

Skript zur Vorlesung:
Grundlagen der Anorganischen Chemie I
(AC I)
SS 2006

gehalten von Prof. Dr. C. Feldmann

Mitschrieb von Nils Middendorf

9. Dezember 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Aufbau der Materie	8
1.1	Was ist Chemie? - Wissenschaft von den Eigenschaften und den Umwandlungen von Stoffen	8
1.2	Grundlegende Begriffe	8
1.3	Grundlegende Gesetze chemischer Reaktionen	8
1.3.1	Gesetz von der Erhaltung der Masse (Lavoisier)	8
1.3.2	Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen (Dalton, Benzilius, Proust)	8
1.3.3	Volumengesetz (Gay-Lussac, von Humboldt)	9
1.3.4	Gesetz von Avogadro	9
1.4	Das Atom	9
1.5	Aufbau der Atome	9
1.6	Wichtige Begriffe	10
1.7	Aufbau des Atomkerns	11
1.8	Atommodelle	12
1.8.1	Der Modellbegriff	12
1.8.2	Atommodell nach Rutherford (Planetenmodell)	13
1.8.3	Absorption- und Emissionsspektren eines Atoms	14
1.8.4	Beziehung zwischen Spektrallinien und Energieniveaus des Wasserstoffs . .	14
1.8.5	Bohr'sches Atommodell (Schalenmodell)	15
1.9	Wellenmechanistisches Atommodell (Orbitalmodell)	15
1.9.1	Louis de Broglie	15
1.9.2	Erwin Schrödinger (1927: Wellenmechanik)	15
1.9.3	Eigenfunktion des Wasserstoffs	16
1.9.4	Quantenzahlen	16
1.10	Das Periodensystem der Elemente (PSE)	16
1.10.1	Historie	16
1.10.2	Elementnamen	17
1.10.3	Elektronenkonfiguration der Elemente	17
2	Die chemische Bindung	19
2.1	Natur der chemischen Bindung	19
2.2	Unterscheidung der chemischen Bindungskräfte	20
2.2.1	Starke Bindungskräfte	20
2.2.2	Grenzfälle von Bindungstypen	20
2.3	Die Ionisierungsenergie (IE)	21
2.4	Die Elektronenaffinität (EA)	21
2.5	Die Elektronegativität (EN)	22
2.5.1	EN nach Pauling	22
2.5.2	EN nach Mulliken und Jaffé	22
2.5.3	EN nach Allred und Rochow	23
2.5.4	Vergleich von EN-Werten	23
2.6	Metalle	23
2.6.1	Metallische Eigenschaften	23

2.6.2	Kristallstruktur der Metalle	24
2.6.3	Kristallstruktur, Kristallgitter, Elementarzelle	25
2.6.4	Raumerfüllung in Kugelpackungen	25
2.6.5	Polymorphie	26
2.6.6	Metallstruktur und Eigenschaften	26
2.7	Die Ionenbindung	27
2.7.1	Kristallstrukturen der Ionenkristalle	27
2.7.2	Die Gitterenergie $\Delta H_{\text{Gitter}}/U$	30
2.7.3	Eigenschaften von Ionenkristallen	33
2.8	Die kovalente Bindung	34
2.8.1	Lewis-Theorie (1916)	34
2.8.2	VB-Theorie/Valenzbandtheorie [\leftrightarrow Lewis-Theorie]	35
2.8.3	VSEPR(Valance-Shell-Electron-Pair-Repulsion)-Modell	35
2.8.4	Die Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie)	36
2.8.5	Eigenschaften kovalent gebundener Atome	37
2.8.6	Übergang zwischen kovalenter und ionischer Bindung	37
2.9	Vergleich von Bindungsstärken	38
2.9.1	hohe Bindungsstärke	38
2.9.2	schwache Bindungskräfte	38
3	Chemische(s) Reaktionen/Gleichgewicht	40
3.1	Formelsprache der Chemiker	40
3.2	Oxidationszahlen	40
3.3	Koordinationszahlen	41
3.4	Bindungszahl	41
3.5	Chemische Reaktionen	42
3.5.1	Thermodynamische Betrachtung des Reaktionsverlaufs	42
3.6	Das Chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz	43
3.6.1	Das Massenwirkungsgesetz (MWG)	44
3.6.2	Katalysatoren	44
3.7	Verschiebung der Gleichgewichtslage	45
3.7.1	Konzentrationsänderung	45
3.7.2	Druckänderung	45
3.7.3	Temperaturänderung	45
3.8	Säure - Base - Gleichgewicht	45
3.8.1	Definition nach Arrhenius (1883)	46
3.8.2	Definition nach Brönsted (1923)	46
3.8.3	Definition nach Lewis (1923)	46
3.8.4	Definition nach Lux und Flood (für Festkörper)	46
3.8.5	Autoprotolyse des Wassers	46
3.8.6	Säuren und Basen in wässriger Lösung	47
3.8.7	Exp. Bestimmung von K_S/K_B	47
3.8.8	Zusammenhang K_S und K_B	47
3.8.9	Abschätzung der Säurestärke	48
3.8.10	pH-Berechnung von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen	48
3.8.11	Säure-Base-Titration	50
3.8.12	Temperaturabhängigkeit von K_W	50
3.8.13	Molarität/Normalität einer Säure/Base	50
3.8.14	Bestimmung von pH-Werten	50
3.8.15	Puffersysteme	51
3.8.16	Nicht wässrige Lösungen	52
3.8.17	Supersäuren	52
3.9	Heterogene Gleichgewichte	52
3.10	Komplexverbindungen (Koordinationsverbindung)	54

3.10.1	Geschichte der Komplexchemie	55
3.10.2	Bindungsverhältnisse in Komplexen (koordinativ)	55
3.10.3	Aufbau von Komplexen	55
3.10.4	Ligandentyp	55
3.10.5	Stabilität von Komplexen	55
3.10.6	Komplexverbindungen in der Biologie	57
3.10.7	Komplexeigenschaften	58
3.10.8	Anwendung der Komplexchemie	58
3.10.9	Die 18-Elektronenregel	59
3.10.10	Isomerie von Komplexen	59
3.10.11	Nomenklatur von Komplexen	60
3.10.12	Fällungsgleichgewicht	61
3.11	Redox-Gleichgewichte/Redox-Reaktionen	62
3.11.1	Formulierung von Redoxgleichungen	63
3.12	Elektrochemie	63
3.12.1	Das elektrochemische Potential	63
3.12.2	Konvention bei Elektrodenprozessen	64
3.12.3	Die elektromotorische Kraft (EMK)	64
3.12.4	Die Elektrochemische Spannungsreihe	64
3.12.5	Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials	64
3.12.6	Elektroden zweiter Art	65
3.12.7	Die Standardwasserstoffelektrode	66
3.12.8	Zersetzungsspannung/Überspannung	66
3.12.9	Wichtige Batteriesysteme	68
4	Chemie der Elemente	69
4.1	Einführung	69
4.2	Die Hauptgruppe VIII - Die Edelgase	69
4.2.1	Entdeckung/Vorkommen/Darstellung	69
4.2.2	Sonderstellung des Heliums	70
4.2.3	Viskosität	70
4.2.4	Verbindungen von Edelgasen	70
4.3	Die Hauptgruppe VII - Die Halogene	72
4.3.1	Namensgebung	72
4.3.2	Eigenschaften	72
4.3.3	Vorkommen	72
4.3.4	Darstellung	73
4.3.5	Verbindungen von Halogenen	73
4.4	Die Hauptgruppe VI - Die Chalkogene	76
4.4.1	Namensgebung	76
4.4.2	Eigenschaften	76
4.4.3	Vorkommen/Gewinnung	76
4.4.4	Verbindungen	79
4.5	Die Hauptgruppe V	81
4.5.1	Stickstoff	81
4.5.2	Heterogene Katalyse	84
4.5.3	Phosphor	84
4.5.4	Arsen, Antimon, Bismut	86
4.6	Allgemeine Tendenzen im PSE	88
4.6.1	Stabilität von Doppelbindungen	88
4.6.2	Effekt des Inerten Paares (Lanthanoidenkontraktion)	90
4.7	Die Hauptgruppe IV - Die Kohlenstoffgruppe	91
4.7.1	Kohlenstoff	91
4.7.2	Silizium, Germanium, Zinn, Blei	92

4.8	Die Hauptgruppen I-III	96
4.8.1	Darstellung von Metallen	96
4.8.2	Alkalide	97
4.8.3	Säure-/Basestärke	98
4.8.4	Bor	98
4.8.5	Aluminium	99
4.8.6	Alkali-/Erdalkalimetalle	100

Tabellenverzeichnis

1.1	Kernbausteine	10
1.2	Fundamentale Wechselwirkungen	12
2.1	Einige ausgewählte Elektronenaffinitäten	22
2.2	Vergleich von EN-Werten verschiedener Skalen	23
2.3	Kristallsysteme: Mögliche Symmetrien einer Elementarzelle	26
2.4	Drei wichtige Kristallstrukturen der Metalle	26
2.5	Kubisch dichteste Kristallstrukturen	28
2.6	hexagonal dichteste Kristallstrukturen	28
2.7	Koordinationszahl und Radienverhältnisse von AB/AB_2 Verbindungen	30
2.8	Born-Haber-Kreisprozess	30
2.9	Abstand und Anzahl zu den/der Nachbarionen	31
2.10	Gitterenergie und Bindungsstärke	32
2.11	Einige Ionenradien	33
2.12	Einige Ionenradien (2)	33
2.13	\longleftarrow abnehmender Ionencharakter	37
2.14	Stärke und Siedepunkte verschiedener Verbindungen	38
2.15	Dispersionskräfte	38
2.16	Wasserstoffbrückenbindungen	39
3.1	Merkmale einer Säure/Base	45
3.2	pH-Wert von Salzsäure	49
3.3	Autoprotolyse in Abhängigkeit von der Temperatur	50
3.4	Supersäuren	52
3.5	Konventionen bei Elektrodenprozessen	64
3.6	Spannungen zwischen Halbzellen	64
3.7	Überspannungen an verschiedenen Elektroden	67
4.1	Ionisierungsenergien der Edelgase	70
4.2	Eigenschaften der Halogene	72
4.3	Halogenwasserstoffsäuren	74
4.4	Eigenschaften der Chalkogene	76
4.5	Vergleich der Oxide von Schwefel, Selen und Tellur	80
4.6	Schwefelsauerstoffsäuren	81
4.7	Die 5.Hauptgruppe	81
4.8	Tendenzen der <i>As-Sb-Bi</i> -Säure	88
4.9	Atomradien bei L-Kontraktion	90
4.10	Ionenradien bei L-Kontraktion	90

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rutherford'scher Streuversuch	10
1.2	Stabilität des Atomkerns	12
1.3	Elektron auf einer Kreisbahn	13
1.4	Allgemeine Elektronenkonfiguration	17
1.5	Besetzungsreihenfolge	18
2.1	Formelschreibweisen	19
2.2	Anziehungs-, Abstoßungs-, Gleichgewichtsenergie einer chemischen Bindung	20
2.3	Elektronengas umgibt Kationenrümpfe	24
2.4	Hexagonal dichteste Kugelpackung	24
2.5	Kubisch-flächenzentriert dichteste Kugelpackung	25
2.6	Stapelfolgen in dichtesten Kugelpackungen	25
2.7	Kugelradius in der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle	27
2.8	Ionenkristall: NaCl-Typ	28
2.9	Ionenkristall: CsCl-Typ	29
2.10	Stabilität einer Oktaederkoordination in Abhängigkeit vom Kationenradius	29
2.11	Bestimmung des Radienverhältnisses der Ionen einer Oktaederkoordination	29
2.12	Potentielle Energie im Ionengitter	31
2.13	Attraktive und repulsive Wechselwirkungen in einem NaCl-Gitter	32
2.14	Erfüllte Oktettregel	34
2.15	Einführung von Formalladungen	34
2.16	Schwefelsäure als Bsp. für die Überschreitung des Oktetts	35
2.17	PO_4^{3-} - <i>Anion</i>	35
2.18	VSEPR-Strukturen	36
2.19	Molekülorbital - bindend und antibindend	36
2.20	Molekül-P-orbital - bindend und antibindend	37
2.21	Orbitaldiagramme geben Aufschluss über mögliche Bindungen	37
2.22	Schefeldioxid als Dipol	38
2.23	Wasserstoffbrückenbindungen	39
3.1	NO_2 - N_2O_4 -Gleichgewicht	40
3.2	Schefeldioxid - Oxidationszahlen	41
3.3	Chemische Reaktion - exothermer und endothermer Verlauf	42
3.4	Chemische Reaktion - Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration	44
3.5	Mögliche Gemische und ihre Phasen(-trennung)	52
3.6	Phasenwechsel mit Fällungs- und Lösungsreaktionen	53
3.7	Verteilungsgleichgewicht bei zwei flüssigen Phasen	53
3.8	Verteilungsgleichgewicht bei einer flüssigen und einer gasförmigen Phase	53
3.9	Verteilungsgleichgewicht bei einer flüssigen und einer festen Phase	54
3.10	Komplexverbindungen mit den häufigsten Koordinationszahlen	56
3.11	Oxalat-Chelat-Komplex	57
3.12	Bipyridin - Tripyridin - EDTA - Chelatkomplexe	57
3.13	Brückenliganden verknüpfen mehrere Metallzentren	58

3.14 Makrozyklischer Ligand „18 Krone 6“	59
3.15 cis-trans-Isomerie in der OC und AC	59
3.16 Optische Isomerie - Bild und Spiegelbild	60
3.17 Fällungsgleichgewicht	61
3.18 Verschiebung eines Fällungsgleichgewichtes - A	62
3.19 Verschiebung eines Fällungsgleichgewichtes - B	62
3.20 Die elektrochemische Zelle	64
3.21 Das Konzentrationselement	65
3.22 Elektroden zweiter Art - A	65
3.23 Elektroden zweiter Art - B	66
3.24 Die Elektrolyse von Wasser	66
3.25 Adsorptionsschicht von H_2 führt zu Durchtrittsspannung	67
3.26 Eine platierte Pt-Elektrode mit angerauhter Oberfläche	67
3.27 Diffusionsüberspannung durch kinetische Hemmung	68
4.1 Cs_2XeF_8 -Kristall im quadratischen Antiprisma	71
4.2 IF_5 als pentagonale Bipyramide	74
4.3 Iodsäure in meta-Form (HIO_4) und ortho-Form (H_5IO_6)	76
4.4 MO-Schema des Ozonmoleküls	77
4.5 Die häufigsten Schwefelmodifikationen	78
4.6 Schwefel - Phasendiagramm	79
4.7 Ostwaldverfahren/Ammoniakverbrennung	83
4.8 Das Haber-Bosch-Verfahren der Ammoniaksynthese	84
4.9 Die heterogene Katalyse	84
4.10 Weisser und Roter Phosphor	86
4.11 Violetter und Schwarzer Phosphor	86
4.12 Oxide des Phosphors	87
4.13 „trans“-Verknüpfung beim grauen As, Sb, Bi	87
4.14 Schicht- und Kettenstruktur im 8er Sb_2O_3 -Ring und 12er As_2O_3 -Ring	88
4.15 Tendenz zur Bildung von Doppelbindungen	89
4.16 SO_3 -Doppelbindungen ohne d-Orbitale	89
4.17 Lanthanoidenkontraktion	91
4.18 Graphitstruktur (Schichten)	91
4.19 Silikate $[SiO_4]^{4-}$	94
4.20 Eckenverknüpfung ist die natürlich vorkommenden Struktur der Silikate	94
4.21 Insel- und Kettensilikate	94
4.22 Ringsilikate	94
4.23 Bandsilikate	95
4.24 Blattsilikate	95
4.25 PbO -/ SnO -Struktur	96
4.26 Der „18-Krone-6“-Ligand schirmt das Na^+ ab	97
4.27 Ikosaeder-Struktur der Bormodifikationen	98
4.28 Borverbindungen mit e^- -Mangel	99
4.29 Borverbindungen als Lewis-Säure	99
4.30 Borverbindungen als Mehrzentrenbindung	99
4.31 Alkali-/Erdalkaliverbindungen als Mehrzentrenbindung	100

Kapitel 1

Aufbau der Materie

1.1 Was ist Chemie? - Wissenschaft von den Eigenschaften und den Umwandlungen von Stoffen

- Anorganische Chemie: Chemie der Metalle u. Nichtmetalle sowie deren Verbindung (Ausnahme: Kohlenstoff und seine Verbindungen)
- Organische Chemie: Chemie der Kohlenstoffverbindungen
- Physikalische Chemie: Ablauf chemischer Reaktionen, physikalisches Verhalten von Atomen und Molekülen
- Weiterhin: Analytische Chemie, Biochemie, Technische Chemie (Chemische Technik), Lebensmittelchemie, theoretische Chemie, Bauchemie, Wasserchemie,...

