, Bromwasserstoffsäure, es gibt wie beim Chlor vergleichbare Oxosäuren: hypobromige, bromige, Brom- und Perbromsäure, die ebenso wie die Chloranalogen als Oxidationsmittel verwendet werden zb. Bromate für Redox-Titrationen („Bromatometrie“)

## Das Jod:

Das seltenste unter den nicht radioaktiven Halogenen, ist in Seen, Mineralwässern, Erdölbohrwässern, im Meer weit verbreitet nur in kleinen Konzentrationen, nicht nur, wie bei F,Cl,Br als Halogenid sondern auch als Jodat. Zb.:  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  Lautarit. Veraschte Tange enthalten Iodide, Iod kommt organisch gebunden in der Schilddrüse vor.

# Das Jod:

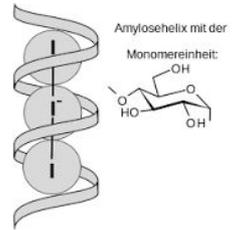
Darstellung:



Iod ist eine grauschwarze, metallische, kristalline, Festsubstanz, die halbleitend ist, es schmilzt bei 113.6°C zu einer leitenden Flüssigkeit.

Iod ist schon als Feststoff durch Sublimation merklich flüchtig.

Charakteristisch ist die Reaktion mit Stärke zu einer blauen Einlagerungsverbindung.



Iodwasserstoff, leichter oxidierbar als HBr, wie HBr giftig. Wässrige LSg Iodwasserstoffsäure, Salze: Iodide. Es gibt eine hypoiodige, iodige, Iod und Periodsäure, Verwendung: Iodhaltige Lösungen wurden zur Desinfektion verwendet: Iodtinktur (Lösung in Alkohol) Für Redoxreaktionen ( „Iodometrie“) NaI als Zusatz zu Speisesalz

## Das Astat:

Kommt nur in geringen Spuren als Zwischenglied radioaktiver Zerfallsreihen vor, man ist auf Kernreaktionen zur Gewinnung angewiesen.

Bis jetzt sind 24 Isotope bekannt, die alle radioaktiv sind und Halbwertszeiten zwischen  $10^{-7}$  Sekunden und 8.3 Stunden haben. Es ist fest und sublimierbar, noch elektropositiver als Iod und noch metallischer.

## Die 8te Hauptgruppe:

He Ne Ar Kr Xe Ra

Alle Edelgase sind Bestandteile der Luft.

## Die Edelgase:

Das Argon macht mit 99.8% den größten Teil des Edelgasanteils der Luft aus. Sie werden durch fraktionierte Luftdestillation gewonnen. Helium ist in manchen Erdgasen angereichert. Radon ist ein radioaktives Zerfallsprodukt von Radium.

Alle besitzen die stabile Edelgaskonfiguration der Elektronen und sind deshalb sehr wenig reaktiv, sie kommen einatomig vor. Helium hat den niedrigsten Schmelz und Siedepunkt aller bekannten Stoffe.

T

Tatsächlich gibt es wenige Edelgasverbindungen wie Xenonfluoride.

## Die Edelgase:

### Verwendung:

Argon, das häufigste, wird als inertes Schutzgas gerne für Reaktionen, die unter Luft oder Feuchtigkeitsausschluss ablaufen müssen, verwendet, Glühbirnen sind mit Ar gefüllt, zum Schutzgasschweißen von Aluminium. Edelgase werden durch elektrische Entladung zum Leuchten angeregt („Neonröhren“)

Helium dient aufgrund seiner geringen Dichte zum Füllen von Ballons, flüssiges Helium dient als Kühlmittel für versch. Zwecke, die nahe am absoluten Nullpunkt ablaufen, Bsp. Supraleitung, NMR Gerät usw..Radon: Schmerztherapie