1.2 Grundlegende Begriffe

- Synthese: Herstellung/Darstellung von Stoffen
- Analyse: Zerlegung von Stoffen in kleine, einfachere Bausteine
- Chemische Reaktion: liefert Energieumsätze, die nicht zu Kernprozessen/Energieumwandlung führen (Abgrenzung zur Physik)

1.3 Grundlegende Gesetze chemischer Reaktionen

1.3.1 Gesetz von der Erhaltung der Masse (Lavoisier)

$$\sum(\text{Edukte}) = \sum(\text{Produkte}) \quad (1.1)$$

1.3.2 Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen (Dalton, Ben-zilius, Proust)

Jede Verbindung enthält zugehörige Elemente immer in demselben Verhältnis/in konstanten Proportionen:

$$H_2O(\text{Mars}) = H_2O(\text{Rhein}) = H_2O(\text{Südpol}) \quad (1.2)$$

multiple Proportionen:

$$AB_x, AB_y, AB_z \quad (1.3)$$

$$x : y : z = \text{Verhältnis ganzzahliger Werte} \quad (1.4)$$

$$\text{z.B. } H_2O, H_2O_2, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, N_4O$$

1.3.3 Volumengesetz (Gay-Lussac, von Humboldt)

Molvolumina verschiedener Gase sind gleich:

$$V_m(N_2) = V_m(O_2) \quad (1.5)$$

1.3.4 Gesetz von Avogadro

Gleiche Volumina idealer Gase enthalten gleiche Teilchenzahlen:

$$N_A/N_L = 6,022 * 10^{23} [mol^{-1}] \quad (1.6)$$

1.4 Das Atom

- Atomos (gr.) = unteilbar
- Atome enthalten drei Arten von Elementarteilchen: Proton, Neutron, Elektron

1.5 Aufbau der Atome

- Atomkerne enthält Protonen und Neutronen \rightarrow Nukleonen
- Atome sind durch Protonenzahl charakterisiert
- Atomkern positiv geladen
- Elektronen bilden eine Hülle um den Kern
- Atome sind elektrisch ungeladen
- Kern enthält 99,95-99,95 d. Atommasse
- Kerndurchmesser beträgt $10^{-15}m$
- Masse des Elektrons etwa 1/2000 der Nukleonenmasse
- Durchmesser der Elektronenhülle - Vergleich:
Atomdurchmesser $\approx 100m \rightarrow$ Kern $\approx 1mm$ (Stecknadelkopf)
- Protonenzahl = Ordnungszahl = Elektronenzahl
- Nukleonenzahl = Protonenzahl + Neutronenzahl = Massenzahl
- Element: Ein chemisches Element besteht aus Atomen gleicher Ordnungszahl
- Nuklid: Ein Nuklid besteht aus Atomen gleicher Massenzahl
- Isotop: Verschiedene Nuklide desselben Elements bezeichnet man als Isotope; verschiedene Isotope haben identische chem. Eigenschaften, aber physikalische Eigenschaften

	Symbol	Masse [kg]	Ladung [As]	Masse [u]	Ladung [e ₀]
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0	1,0087	0
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	1,0072	+1
Elektron	e	$9,110 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	0,00055	-1

Tabelle 1.1: Kernbausteine

- Atomare Einheiten:

$$1u = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg (atomare Masseneinheit)} \quad (1.7)$$

$$1e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As (Elementarladung)} \quad (1.8)$$

Die Elementarladung ist nicht teilbar, d.h. gequantelt. Gequantelte Größen bestehen aus einer kleinsten Menge (Quantum), einer ganzen Zahl (Quantenzahl) und einer Verknüpfungsvorschrift.

- Rutherford'scher Streuversuch Ernest Rutherford (1911)

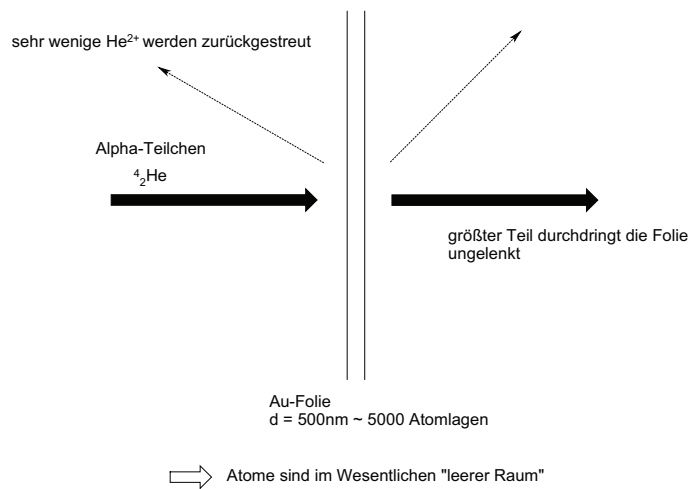


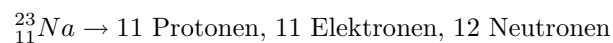
Abbildung 1.1: Rutherford'scher Streuversuch

1.6 Wichtige Begriffe

- Isotop: verschiedene Nuklide desselben Elements bezeichnet man als Isotope
- Reinelement: natürlich vorkommendes Element, das nur ein Nuklid enthält, z.B.: Na, Co, Sc, Nb, Mn, Au, Al, As
- Mischelement: natürlich vorkommendes Element, das aus mehreren Nuklide besteht, z.B.: Mo(7), Cd(8), Xe(9)
- Elementsymbol: Internationale Kennzeichnung chemischer Elemente:

$$\begin{matrix} \text{Massenzahl} \\ \text{Ordnungszahl} \end{matrix} E \quad (1.9)$$

Beispiel: Natrium



Nuklide mit eigenem Elementsymbole

- 2_1H → schwerer Wasserstoff(Deuterium)
- 3_1H → überschwerer Wasserstoff(Tritium)
- Ion: Ionos (gr.) = geladen, Element mit positiver/negativer Ladung z.B. ${}^{16}_2O^{2-}$
- Molekül: Moleküle sind aus einer definierten, begrenzten Anzahl von Atomen aufgebaut, z.B.: H_2SO_4, H_2O, CO_2
- Atommassen: atomare Masseneinheit u

$$1u = \frac{1}{12} * m({}^{12}C) = 1,66053 * 10^{-27}kg \quad (1.10)$$

- Mischelemente haben eine mittlere Atommasse, die sich aus der Nuklidverteilung ergibt:
Beispiel: Kohlenstoff

$$\begin{aligned} 98,99\% {}^{12}C &= 12,000u \\ 1,11\% {}^{13}C &= 12,991u \\ \Rightarrow \text{natürlich vorkommenden Kohlenstoff } {}^{12/13}C &= 12,011u \end{aligned}$$

- Stoffmengen: Die Stoffmenge gibt die Zahl der Teilchen an:
 - wird im Vielfachen der Einheit „Mol“ angegeben
 - in Mol ist diejenige Stoffmenge, in der die gleiche Anzahl Teilchen enthalten ist, wie Atome in 12g des C-Nuklids ${}^{12}C$ enthalten sind:
Vergleich: 1 Teilchen sei ein Würfel mit der Kantenlänge 1 cm → N_A Teilchen würden Deutschland bis in eine Höhe von 1000m bedecken

1.7 Aufbau des Atomkerns

- enthält Protonen/Neutronen
- Elektrostatische Abstoßung:

$$\begin{aligned} F &= f * \frac{q_1 * q_2}{d^2} & (1.11) \\ q_1; q_2 &: \text{ Ladungen der Nukleonen} \\ d &: \text{ Abstand zweier Nukleonen} \\ f &= \frac{1}{4 * \pi * \epsilon_0} \end{aligned}$$

- Elektrostatische Abstoßung zweier Protonen = 922,9 N
- Stabilität des Kerns ist durch Neutronen bedingt
- Aufbau eines Atomkerns aus Elementarteilchen setzt Energie frei
- Massendefekt: Summe der Einzelmassen d. Elementarteilchen eines Atoms ist größer als die Atommasse

	rel. Stärke	Reichweite	Bedeutung
Starke WW	1	10^{-15}m	Zusammenhalt des Atomkerns
Elektromagnetische WW	10^{-2}	groß	Anziehung/Abstoßung von Ladungen
Schwache WW	10^{-13}	10^{-16}m	β -Zerfall
Gravitation	10^{-41}	sehr groß	Massenanziehung

Tabelle 1.2: Fundamentale Wechselwirkungen

- Massendefekt für $^{12}_6\text{C}$ mit $m = 12u$:

$$\begin{aligned} \Delta m(\text{pro Atom}) &= 6 * 1,0073u + 6 * 1,0087u + 6 * 0,00055u - 12u = 0,0993u \\ \text{mit } E &= m_e * c^2 \rightarrow \Delta m(\text{pro Mol}) = 0,0993g * \text{mol}^{-1} \\ E_{\Delta m} &= 8,92 * 10^{12}J * \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Als Vergleich:

$$1kg(\text{TNT}) = 3,98 * 10^6 J$$

→ je größer der Massendefekt pro Nukleon, desto stabiler das Atom!

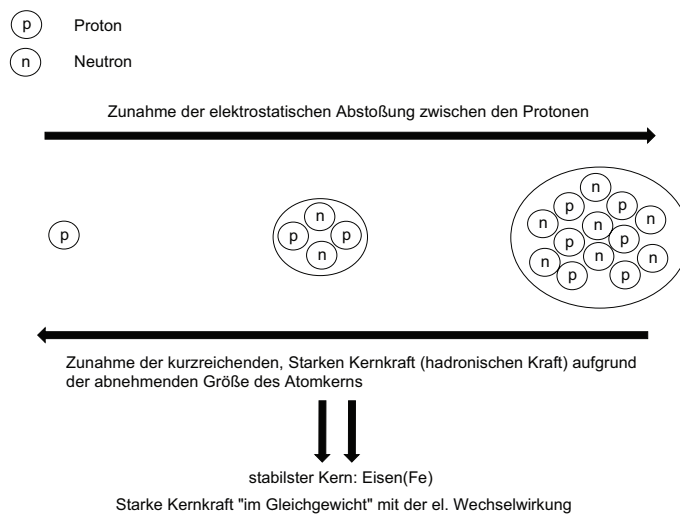


Abbildung 1.2: Stabilität des Atomkerns

1.8 Atommodelle

1.8.1 Der Modellbegriff

- Direkte Beobachtung nicht möglich: indirekte Aussagen basierend auf experimentellen Beobachtung
- Modell beschreibt nicht die absolute Wahrheit
- Modelle sind richtig bei zufrieden stellender Übereinstimmung von theoretischer Voraussage und experimentellem Ergebnis

- Modelle sind sich logisch, kein Verstoß gegen Naturgesetze

1.8.2 Atommodell nach Rutherford (Planetenmodell)

- Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern lokalisiert
- Stabilität der Kreisbahn: Zentrifugalkraft $F_z = F_{ele}$ elektrische Anziehung
- Voraussetzung: e^- muss in Bewegung sein

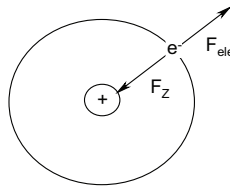


Abbildung 1.3: Elektron auf einer Kreisbahn

$$F_z = F_{ele} \quad (1.12)$$

$$\frac{m_e * v^2}{r} = -f * \frac{e_0 * (-e_0)}{r^2} \quad (1.13)$$

- Bewegtes Elektron besitzt $E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = f * \frac{e_0^2}{2r}$
- Elektrostatische Wechselwirkung $\rightarrow E_{pot}$:
 1. Elektron unendlich weit entfernt $\rightarrow E_{pot} = 0$
 2. Elektron nähert sich dem Kern an $\rightarrow E_{pot} > 0$

$$E_{pot} = \int_r^{\infty} F_{ele} dr = -f * \frac{e_0^2}{r} \quad (1.14)$$

$$E_{pot} = E_{pot} + E_{kin} = -f * \frac{e_0^2}{2r} \quad (1.15)$$

Nachteile des Planetenmodells

- Kreisendes Elektron ist eine bewegte Ladung im E-Feld
- Klass. Physik: verlangt Energieabstrahlung
- Energieabstrahlung nicht nachweisbar
- Energieverlust würde e^- von Kreisbahn ablenken
 $\Rightarrow e^-$ kann keine beliebige Kreisbahn einnehmen

1.8.3 Absorption- und Emissionsspektren eines Atoms

Gas, das einzelne Atome enthält (Edelgase, Metaldämpfe, sehr heißer Wasserstoff), senden bei Energiezufuhr (z.B. elektrischer Entladung) Licht definierter Wellenlänge aus:

- Emissionsspektrum zeigt charakteristische Gruppen (Serien von Emissionslinien z.B.)
- Emission durch Energieabgabe der Atome bedingt
- Bestrahlung von Gasen mit einzelnen Atomen mit Weißlicht führt zur Absorption definierter Wellenlängen
→ Absorption durch Energieaufnahme der Atome bedingt
- Elektronen können nur definierte Energien aufnehmen
→ definierte Energiezustände
→ die Energie gebundener Elektronen ist gequantelt (Planck, 1900)

$$E = \frac{1}{n^2} \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \quad (1.16)$$

- Lichtabsorption: Elektronenübergang zu höherem n
- Lichtemission: Elektronenübergang zu niedrigerem n

Beziehung: Energie-Wellenlänge-Frequenz (Planck-Einstein-Beziehung)

$$E = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda} = h * c * \bar{\nu} \quad (1.17)$$

$$h = 6,6262 * 10^{-34} \text{ Js (Planckes Wirkungsquantum)}$$

$$c = 2,9978 * 10^8 \text{ m * s}^{-1} \text{ (Lichtgeschwindigkeit)}$$

$$\nu : \text{ Frequenz [s}^{-1}\text{]}$$

$$\bar{\nu} : \text{ Wellenzahl [m}^{-1}\text{]}$$

1.8.4 Beziehung zwischen Spektrallinien und Energieniveaus des Wasserstoffs

$$\bar{\nu} = R_H * \left| \left(\frac{1}{n_v^2} - \frac{1}{n_n^2} \right) \right| \quad (1.18)$$

$$\bar{\nu} : \text{ Wellenzahl}$$

$$R_H : \text{ Rydbergkonstante des Wasserstoffs}$$

$$n_v : \text{ Energieniveau v.d. Übergang}$$

$$n_n : \text{ Energieniveau n.d. Übergang}$$

Serienanregung

$$n_n = 1 \Rightarrow \text{Lymanserie}$$

$$n_n = 2 \Rightarrow \text{Balmerserie}$$

$$n_n = 3 \Rightarrow \text{Paschenserie}$$

Absorption/Emission

$$\Delta E = h * c * R_H * \left(\frac{1}{n_v^2} - \frac{1}{n_n^2} \right) \quad (1.19)$$

$$\Delta E < 0 \Rightarrow \text{Absorption}$$

$$\Delta E > 0 \Rightarrow \text{Emission}$$

Ionisierungsenergie

$$\Delta E = h * c * R_H * \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \quad (1.20)$$

$$\text{z.B. } E_{\text{Ion.}} = 1313 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1} \text{ (Wasserstoff)}$$

1.8.5 Bohr'sches Atommodell (Schalenmodell)

1. Postulat: Elektronen können i.d. Elektronenhülle nur bestimmte, erlaubte, stationäre, Zustände einnehmen: \rightarrow Bahndrehimpuls L ist ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2*\pi} = \hbar$ (Quantelung):

$$L = m_e * v * r = n * \frac{h}{2\pi} \quad (1.21)$$

2. Postulat: Strahlung wird nur beim Übergang zwischen stationären Zuständen emittiert oder absorbiert:

$$h * \nu = E_1 - E_2 \quad (1.22)$$

Nomenklatur:

$$\left. \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ K & L & M & N \end{array} \right\} \text{max. Bestzung} = 2n^2$$

- Spektrallinien von Atomen mit mehr als einem Elektron nicht erklärbar
- Postulate nicht aus elementaren Prinzipien ableitbar
- Modell im Widerspruch zur Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$
- Schalenmodell beruht auf Teilchenbild

1.9 Wellenmechanistisches Atommodell (Orbitalmodell)**1.9.1 Louis de Broglie**

Bewegte Teilchen der Masse m besitzen eine charakteristische Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad (1.23)$$

1.9.2 Erwin Schrödinger (1927: Wellenmechanik)

- Beschreibung: von Elektronen d. Wellenfunktion

$$E\Psi = H\Psi \quad (1.24)$$

E : Energie des Elektrons

H : Hamiltonoperator

Ψ : Wellenfunktion d. Elektrons

(1.25)

- Berücksichtigt die Unschärferelation
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen wird durch Ladungswolken unterschiedlicher Dichte um den Kern angegeben

Eine Wellenfunktion, die mit einem erlaubten Energieinhalt eines Elektrons im Atom verknüpft ist, bezeichnet man als Atomorbital (AO).

1.9.3 Eigenfunktion des Wasserstoffs

$$\Psi(r, \vartheta, l) = N * e^{\sqrt{2} * n * r} * P_{n,l}(r) * P_{m,l}(\cos \vartheta) * e^{i * m * l} \quad (1.26)$$

1.9.4 Quantenzahlen

Wellenmechanistisches Atommodell erfordert 4 Quantenzahlen für ein AO:

1. Hauptquantenzahl n

- Schale im Bohr'schen Atommodell
- Maß für den mittleren Abstand eines Elektrons vom Kern
- Werte: $n = \{1(K), 2(L), 3(M), \dots\}$ $n \in \mathbb{Z}^+$

2. Nebenquantenzahl l

- Gibt die Symmetrie des AO's an
- Maß für die Zahl an Knotenflächen / "Nulldurchgänge"
- Werte: $l = \{0(s), 1(p), 2(d), \dots, n - 1\}$ (n mögliche Werte)

3. Magnetische Quantenzahl m (Orientierungsquantenzahl)

- Gibt die räumliche Orientierung eines Orbitals in einem äußeren Feld an
- Werte: $m = \{-l, \dots, 0, \dots, +l\}$ ($2l+1$ mögliche Werte)

4. Spinquantenzahl s

- Eigendrehimpuls eines Elektrons
- Werte: $m = \{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$

1.10 Das Periodensystem der Elemente (PSE)

1.10.1 Historie

- Dimitri Mendelejew
- Lothar Meyer
- Anordnung der Elemente nach steigenden Atommassen

- In bestimmten Abständen, Elemente mit ähnlichen Eigenschaften
- Anordnung nach Atommassen ist nicht streng gültig:
Co: 58,93u Ni: 58,69u
Te: 127,60u I: 126,90u
- Häufigste Elemente in der zugänglichen Erdkruste: O, Si, Al, Fe, Cu, Mg, Na, K, Ti, H
- Erde (gesamt): Eisen als häufigstes Element
- Universum: Wasserstoff als häufigstes Element (z.B. in Sonnen)

1.10.2 Elementnamen

- Nach Fundort / der Entdecker gibt dem Element einen Namen zu Ehren des Heimatlandes (z.B. Polonium von M.Curie)
- Forschernamen (z.B. Einsteinium)
- Eigenschaften (z.B. Caesium aus dem Lateinischen „Caesium“ = „Himmelblau“)
- Metalle: elektrische, thermische Leitfähigkeit; silberner Glanz (Ausnahme: Gold, Kupfer)

1.10.3 Elektronenkonfiguration der Elemente

- Verteilung der Elektronen auf die Energieniveaus
- Besetzungsregeln:
 1. Besetzung der niedrigsten möglichen Energieniveaus → elektronischer Grundzustand eines Atoms
 2. Zwei Elektronen dürfen in der Hülle des Atoms niemals in alle 4 Quantenzahlen übereinstimmen (Pauli-Prinzip)
 3. Entarte (energiegleiche) Energieniveaus sind zunächst einfach mit Elektronen gleichen Spins zu besetzen (Hundtsche Regel)

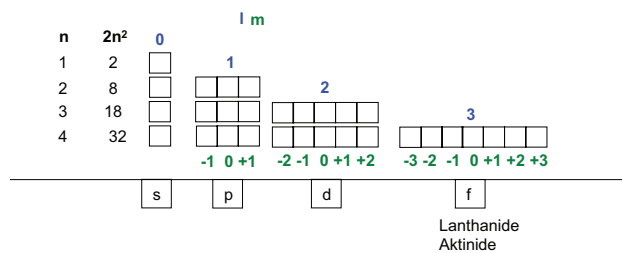
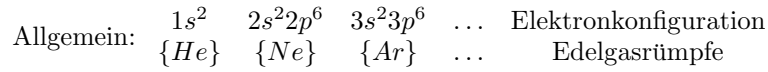


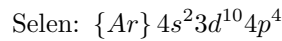
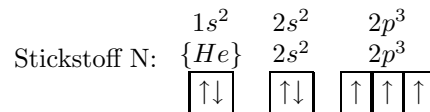
Abbildung 1.4: Allgemeine Elektronenkonfiguration

Schreibweisen der Elektronenkonfigurationen

- Hauptquantenzahl als arabische Ziffer
- Buchstabensymbol der Nebenquantenzahl
- Anzahl der Elektronen als Exponent:



Beispiel:



Schema der Besetzungsreihenfolge

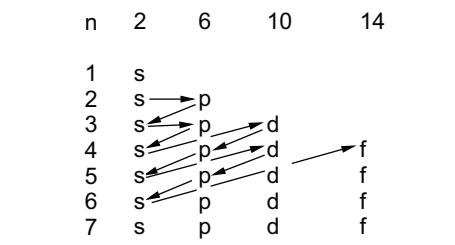


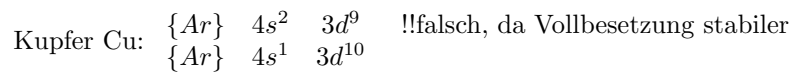
Abbildung 1.5: Besetzungsreihenfolge

Valenzelektronen: Elektronen auf dem höchsten/energiereichsten/äußersten Energieniveau → Valenzelektronen ursächlich für das chemische Verhalten

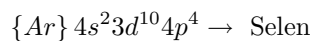
Stellung im PSE

- Gruppen des PSE → Spalten im PSE
- Periode des PSE → Zeilen im PSE

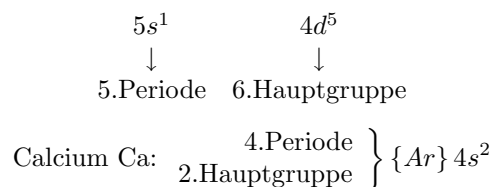
Ausnahme: Voll-/Halbbesetzung:



Element in der 4.Periode und in der 6.Hauptgruppe:



Valenzelektronenkonfiguration:



Kapitel 2

Die chemische Bindung

- Atome treten (i. d. Regel) mit anderen Atomen in Wechselwirkung
- Bildung von Atomverbänden mit chemischen Bindungskräften
- Begriff der Elementmodifikation: Atomverband mit Atomen gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlichen Verknüpfungen z.B. O_2 , O_3 , P_{schwarz} , P_{rot} , P_{weiss} , P_{violett}
- Molekül: Atomverband mit einer begrenzten (fest definierten) Anzahl an Atomen

Formelschreibweise:

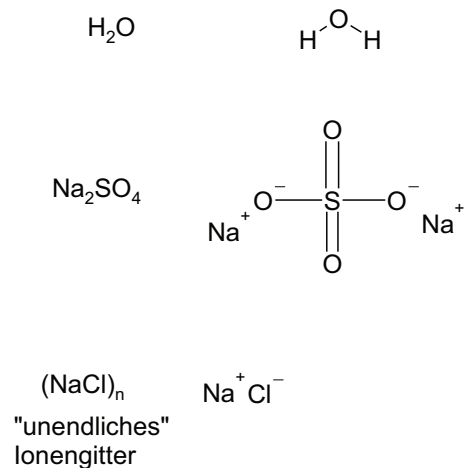


Abbildung 2.1: Formelschreibweisen

2.1 Natur der chemischen Bindung

- chemische Bindungskräfte zwischen Atomen sind elektrostatischer Natur
- elektrostatische WW/Bindungsbildung setzt Energie frei

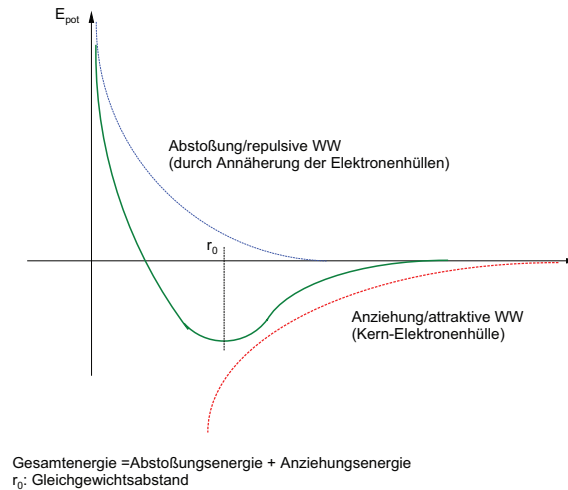


Abbildung 2.2: Anziehungs-, Abstoßungs-, Gleichgewichtsenergie einer chemischen Bindung

2.2 Unterscheidung der chemischen Bindungskräfte

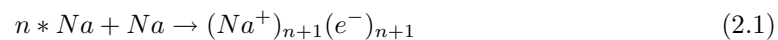
- starke Bindungskräfte: veränderte Besetzung der Elektronenhüllen
- schwache Bindungskräfte keine veränderte Besetzung der Elektronenhüllen

2.2.1 Starke Bindungskräfte

- Theorie von Lewis
- Edelgasregel: Atome streben danach durch chemische Bindungen die Vollbesetzung der Elektronenschalen zu erreichen
- Bildung der Edelgaskonfiguration erfordert Energie
- Elektrostatische WW setzt Energie frei

2.2.2 Grenzfälle von Bindungstypen

1. Atom B zieht Elektronen weniger stark an und verbindet sich mit sich selbst → metallische Bindung:



2. Atom A zieht Elektronen stark an und verbindet sich mit sich selbst:



3. Atom A zieht Elektronen weniger stark an als B → ionische Bindung:



4. Übergänge zwischen den Grenzfällen z.B:



2.3 Die Ionisierungsenergie (IE)

Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die zur Entfernung eines Elektrons von einem Atom in der Gasphase aufgebracht werden muss:

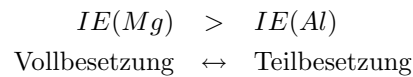


- Funktion vom Radius r und effektiven Kernladung z_{eff}

$$IE = f(r, z_{\text{eff}}) \propto \frac{z_{\text{eff}}}{r} \quad (2.6)$$

- Elektronen schirmen die Kernladung teilweise ab \rightarrow Verwendung von z_{eff} anstatt von z
- im PSE:
 - IE nimmt von links nach rechts zu (zunehmende Kernladung)
 - IE nimmt von oben nach unten ab (steigender Radius)

Beispiel:



Lithium

$$1.IE = 5,4eV$$

$$2.IE = 75,6eV$$

Phosphor

$$1.IE = 10,5eV$$

$$5.IE = 65,0eV$$

$$6.IE = 220,4eV$$

↓

(kommt unkoordiniert nicht vor/nur in Bindungen möglich)

Die Ionisierungsenergien spiegeln die Stabilität von Elektronenhüllen wieder (Sprünge im Verlauf der IE bei Voll-/Halbbesetzung).

2.4 Die Elektronenaffinität (EA)

Die Elektronenaffinität ist die Energie, die bei der Anlagerung eines Elektrons an ein Atom in Gasphase freigesetzt wird:



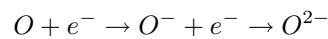
- EA nimmt von links nach rechts zu (zunehmende Kernladung)
- EA nimmt von oben nach unten (leicht) ab (steigender Radius)

	Li	B	C	N	O	F
EA(eV)	0,59	0,16	1,25	-0,32	1,47	3,40

Tabelle 2.1: Einige ausgewählte Elektronenaffinitäten

→ generelle Ungenauigkeit geht der Werte, da schwierige experimentelle Bestimmung (störende Wärmestrahlung, der benötigten Wärme um die Gasphase zu erreichen)

Höhere Elektronenaffinitäten:



$$1.EA = -141kJ * mol^{-1}$$

$$2.EA = +744kJ * mol^{-1} (!!Achtung: Gasphase)$$

↓

(kommt unkoordiniert nicht vor/nur in Bindungen möglich)

2.5 Die Elektronegativität (EN)

Die Elektronegativität quantifiziert das Bestreben eines Atoms Bindungselektronenpaare zu sich heranzuziehen.

- Abschätzung des Bindungscharakters

- EN nicht direkt messbar

2.5.1 EN nach Pauling

- Ermittlung aus Bindungsenergien (aus thermodynamischen Daten)
- Erstellen einer rel./dimensionslosen Skala
- Startpunkt für $\chi_p(H) = 2,0$; heute: Startpunkt $\chi_p(F) = 4,0$
- EN nimmt von links nach rechts zu (zunehmende Kernladung)
- EN nimmt von oben nach unten ab (steigender Radius)

2.5.2 EN nach Mulliken und Jaffé

- Ermittlung aus IE und EA

$$\chi_m = \frac{1}{2} [IE(v) + EA(v)] \quad (2.8)$$

(v : Valenzzustand)

- Umrechnung von χ_m in χ_p :

$$\chi_m \rightarrow \chi_p \quad (2.9)$$

$$\chi_m = 0,336 \left[\frac{1}{2} [IE(v) + EA(v) - 0,615] \right] \quad (2.10)$$

2.5.3 EN nach Allred und Rochow

Zurückführung auf Kernladung und Atomradien:

$$\chi_{AR} = \frac{3590 * z_{\text{eff}}}{r^2 + 0,744} \quad (2.11)$$

2.5.4 Vergleich von EN-Werten

Element	χ_p	χ_m	χ_{AR}
F	3,98	4,30	4,10
O	3,44	3,68	3,50
I	2,66	2,95	2,21
Mg	1,31	1,37	1,23
Au	2,54	-	1,41

Tabelle 2.2: Vergleich von EN-Werten verschiedener Skalen

Nach Pauling ist Gold(Au) ähnlich dem Halogen Iod (bzgl. seiner Elektronegativität). Nach der AR-Skala dagegen ähnelt es eher Magnesium, also einem Metall. Da man Verbindungen wie Cs^+Au^- findet, die einer Halogenverbindung Cs^+I^- ähnelt, die im Gegensatz zu Metallen orange-transparent erscheint, verhält sich Gold also unter bestimmten Bedingungen wie Iod. Damit ergibt sich die, aus thermodynamischen Daten hergeleitete (und damit die Bindungspartner berücksichtigende) Pauling-Skala als zutreffend (Die AR- und die M-Skala berücksichtigen nur die Kernladungszahl und den Atomradius bzw. die IE und EA des jeweiligen Elements).

2.6 Metalle

Metalle haben eine sehr geringe Elektronegativität (0-2,0).

2.6.1 Metallische Eigenschaften

- leichte Abgabe von Valenzelektronen; d.h. kleinen Ionisierungsenergien
- Packung von Metallkationen im Festkörper/Kristall
- Kationenrümpfe sind umgeben von frei beweglichen Elektronen (Elektronengas)
- Zwischen Kationen und Elektronengas wirken Coulomb-Kräfte/elektrostatische Wechselwirkung als Ursache der Bindung
- Elektronengas bedingt:
 - hohe elektrische Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab (Bewegung der Kationenrümpfe schränkt die freie Beweglichkeit des Elektronengases ein - im Gegensatz zu Halbleitern)
 - hohe Wärmeleitfähigkeit
 - metallischer Glanz (hohes Reflexionsvermögen)
 - geringe Transparenz
- ungerichtete Bindung bedingt:

- Verschiebbarkeit der Atomrümpfe ohne Bindungsschwäche
- gute Verformbarkeit (hohe Duktilität)
- geringe Härte
- metallischer Charakter nimmt im Periodensystem:
 1. von Links nach Rechts ab (innerhalb einer Periode)
 2. von Oben nach unten zu (innerhalb einer Gruppe)

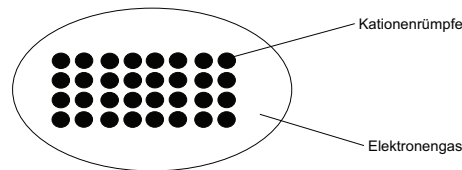


Abbildung 2.3: Elektronengas umgibt Kationenrümpfe

2.6.2 Kristallstruktur der Metalle

Konzept der dichtesten Kugelpackung

Definition: In einem Kristall sind Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) drei dimensional unendlich-periodisch angeordnet.

Voraussetzungen für das Konzept der dichtesten Kugelpackung

- Kugeln gleicher Größe
- Kugel nicht deformierbar (hart)
- benachbarte Kugeln berühren sich

(Gleiche Anordnung, aber ohne gegenseitige Berührung → dichte Kugelpackung)

Koordinationszahl: Anzahl der nächsten benachbarten Teilchen

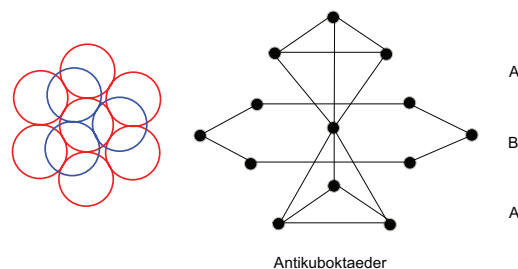


Abbildung 2.4: Hexagonal dichteste Kugelpackung

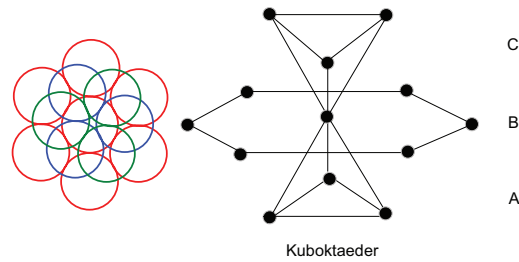


Abbildung 2.5: Kubisch-flächenzentriert dichteste Kugelpackung

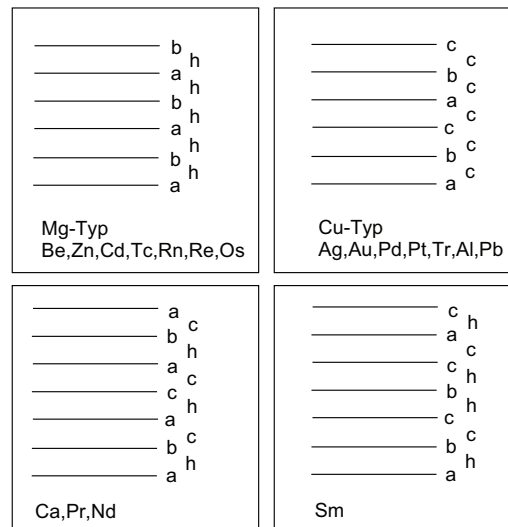


Abbildung 2.6: Stapelfolgen in dichtesten Kugelpackungen

2.6.3 Kristallstruktur, Kristallgitter, Elementarzelle

Kristallstruktur: Anordnung von Teilchen in einem Kristall

Kristallgitter: Dreidimensionale, periodische Anordnung (mathematisch) gleichwertiger Punkte mit gleicher Umgebung/Orientierung/Symmetrie

⇒ Das Verbinden der Mittelpunkte der Teilchen der Kristallstruktur ergibt das Kristallgitter. Drei wichtige Kristallstrukturen der Metalle

Elementarzelle: Kleinstes Volumenelement zur Beschreibung des periodisch aufgebauten unendlichen Festkörpers

Kristallstruktur/-gitter: Aufeinander von Elementarzellen in allen drei Raumdimensionen. Die Teilchen nehmen dabei bestimmte Plätze ein

Die Symmetrie der Elementarzelle wird dabei durch die Längen der Achsen a, b, c und deren Winkel α, β, γ beschrieben:

2.6.4 Raumerfüllung in Kugelpackungen

$$\text{Raumerfüllung} = \frac{\sum \text{Kugelvolumina}}{\text{Volumen der Elementarzelle}} \quad (2.12)$$

Beispiel:

Kristallsysteme	Achsen	Winkel
triklin	a, b, c	α, β, γ
monoklin	a, b, c	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$
orthorombisch	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch (regulär)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabelle 2.3: Kristallsysteme: Mögliche Symmetrien einer Elementarzelle

Kristalltyp	Bezeichnung	Abk.	Schichten	KOZ
A1/Cu-Typ	kubisch-flächenzentriert (dichteste Packung)	c.c.p.	ABCABC...	12
A3/Mg-Typ	hexagonal (dichteste Packung)	h.c.p.	ABAB...	12
A2/W-Typ	kubisch-innenzentriert (dichte Packung)	b.c.c.	-	8

Tabelle 2.4: Drei wichtige Kristallstrukturen der Metalle

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Zelle}} &= a * b * c = 1 * 1 * 1 = 1 \\
 V_{\text{Kugel}} &= \frac{4}{3}\pi r^3, r = \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right) \\
 &= \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 \\
 \sum \text{Kugelvolumen} &= \left(\frac{6}{2} + \frac{8}{8}\right) \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3
 \end{aligned}$$

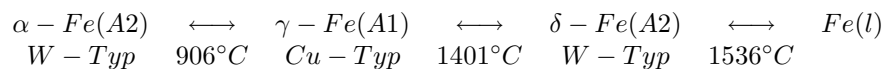
kubisch-(flächenzentriert) dichteste KP } 74 Prozent Raumerfüllung
 hexagonal dichteste KP

kubisch-(innenzentrierte) dichte KP = 68%Raumerfüllung
 Diamant = 32%Raumerfüllung

2.6.5 Polymorphie

Auftreten verschiedener Kristallstrukturen einer Substanz:

Beispiel: Eisen (Fe)



2.6.6 Metallstruktur und Eigenschaften

- Duktilität (leichte Verformbarkeit): gut bei glatten Kristalloberflächen im Metall \Rightarrow A1-Typ günstiger als A2-Typ
- Einbau von Nichtmetallatomen (C,N,O) in Lücken zwischen den Metallatomen vermindert Duktilität, erhöht Härte
 Beispiel: Gusseisen (2-4% Kohlenstoff) \Rightarrow spröde wie Porzellan
- Abhilfe: Frischen, Entfernen des Kohlenstoffs bei der Stahlherstellung (Durchblasen mit Sauerstoff \Rightarrow CO und CO₂-Austritt (Stahl = kohlenstoffarmes Eisen)

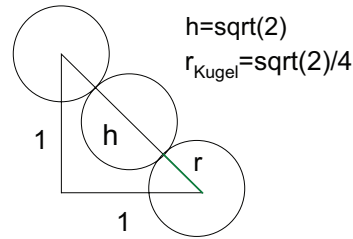


Abbildung 2.7: Kugelradius in der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle

- Hartstoffe: gezielte C-Einlagerung in Ti, Mo, Ta, Si, W
Beispiel: Bohrer mit „WiDia“-Beschichtung (**Wie**Diamant)

2.7 Die Ionenbindung

Elektronegativität: $\Delta\chi > 2,0$

$\Delta\chi_p(\text{Kation}) < 2,0$; $\Delta\chi_p(\text{Anion}) > 2,0$

Beispiel:

$$\chi_p(\text{Na}^+) = 0,93$$

$$\chi_p(\text{Cl}^-) = 3,2$$

- Ionen sind geladene Teilchen \rightarrow „ionos“ (gr.) = der Wanderer
- elektrost. Bindung

$$F = f \frac{q_1 * q_2}{d^2} \quad \text{Coulomb-Gesetz} \quad (2.13)$$

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.14)$$

- Ionische Wechselwirkung ist ungerichtet
- Ausbildung von Ionengittern
 - dreidimensionale, periodische Anordnung von Kationen/Anionen
 - Elementarzelle als kleinstes Volumenelement zur Beschreibung eines unendlich ausgedehnten Festkörpers

Struktur: Art des Kristalls und die Ionensorten sind eindeutig, z.B. NaCl-Struktur in kubisch-dichtesten Kugelpackung mit Na^+ und Cl^- -Ionen

Gitter: Art des Kristall ist eindeutig; die Ionensorten nicht, z.B. NaCl-Struktur mit A^+ und B^- -Ionen

2.7.1 Kristallstrukturen der Ionenkristalle

Kubisch dichteste Kugelpackung

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\text{Packungsteilchen: } \left(\frac{8}{8} + \frac{6}{2}\right) = 4$$

$$\text{Oktaederlücken: } \left(1 + \frac{12}{4}\right) = 4$$

$$\text{Tetraederlücken: } \left(\frac{8}{1}\right) = 8$$

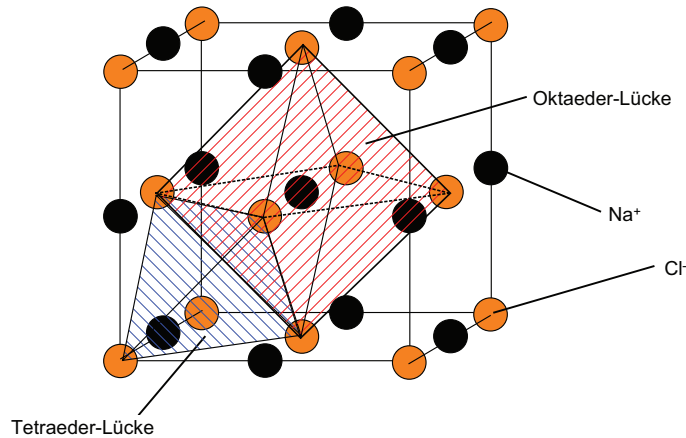


Abbildung 2.8: Ionenkristall: NaCl-Typ

	Packungsteilchen	Besetzung der O-Lücken	Besetzung der T-Lücken
NaCl	Cl^-	alle (Na^+)	
TiO_2 (Anatas)	O^{2-}	1/2	
$\gamma - Al_2O_3$	O^{2-}	2/3	
$CdCl_2$	Cl^-	1/2 (schichtweise)	
Li_2O	O^{2-}		alle
CaF_2	Ca^{2+}		alle
ZnS (Sphalerit)	S^{2-}		1/2
$MgAl_2O_4$	O^{2-}	1/3 Al^{3+}	1/8 Mg^{2+}

Tabelle 2.5: Kubisch dichteste Kristallstrukturen

Hexagonal dichteste Kugelpackung

	Packungsteilchen	Besetzung der O-Lücken	Besetzung der T-Lücken
NiAs	As	alle	
TiO_2 (Rutil)	O^{2-}	1/2	
$\alpha - Al_2O_3$ (Korund)	O^{2-}	2/3	
ZnS (Wurzit)	S^{2-}		1/2
kein Vertreter bekannt			alle

Tabelle 2.6: hexagonal dichteste Kristallstrukturen

Alle Tetraederlücken mit Kationen zu besetzen ist nicht möglich, da an den Berührflächen der Tetraederlücken elektrostatische Blockaden vorliegen.

CsCl-Typ

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Keine dichteste (kubisch-flächenzentriert oder hexagonal) Kugelpackung!

Keine dichte (kubisch-innenzentriert) Kugelpackung (ähnliche Struktur, aber keine einheitliche Ionensorte)!

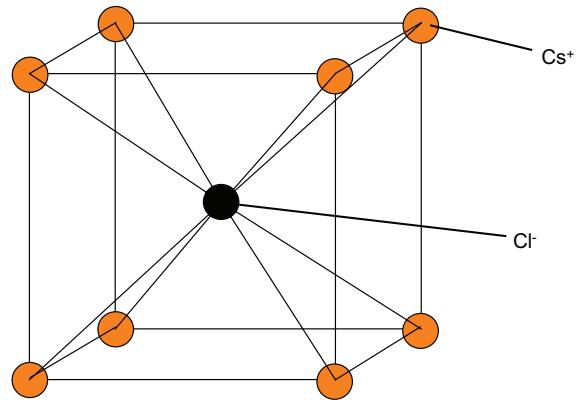


Abbildung 2.9: Ionenkristall: CsCl-Typ

Radienverhältnisse

Grenzfall Kationen/Anionen berühren sich Anionen (Packungsteilchen) berühren sich Packungsstabilitäet-Ionenradien

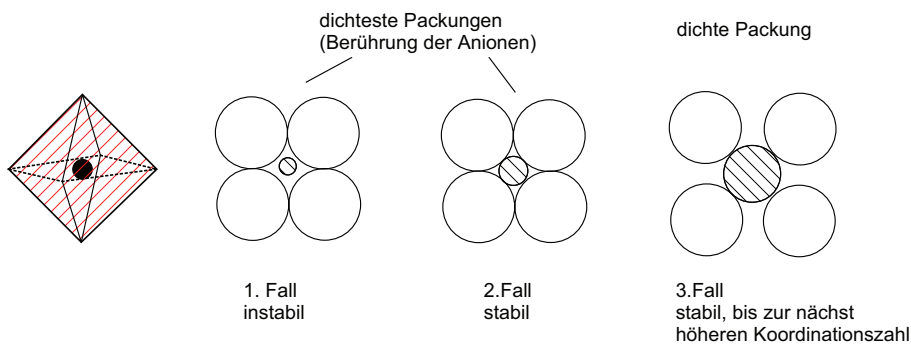


Abbildung 2.10: Stabilität einer Oktaederkoordination in Abhängigkeit vom Kationenradius

Koordinationszahl 6

$$\begin{aligned}
 r_{\text{Anion}} &= 0,5 \\
 2r_{\text{Anion}} + 2r_{\text{Kation}} &= \sqrt{2} \\
 \Rightarrow \frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}} &= 0,414
 \end{aligned}$$

→ beliebiges Kation/Anion:

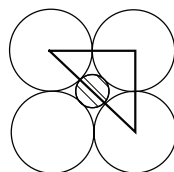


Abbildung 2.11: Bestimmung des Radienverhältnisses der Ionen einer Oktaederkoordination

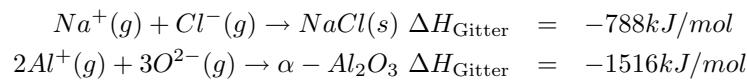
$$\begin{aligned}
 \frac{r_{\text{Kation}}}{r_{\text{Anion}}} &\geq 0,414 \Rightarrow \text{KZ 6, bis zur nächst höheren Koordination} & (2.15) \\
 &< 0,414 \Rightarrow \text{keinesfalls KZ 6}
 \end{aligned}$$

AB-Typ	KZ	AB_2	KZ	$r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$
CsCl	8/8	CaF_2	8 : 4	$\geq 0,732$
NaCl	6/6	TiO_2	6 : 3	$\geq 0,414$
ZnS	4/4	SiO_2	8 : 4	$\geq 0,225$

Tabelle 2.7: Koordinationszahl und Radienverhältnisse von AB/ AB_2 Verbindungen

2.7.2 Die Gitterenergie $\Delta H_{\text{Gitter}}/U$

Definition: Energie, die beim Zusammensetzen von gasförmigen Ionen zu Ionenkristallen frei wird.



aber: Gitterenergie ist schwer zugänglich! Daher wählt man einen Umweg!

Hessscher Satz: Die Energie bei einer chemischen Reaktion ist unabhängig davon, in wie vielen Schritten die Reaktion abläuft!

Born-Haber-Kreisprozess:

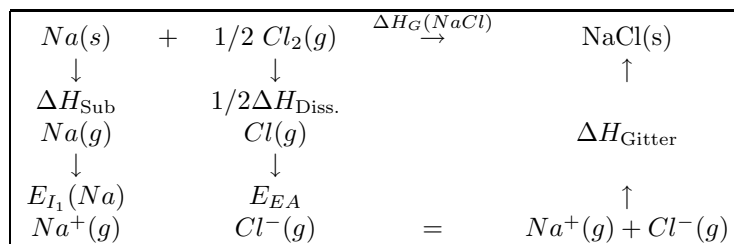
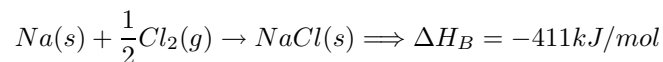


Tabelle 2.8: Born-Haber-Kreisprozess

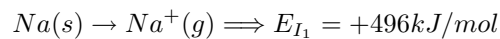
Bildungsenthalpie:



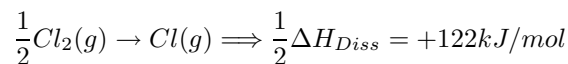
Sublimationsenthalpie:



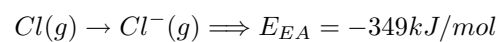
1. Ionisierungsenergie:



Dissoziationsenergie:



Elektronenaffinität:



$$H_B = \Delta H_{\text{Sub}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Diss}} + E_{I_1} + E_{EA} + \Delta H_{\text{Gitter}}$$

$$\Delta H_{\text{Gitter}} = -788 \text{ kJ/mol}$$

Abschätzung zur Gitterenergie

Annäherung zweier Ionen zum Ionenpaar in der Gasphase:

- attraktive Wechselwirkung (Coulomb-Anziehung): E_C
- repulsive Wechselwirkung (Bornsche Abstoßung): E_B

$$E_C \propto \frac{1}{r^2} \tag{2.16}$$

$$E_B \propto \frac{1}{r^6} \tag{2.17}$$

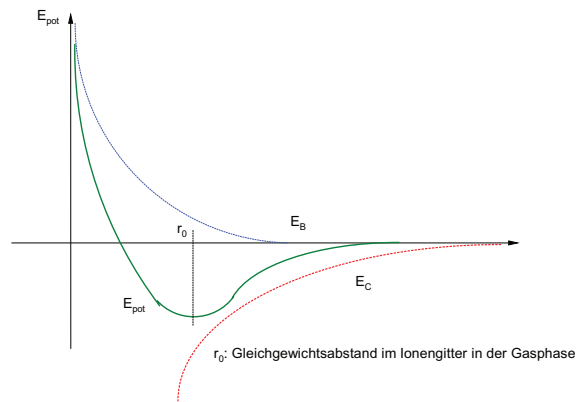


Abbildung 2.12: Potentielle Energie im Ionengitter

NaCl als Ionenkristall

- Madelung-Anteil der Gitterenergie/Madelung-Faktor

$$E(NaCl)_{\text{Festkörper}} \propto M * E(NaCl)_{\text{Ionenpaar}} \tag{2.18}$$

- Berücksichtigung aller nächsten und übernächsten Nachbarn

Zahl der n. Nachbarn	Abstand
6 Cl^-	d
12 Na^+	$\sqrt{2}d$
8 Cl^-	$\sqrt{3}d$
6 Na^+	$\sqrt{4}d = 2d$
24 Cl^-	$\sqrt{5}d$

Tabelle 2.9: Abstand und Anzahl zu den/der Nachbarionen

$$E_C = -\frac{Z_+ * Z_- * e^2}{d} \underbrace{\left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right]}_{\text{Madelung-Faktor (Taylorreihe)}} \tag{2.19}$$

$$E_C = -N_A * M * \frac{Z_+ * Z_- * e^2}{d} \tag{2.20}$$

z.B. $M(NaCl) = 1,748$

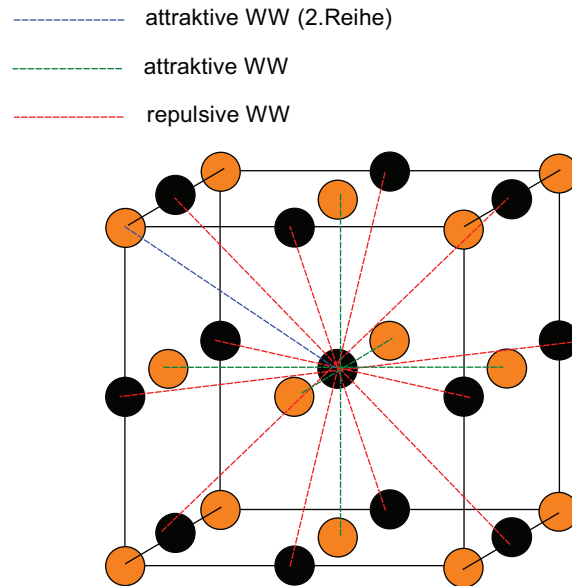


Abbildung 2.13: Attraktive und repulsive Wechselwirkungen in einem NaCl-Gitter

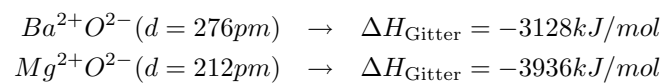
Der Madelung-Faktor ist abhängig von der Gittersymmetrie. Daher ist der NaCl-Ionenkristall 74,85% stabiler, als das Ionenpaar in der Gasphase.

Verlauf der Gitterenergie

1. Erhöhung der Ladung:



2. Verkleinerung des Abstands:



3. Gitterenergie als Maß für die Bindungsstärke: Anmerkung zur Ritzhärte:

	$H_{\text{Gitter}} [\text{kJ/mol}]$	Smp. [$^{\circ}\text{C}$]	Ritzhärte [Mohs]
NaCl:	-788	800	2,5
BaO:	-3128	1925	3,3
MgO:	-3936	2642	6,0

Tabelle 2.10: Gitterenergie und Bindungsstärke

- relative Skala zur Härtebestimmung/entwickelt von Mohs
- max. 10 → Diamant
- min. 1 → Glimmer, Graphit

Was ist eine Ionenradius?

- Quantenmechanik: → unendliche Ausdehnung von Atomorbitalen
- Radien sind Wirkungsradien
- einfacher Fall: Metalle

$$\begin{aligned}
 Nb - Nb &: 1,45\text{\AA} \\
 Pt - Pt &: 1,38\text{\AA} \\
 Nb - Pt &: 2,83\text{\AA} \text{ (berechnet)} \\
 &2,85\text{\AA} \text{ (gefunden)}
 \end{aligned}$$

Bestimmung von Ionenradien keinesfalls durch Bindungsabstände!

$$\begin{aligned}
 A^+X^- : d(A^+X^-) &= r(A^+) - r(X^-) \\
 B^+X^- : d(B^+X^-) &= r(B^+) - r(X^-) \\
 d(A^+X^-) - d(B^+X^-) &= r(A^+) - r(B^+)
 \end{aligned}$$

- ⇒ Bestimmung eines Startpunkts!
 → Anionenkontakt aus dichtester KP (z.B. LiCl)
 → Bestimmung aus der Molrefraktion

Verlauf von Ionenradien

- in einer Gruppe des PSE nimmt der Ionenradius i.d.R. zu:

	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
[Å]	0,35	0,72	1,00	1,13	1,36
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
	1,33	1,81	1,95	2,16	

Tabelle 2.11: Einige Ionenradien

- bei Ionen mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration nimmt der Radius mit zunehmender Ladung ab (Kationen)

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	O^{2-}	F^-
[Å]	1,02	0,72	0,53	1,40	1,33

Tabelle 2.12: Einige Ionenradien (2)

- mit zunehmender Koordinationszahl nimmt der Ionenradius zu: v

Dieser Effekt ist bei den Kationen größer, da sie in der dichtesten Kugelpackung mehr Platz haben ihren Wirkungsradius zu vergrößern, als die Anionen die sich bereits berühren!

2.7.3 Eigenschaften von Ionenkristallen

- elektrische Isolatoren
- geringe Wärmeleitfähigkeit

- farblose, transparente Verbindungen
- hohe Härte
- hohe Sprödigkeit, geringe Biegefestigkeit (katastrophaler Sprödbbruch)

2.8 Die kovalente Bindung

Elektronegativität: $\Delta\chi \approx 0, \chi > 2,0$

2.8.1 Lewis-Theorie (1916)

- Edelgasregel: Ziel eines Atoms ist es durch Abgabe/Aufnahme von Elektronen bzw. der Elektronenpaarbindung eine Edelgaskonfiguration
- (8-N)-Regel: Zahl der kovalenten Bindungen entspricht der Zahl der Elektronen, die zum Erreichen der Edelgaskonfiguration
- Oktettregel: H hat in seinen Verbindungen eine Valenzelektronenzahl von 2 *He*; andere Elemente haben in ihren Verbindungen eine VE von 8 *Ne* (gilt streng nur für 1./2. Periode)
- Lewis-Formel (Valenzstrichformel)
 - Zählen von Valenzelektronen: Teilen der Bindungselektronen
 - Zählen der Gesamtelektronen: Berücksichtigung aller Bindungsregeln:

Edelgasregel } müssen entsprechend ihren Bedingungen erfüllt sein
 Oktettregel }

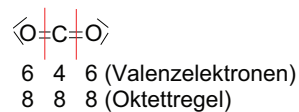


Abbildung 2.14: Erfüllte Oktettregel

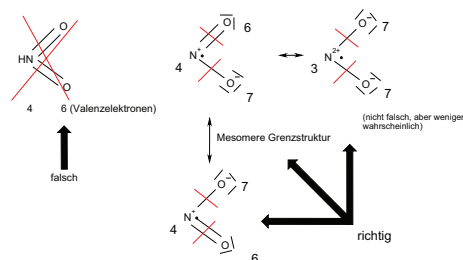


Abbildung 2.15: Einführung von Formalladungen

Überschreiten des Oktetts

Ab der 3. Periode ist eine Überschreitung des Oktetts möglich (d-Orbitale)

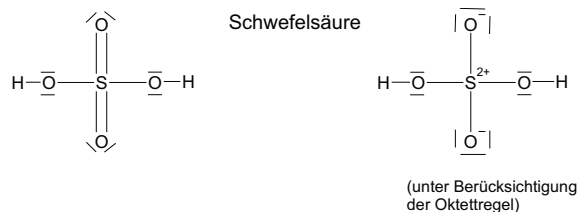


Abbildung 2.16: Schwefelsäure als Bsp. für die Überschreitung des Oktetts

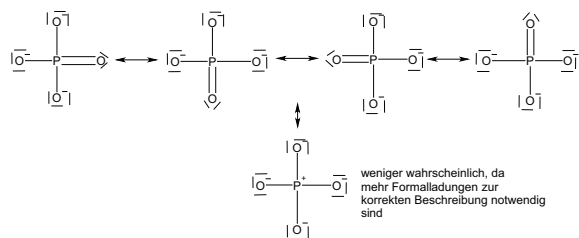


Abbildung 2.17: PO_4^{3-} – Anion

Grenzformeln

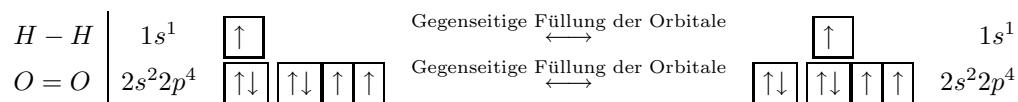
Definition: Beschreibung einer Bindungssituation durch einen Grenzfall

1. Räumliche Anordnung der Atomkerne muss für alle Grenzformeln gleich sein. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung von Elektronen (OCN^- und CNO^- sind unterschiedliche Anionen!)
2. Aneinander gebundene Atome sollen keine Formalladungen mit gleichem Vorzeichen tragen
3. Wichtige Grenzformeln haben die kleinste Anzahl an Formalladungen
4. Die Verteilung von positiven und negativen Teilladungen

2.8.2 VB-Theorie/Valenzbandtheorie [\leftrightarrow Lewis-Theorie]

Bindung: Gemeinsames Elektronenpaar zwischen Atomen

Beispiel



(Farbe(\rightarrow entsteht durch freies Elektron) und Magnetismus ist mit der VB-Theorie nicht erklärbar!)

2.8.3 VSEPR(Valance-Shell-Electron-Pair-Repulsion)-Modell

auch: Modell von Gillespie und Nyholm

- Darstellung von Molekülen im Raum
- Elektronenpaare stoßen sich ab und entfernen sich sich möglichst weit von einander
- alle Elektronenpaare werden berücksichtigt

- nicht bindene Elektronenpaare haben einen erhöhten Raumbedarf

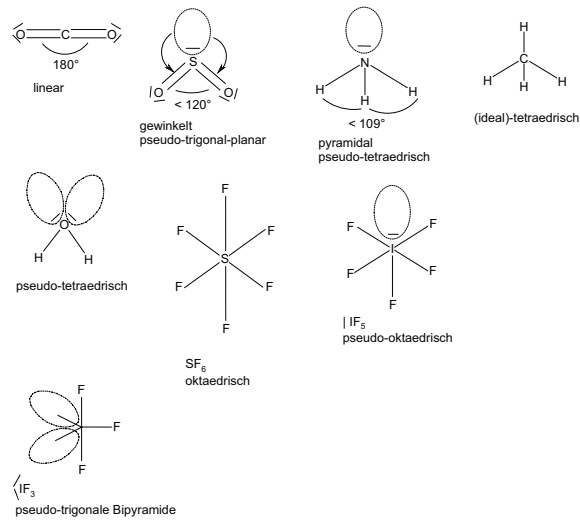


Abbildung 2.18: VSEPR-Strukturen

2.8.4 Die Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie)

- Molekülorbitale sind das Resultat der Überlappung von AO's
- Wellenmechanisches/Orbitalmodell: Wellenfunktionen für Elektronen im Feld zweier (oder mehrerer) Atomkerne
- Überlappung der AO's kann bindend oder antibindend sein
- Bezeichnung von MO's: σ, π, δ

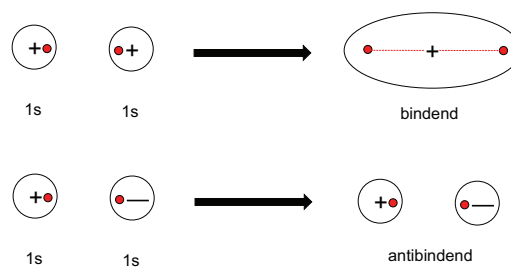


Abbildung 2.19: Molekülorbital - bindend und antibindend

- σ : Bindung mit Überlappung d. AO's in der Kernverbindungsachse
- π : Bindung mit Überlappung d. AO's parallel zur Kernverbindungsachse
- Zahl der MO's entspricht der Zahl der kombinierten AO's \leftrightarrow energetische Anhebung/Absenkung der MO's entspricht dem Grad der Überlappung

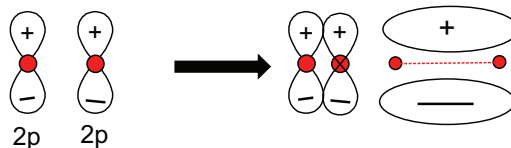


Abbildung 2.20: Molekül-P-orbital - bindend und antibindend

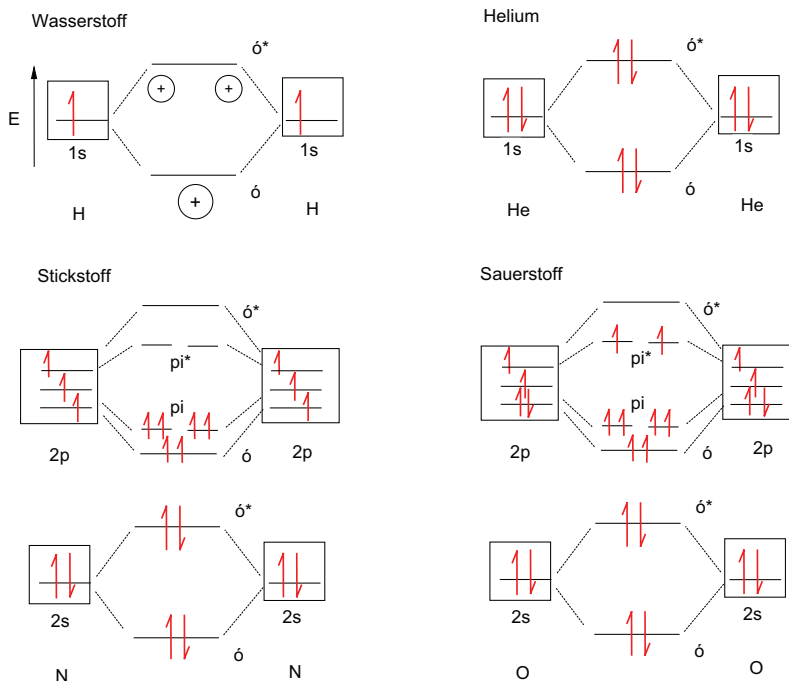


Abbildung 2.21: Orbitaldiagramme geben Aufschluss über mögliche Bindungen

2.8.5 Eigenschaften kovalent gebundener Atome

- gerichtete Bindung (im Gegensatz zur 360° wirkenden Metallbindung)
- elektrische Isolatoren (aber: Graphit)
- farblose bis farbige Verbindungen
- große Härte
- Sprödigkeit

2.8.6 Übergang zwischen kovalenter und ionischer Bindung

Verbindung:	<i>NaCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>AlCl₃</i>	<i>SiCl₄</i>	<i>PCl₃</i>	<i>SCl₂</i>	<i>Cl₂</i>
Smp. [°C]:	+801	+712	+193	-68	-92	-78	-101

Tabelle 2.13: \rightarrow abnehmender Ionencharakter

2.9 Vergleich von Bindungsstärken

2.9.1 hohe Bindungsstärke

\propto hoher Smp.

	Metallische Bindung	Ionische Bindung	Kovalente Bindung
Smp.:	Na: $+97^\circ C$	NaCl: $+801^\circ C$	Cl_2 : $-101^\circ C$
	W: $+3410^\circ C$	$\alpha - Al_2O_3$: $+2045^\circ C$	Diamant: $+3750^\circ C$

Tabelle 2.14: Stärke und Siedepunkte verschiedener Verbindungen

2.9.2 schwache Bindungskräfte

- keine veränderte Valenzelektronenkonfiguration
- Stärke $\approx 1/100$ der starken Bindungskräfte

Van-der-Waals-Kräfte

Ursache: Wechselwirkungen zwischen Dipolen

- Debye-Kräfte: Wechselwirkung zwischen Molekülen mit permanenten Dipol
- Dispersions-/London-Kräfte: Wechselwirkung zwischen Molekülen/Atomen mit induziertem Dipolmoment

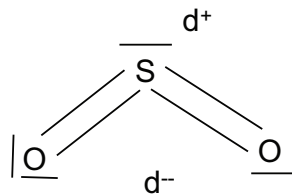


Abbildung 2.22: Sefeldioxid als Dipol

Halogene	Sdp.	Edelgase	Sdp.
F_2	-187	He	-269
Cl_2	-34	Ne	-246
Br_2	+58	Ar	-185
I_2	+185	Kr	-153
		Xe	-108

Tabelle 2.15: Dispersionskräfte

Die Wasserstoffbrückenbindung

- Moleküle, in denen Wasserstoff an kleine elektronegative Elemente gebunden ist (F,O,N)
- Bindungsstärke $\approx 1/10$ der starken Bindungsstärke

Moleküle	Sdp.
H_2O	+100
H_2S	-61
HF	+20
HCl	-85

Tabelle 2.16: Wasserstoffbrückenbindungen

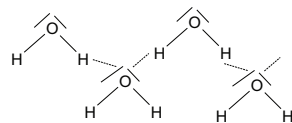


Abbildung 2.23: Wasserstoffbrückenbindungen

Kapitel 3

Chemische(s) Reaktionen/Gleichgewicht

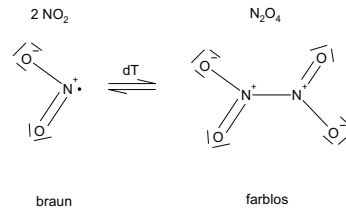
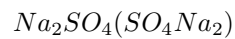


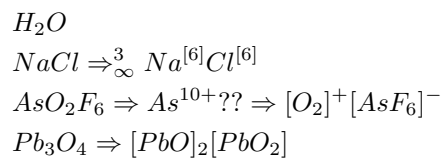
Abbildung 3.1: $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht

3.1 Formelsprache der Chemiker

- Eindeutigkeit der Schreibweise
- Konvention: Anordnung der Elemente nach steigender EN



- Detaillierungsgrad/Informationsgehalt chemischer Formeln



3.2 Oxidationszahlen

- Definition: Oxidationszahlen sind Rechengrößen, die das Aufstellen chem. Reaktionsgleichungen erleichtern
- Zuordnung von Bindungselektronen zum elektronegativeren Bindungspartner

- Differenz zwischen Elektronenzahl des ungebundenen Atoms und der Elektronenzahl nach Zuordnung der Bindungselektronen

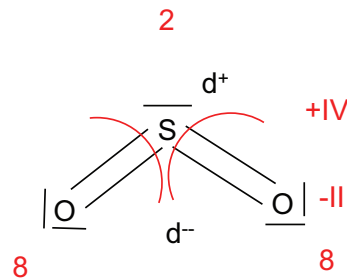


Abbildung 3.2: Schefeldioxid - Oxidationszahlen

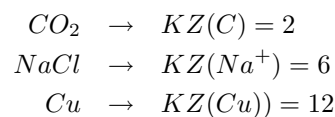
Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahlen

1. Elemente haben die Ox-Zahl 0 (O_2 , N_2 , S_8)
2. Die Summe der Ox-Zahlen entspricht der Ladung des Atoms/Moleküls:

$$CO_3^{2-} \Leftrightarrow 3 * (-II) + 1 * (+IV) = -2 \quad (3.1)$$
3. Fluor hat in seinen Verbindungen immer die Ox-Zahl $-I$.
4. Sauerstoff hat in seinen Verbindungen die Ox-Zahl $-II$. Ausnahme: Verbindungen mit Fluor (z.B. OF_2 oder Peroxverbindungen H_2O_2)
5. Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen die Ox-Zahl $+I$; in Verbindungen mit Metallen $-I$.
6. Bei Hauptgruppenelementen entspricht die höchstmögliche Ox-Zahl der Gruppenwertigkeit, die kleinstmögliche Ox-Zahl entspricht der Gruppenwertigkeit minus 8 (H_2S , H_2SO_4)

3.3 Koordinationszahlen

Koordinationszahlen geben die Zahl der direkten Bindungspartner eines Atoms an, z.B.:



3.4 Bindungszahl

Bindungszahlen geben die Zahl der kovalenten Bindungen eines Atoms an, z.B.:



3.5 Chemische Reaktionen

- chemische Reaktionen sind stoffliche Umwandlungen der Materie
- stets mit Energieumsatz verbunden
- verlaufen immer unter Erhaltung der Masse (Gesetz der Erhaltung der Masse)

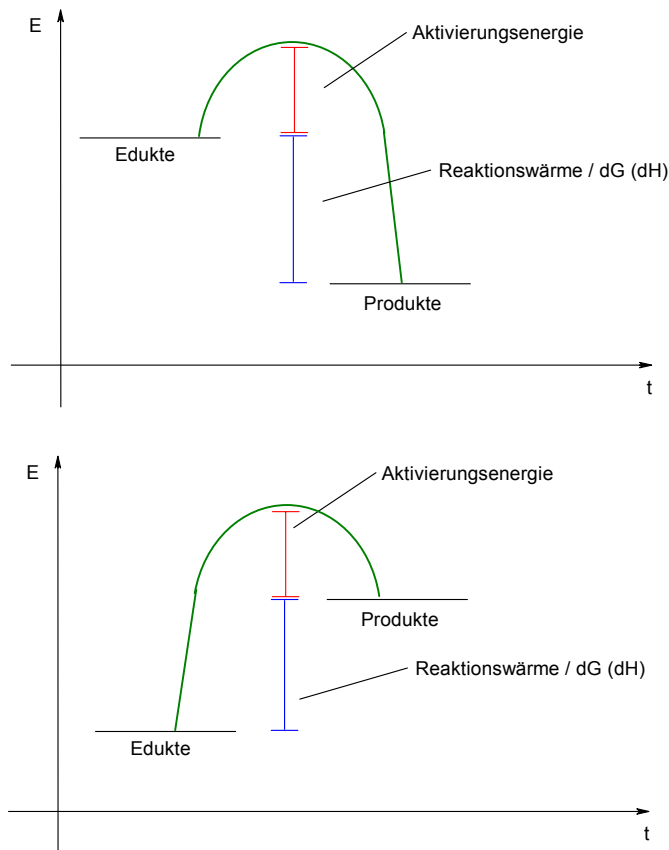


Abbildung 3.3: Chemische Reaktion - exothermer und endothermer Verlauf

- ⇒ Bei exothermen Reaktionen wird Energie frei
- ⇒ Die Reaktion läuft freiwillig ab
- ⇒ Bei endothermen Reaktionen wird Energie verbraucht
- ⇒ Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab

3.5.1 Thermodynamische Betrachtung des Reaktionsverlaufs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.3)$$

ΔG	:	freie Energie
ΔH	:	freie Enthalpie
ΔS	:	Entropie
T	:	(absolute) Temperatur

Die freie Energie ist ein Maß für den Ablauf der Reaktion:

$\Delta G > 0$	\rightarrow	endotherme Reaktion - läuft nicht freiwillig ab
$\Delta G < 0$	\rightarrow	exotherme Reaktion - läuft freiwillig ab
$\Delta G = 0$	\rightarrow	System im dynamischen Gleichgewicht

ΔH - Die freie Enthalpie

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden. Energie kann nicht erzeugt oder vernichtet werden.

ΔS - Die Entropie

2. Hauptsatz der Thermodynamik: Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie. Die Entropie ist ein Maß für die Ordnung des Systems. Freiwillig stellt sich immer nur ein Zustand mit geringer Ordnung (großer Entropie) ein.

Hauptsätze der Thermodynamik nach Rudolf Clausius

- Die Entropie des Universums ist konstant
- Die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu

3.6 Das Chemische Gleichgewicht und das Massenwirkungsgesetz



a, b, x, y	-	stöchiometrische Faktoren
A, B, X, Y	-	Stoffe/Reaktanden

- Anzahl der Reaktionen pro Zeiteinheit
- Ergebnis ist eine Reaktionsgeschwindigkeit v

$$v_{\text{Hin}} = k_{\text{Hin}} * c^a(A) * c^b(B) \quad (3.5)$$

$$v_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} * c^x(X) * c^y(Y) \quad (3.6)$$

k_{Hin}	:	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
$k_{\text{Rück}}$:	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

(Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit: $\text{mol} * \text{s}^{-1}$)

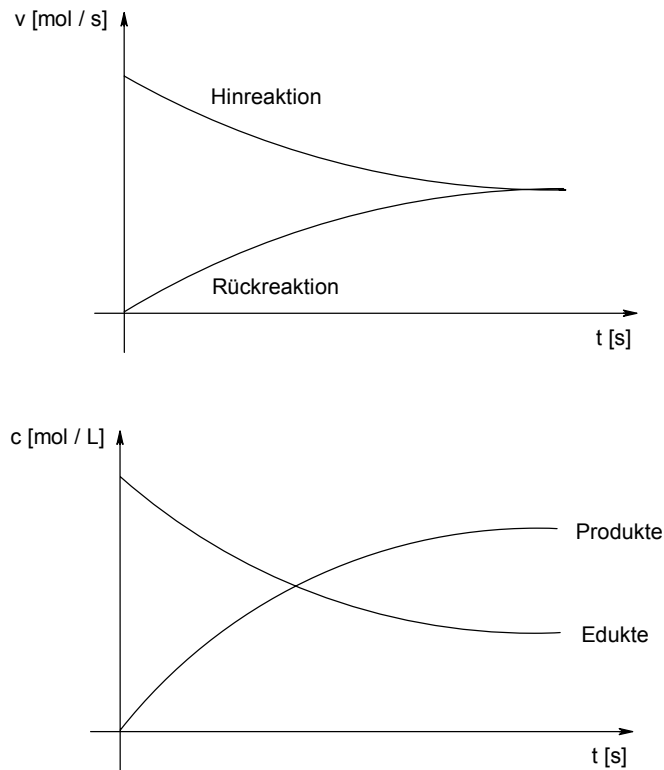


Abbildung 3.4: Chemische Reaktion - Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration

3.6.1 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Im chemischen Gleichgewicht gilt:

$$v_{\text{Hin}} = v_{\text{Rück}} \quad (3.7)$$

$$k_{\text{Hin}} * c^a(A) * c^b(B) = k_{\text{Rück}} * c^x(X) * c^y(Y) \quad (3.8)$$

$$\frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{c^x(X) * c^y(Y)}{c^a(A) * c^b(B)} \quad (3.9)$$

Als Massenwirkungsgesetz ergibt sich:

$$K_C = \frac{c^x(X) * c^y(Y)}{c^a(A) * c^b(B)} \quad (3.10)$$

K_C ist temperaturabhängig, aber unabhängig von der eingesetzten Stoffmenge, vom Druck, von der An/Abwesenheit eines Katalysators. K_P ist ebenfalls ein Gleichgewichtskonstante; allerdings bezogen auf Partialdrücke.

$$K_P = \frac{p^x(X) * p^y(Y)}{p^a(A) * p^b(B)} \quad (3.11)$$

$$K_P = K_C * (RT)^{x+y-a-b} \quad (3.12)$$

3.6.2 Katalysatoren

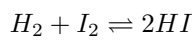
Katalysatoren sind Stoffe, die den Reaktionsmechanismus verändern, aber in der Bruttoreaktionsgleichung nicht auftreten, da sie weder entstehen noch verbraucht werden. Katalysatoren verändern

die Gleichgewichtslage nicht! Katalysatoren erniedrigen die Aktivierungsenergie, die zum Aufbrechen von Bindungen etc. aufgebracht werden muss. (Als Beispiel gilt das metastabile H_2/O_2 -Gemisch, das zwar stabil ist, aber bei Anwesenheit eines Katalysators sofort stark exotherm reagiert.) Katalysatoren beschleunigen die Gleichgewichtseinstellung und verändern die Aktivierungsenergie (nicht die Reaktionswärme!)

3.7 Verschiebung der Gleichgewichtslage

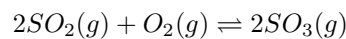
Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem äußeren Zwang aus. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. \Rightarrow Prinzip des kleinsten Zwangs (Prinzip von Le Chatelier und Braun)

3.7.1 Konzentrationsänderung



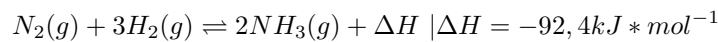
- $c(H_2)$, $c(I_2)$ erhöhen oder erniedrigen; $c(HI)$ erniedrigen (z.B. Durchausfällen $Ag^+I^- \rightarrow AgI \downarrow$)

3.7.2 Druckänderung



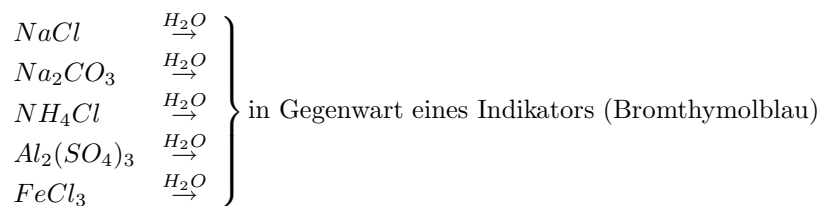
- Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zu rechten Seite/Druckerniedrigung verschiebt das Gleichgewicht zur linken Seite

3.7.3 Temperaturänderung



Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht nach links; Temperaturerniedrigung verschiebt es nach rechts (Konflikt: Hohe Temperatur wird benötigt für die Aktivierungsenergie!)

3.8 Säure - Base - Gleichgewicht

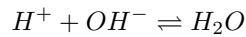


sauer	basisch
saurer Geschmack	schmeckt unangenehm scharf und seifig
Verfärbung von Pflanzenfarbstoffen	laugenartiges Gefühl
löst Marmor	Basen enthalten OH^- -Gruppen

Tabelle 3.1: Merkmale einer Säure/Base

3.8.1 Definition nach Arrhenius (1883)

- Säure setzen in wässriger Lösung H^+ frei (z.B. HCl)
- Basen setzen in wässriger Lösung OH^- frei (z.B. NaOH)
- Neutralisation:

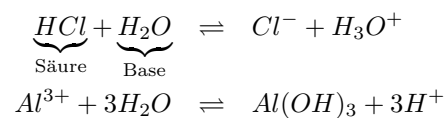


3.8.2 Definition nach Brönsted (1923)

- Säure sind Protonendonatoren (geben H^+ ab) \rightarrow Erweiterung auf H^+ -haltige (protige) Lösungsmittel
- Basen sind Protonenakzeptoren (nehmen H^+) \rightarrow auch Substanzen wie NH_3 zählen nun zu den Basen

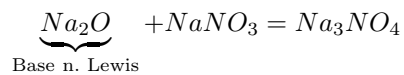
3.8.3 Definition nach Lewis (1923)

- Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren
- Basen sind Elektronenpaardonatoren



3.8.4 Definition nach Lux und Flood (für Festkörper)

- Säuren sind O^{2-} -Akzeptoren
- Basen sind O^{2-} -Donatoren



Eine Protonenabgabe durch eine Säure kann nur erfolgen, wenn eine Base zugegen ist, die das Proton bindet.



3.8.5 Autoprotolyse des Wassers



Das Massenwirkungsgesetz lautet für die Gleichgewichtsreaktion:

$$K_C = \frac{c(H_3O^+) * c(OH^-)}{c^2(H_2O)} = 3,24 * 10^{-18} \quad | \text{ (bei } 23^\circ C \text{)}$$

Das Gleichgewicht liegt also besonders stark auf der linken Seite $\Rightarrow c(H_2O) \approx const.$

$$\underbrace{K_C * c^2(H_2O)}_{K_W: \text{Ionenprodukt des Wassers}} = c(H_3O^+) * c(OH^-) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} c(H_2O) &= \frac{1000g * l^{-1}}{18g * mol^{-1}} = 55,5 mol * l^{-1} \\ \Leftrightarrow K_W &= K_C * c^2(H_2O) = 10^{-14} mol^2 * l^{-2} \\ \text{mit } c(H_3O^+) &= c(OH^-) \\ \Leftrightarrow K_W &= c^2(H_3O^+) = 10^{-14} mol^2 * l^{-2} \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\Leftrightarrow c(H_3O^+) = \sqrt{K_W} = 10^{-7} mol * l^{-1} \quad (3.18)$$

$$pH = -lg [c(H_3O^+)] \quad (3.18)$$

$$pOH = -lg [c(OH^-)] \quad (3.19)$$

$$pH = 14 - pOH \quad (3.20)$$

$$c(H_3O^+) > 10^{-7} \longrightarrow pH < 7 \longrightarrow \text{saure Lösung} \quad (3.21)$$

$$c(H_3O^+) < 10^{-7} \longrightarrow pH > 7 \longrightarrow \text{alkalische/basische Lösung} \quad (3.22)$$

$$c(H_3O^+) = 10^{-7} \longrightarrow pH = 7 \longrightarrow \text{neutrale Lösung} \quad (3.23)$$

3.8.6 Säuren und Basen in wässriger Lösung



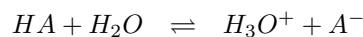
$$K_C = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA) * c(H_2O)} \text{ mit } c(H_2O) \approx const. (*) \quad (3.25)$$

$$\underbrace{K_C * c(H_2O)}_{K_S: \text{Säurekonstante}} = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \quad (3.26)$$

3.8.7 Exp. Bestimmung von K_S/K_B

- pH-Messung
- Leitfähigkeitsmessung
- thermodynamische Untersuchungen
- spektroskopische Methoden

3.8.8 Zusammenhang K_S und K_B



$$K_S = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \quad (3.27)$$

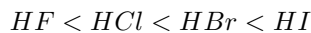
$$K_B = \frac{c(HA^+) * c(OH^-)}{c(A^-)} \quad (3.28)$$

$$K_S * K_B = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} * \frac{c(HA^+) * c(OH^-)}{c(A^-)} \quad (3.29)$$

$$pK_S + pK_B = pK_W \quad (3.30)$$

3.8.9 Abschätzung der Säurestärke

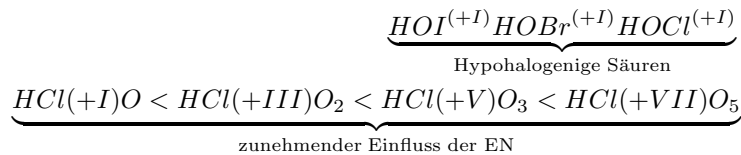
Elementwasserstoffsäuren



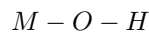
Neben den Elektronegativitätsunterschieden ist der Atomradius von entscheidender Bedeutung:

$$F_C = f * \frac{q_1 * q_2}{\underbrace{d^2}_{\text{abhängig vom Halogen}}}$$

Elementsauerstoffsäuren

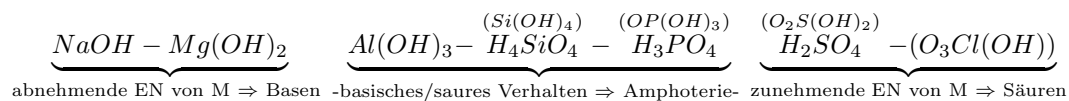


Allgemein:

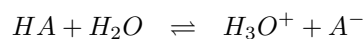


Das Sauerstoffatom kann nun aufgrund der hohen EN entweder das bindende (1)M-O oder (2)O-H-Elektronenpaar beanspruchen:

- (1) Abspaltung von $OH^- \Rightarrow$ als Base wirkend
- (2) Abspaltung von $H^+ \Rightarrow$ als Säure wirkend



3.8.10 pH-Berechnung von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen



$$K_S = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \quad (3.31)$$

$$c(H_3O^+) = c(A^-) \quad (3.32)$$

$$c(HA) = c_0(HA) - c(H_3O^+) \quad (3.33)$$

$$K_S = \frac{c^2(H_3O^+)}{c_0(HA) - c(H_3O^+)} \quad (3.34)$$

$$0 = c^2(H_3O^+) + K_S * c(H_3O^+) - K_S * c_0(HA) \quad (3.35)$$

$$c(H_3O^+) = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\frac{(K_S)^2}{4} + K_S * c_0(HA)} \quad (3.36)$$

Die pH-Berechnung erfolgt auf diesem Wege für nicht zu konzentrierte/verdünnte saure Lösungen. (Analog für basische Lösungen)

Vereinfachung I starke Säuren: liegt vollständig dissoziiert vor

$$c(H_3O^+) = c_0(HA) \quad (3.37)$$

$$pH = -\lg c_0(HA) \quad (3.38)$$

Konzentration	pH-Wert
$10^{-1}M$	1
$10^{-2}M$	2
$10^{-3}M$	3
\vdots	\vdots
$10^{-8}M$	8 (??)

Tabelle 3.2: pH-Wert von Salzsäure

Vereinfachung II schwache Säuren liegen nahezu undissoziiert vor

$$c_0 \gg c(H_3O^+) \quad (3.39)$$

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_S * c_0(HA)} \quad (3.40)$$

Vollständige, quantitative Berechnung des pH-Werts

1. Massenwirkungsgesetz:

$$K_S = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)}$$

2. Massenerhaltung:

$$c_0(HA) = c(HA) + c(A^-)$$

3. Elektroneutralität:

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) + c(A^-)$$

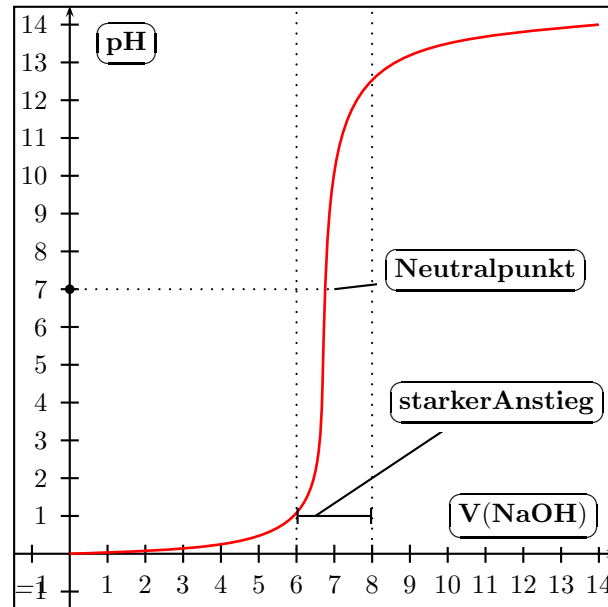
4. Ionenprodukt des Wassers:

$$K_W = c(H_3O^+) * c(OH^-)$$

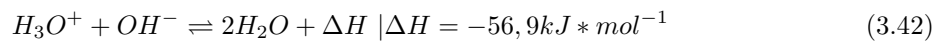
$$c^3(H_3O^+) + K * c^2(H_3O^+) - (K_W + K_S * c_0(HA)) * c(H_3O^+) - K_W * K_S = 0 \quad (3.41)$$

3.8.11 Säure-Base-Titration

Bestimmung einer unbekanntem Konzentration an Säure/Base → Neutralisation/Säure-Base-Titration



3.8.12 Temperaturabhängigkeit von K_W



Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte.

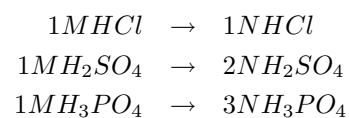
T(°C)	0	23	25	50	100
K_W	$10^{-14,93}$	10^{-14}	$10^{-13,98}$	$10^{-13,25}$	$10^{-12,24}$
pH	7,46	7	6,99	6,62	6,12

Tabelle 3.3: Autoprotolyse in Abhängigkeit von der Temperatur

3.8.13 Molarität/Normalität einer Säure/Base

Molarität molare Stoffmenge an Säure/Base, z.B. H_2SO_4

Normalität molare Stoffmenge bezogen auf H^+/OH^-

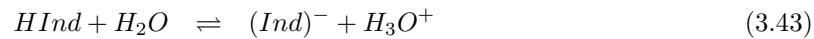


3.8.14 Bestimmung von pH-Werten

1. Zugabe von Indikatoren
2. pH-Messelektrode
3. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Indikatoren

Indikatoren sind Farbstoffsäuren/Farbstoffbasen

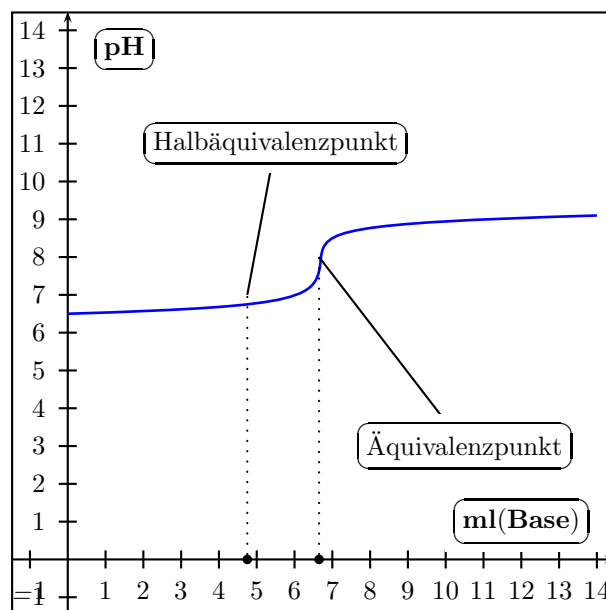


$$K_S = \frac{c(H_3O^+) * c(Ind^-)}{c(HInd)} \quad (3.44)$$

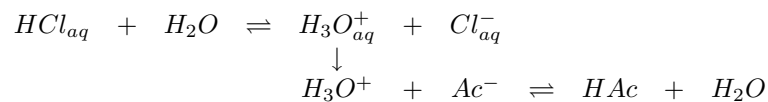
3.8.15 Puffersysteme

- Lösung schwacher Säuren und ihren korrespondierenden Base
- Lösung schwacher Basen und ihren korrespondierenden Säure

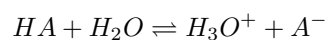
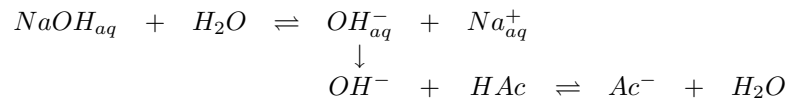
Titration von HAc mit $NaOH_{aq}$ - gepuffert



Säurezugabe zum Puffersystem



Basenzugabe zum Puffersystem



$$K_S = \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \quad (3.45)$$

$$c(H_3O^+) = K_S * \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad (3.46)$$

Bei einer schwachen Säure gilt die Näherung:

$$c(HA) \approx c_0(\text{Säure}) \quad (3.47)$$

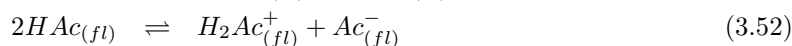
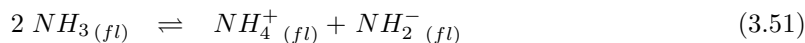
$$c(A^-) \approx c_0(\text{Base}) \quad (3.48)$$

$$pH = pK_S + \lg \left[\frac{c_0(\text{Base})}{c_0(\text{Säure})} \right] \quad (\text{Gleichung von Hendersson-Hasselbalch}) \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \text{bei } c_0(\text{Säure}) &= c_0(\text{Base}) \text{ gilt:} \\ &\Rightarrow pH = pK_S \end{aligned} \quad (3.50)$$

3.8.16 Nicht wässrige Lösungen

Es gibt, analog zur Autoprotolyse des Wassers, auch Autoprotolysereaktionen in anderen Lösungsmitteln:



3.8.17 Supersäuren

Formel	x mal saurer als H_2SO_4 (konz.)
$H_2S_2O_7$	10^{15}
H_5O_3F	10^{15}
$(H_5O_3F)_3(SbF_5)$	10^{22} (magische Säure)

Tabelle 3.4: Supersäuren

3.9 Heterogene Gleichgewichte

Phase Eine Phase ist ein Stoff oder Stoffgemisch, das als homogener Teil der Materie durch eine Trennungsfläche (Phasengrenze) von anderen Phasen getrennt ist. Eine Phase kann chemisch einheitlich oder nicht einheitlich (Mischphase) vorliegen. Ein System bezeichnet man als heterogen,

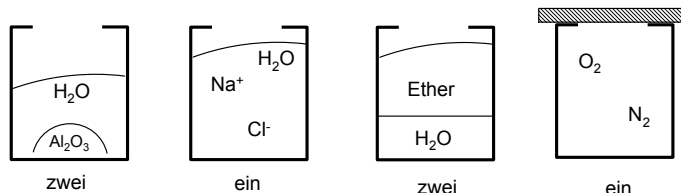


Abbildung 3.5: Mögliche Gemische und ihre Phasen(-trennung)

wenn es sich aus zwei oder mehreren verschiedenen Phasen zusammensetzt. Einphasige Systeme bezeichnet man als homogen.

Verteilungsgleichgewichte

Flüssig - Flüssig

$$I \rightarrow II \quad (3.53)$$

$$V_{(I)} = k_{(I)} * c_{(I)}(A) \quad (3.54)$$

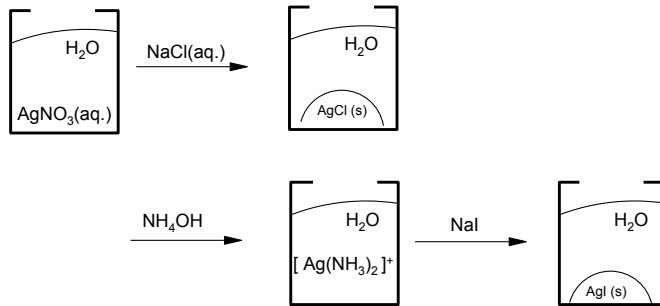


Abbildung 3.6: Phasenwechsel mit Fällungs- und Lösungsreaktionen

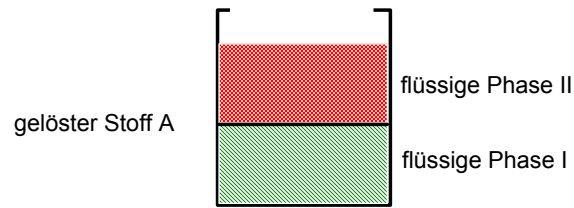


Abbildung 3.7: Verteilungsgleichgewicht bei zwei flüssigen Phasen

$$II \rightarrow I \tag{3.55}$$

$$V_{(II)} = k_{(II)} * c_{(II)}(A) \tag{3.56}$$

$$K_C = \frac{k_{(I)}}{k_{(II)}} = \frac{c_{(II)}(A)}{c_{(I)}(A)} \text{ (Nernstscher Verteilungssatz)} \tag{3.57}$$

K_C : Verteilungskoeffizient

Flüssig - Gasförmig

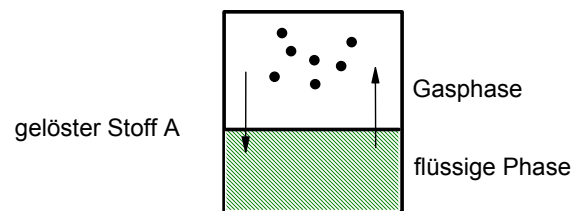


Abbildung 3.8: Verteilungsgleichgewicht bei einer flüssigen und einer gasförmigen Phase

$$K_S = \frac{c}{p} \tag{3.58}$$

c : Konzentration d. flüssigen Phase

p : Partialdruck d. Gasphase

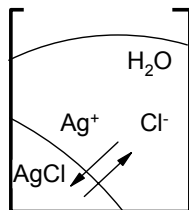
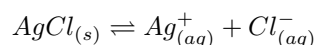


Abbildung 3.9: Verteilungsgleichgewicht bei einer flüssigen und einer festen Phase

Flüssig - Fest

$$K_C = \frac{c(Ag^+) * c(Cl^-)}{c(AgCl)} \quad (3.59)$$

Da Die Konzentration des festen $AgCl$ solange fester Bodensatz vorliegt als konstant angenommen werden kann, gilt $c(AgCl) = const.$:

$$\underbrace{K_C * c(AgCl)}_{K_L} = c(Ag^+) * c(Cl^-) \quad (3.60)$$

$$pK_L = -lg [K_L] \quad (3.61)$$

Dabei bezeichnet man K_L als das **Löslichkeitsprodukt** (oder die **Löslichkeitskonstante**). Dagegen gibt c_S die **Löslichkeit** bzw. die **Sättigungskonzentration** an:

$$c(Ag^+) = c(Cl^-) = c_S(AgCl) \quad (3.62)$$

$$K_L = c(Ag^+) * c(Cl^-) \quad (3.63)$$

$$K_L = c^2(Ag^+) = c^2(Cl^-) = c_S^2(AgCl) \quad (3.64)$$

$$c_S = \sqrt[2]{K_L} \quad (3.65)$$

3.10 Komplexverbindungen (Koordinationsverbindung)

Komplexe bestehen aus:

- Koordinationszentrum Z (Zentralatom/-ion)
- Liganden L (Ionen/Moleküle)

Koordinationszentrum Z

- Metallatome oder -kationen (überwiegend Übergangsmetalle)

Liganden

- einatomige Anionen, z.B.: F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-}
- mehratomige Anionen, z.B.: CN^- , SCN^- , NO_2^-
- neutrale Moleküle, z.B.: H_2O , NH_3 , CO

3.10.1 Geschichte der Komplexchemie

- 1597: Einwirken von einer Lösung aus $Ca(OH)_2$ und NH_4Cl auf Cu/Sn-Legierung (Bronze) ergibt Blaufärbung der Lösung
- 1704: erste Synthese für „Berliner Blau“
- 19. Jhd.: „Komplex“ als Spezialfall von Verbindungen höher Ordnung (=durch Zusammenschluss von Molekülen aufgebaut)
- 1802: Alfred Werner: „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“, Zeitschrift für Anorganische Chemie (1913 - Nobelpreis für Chemie)

3.10.2 Bindungsverhältnisse in Komplexen (koordinativ)

Vorraussetzung

- mindestens ein freies Elektronenpaar am Ligand

Komplex als Ergebnis einer Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktion:

- Zentralatom: Elektronenpaarakzeptor (Lewis-Säure)
- Ligand: Elektronenpaardonator (Lewis-Base)

Die Bindung ist normalerweise polarisiert, je nach Stärke der Polarisierung überwiegt kovalenter oder elektrostatischer Charakter:

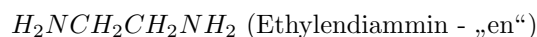
überwiegend elektrostatisch → Anlagerungskomplex
überwiegend kovalent → Durchdringungskomplex

3.10.3 Aufbau von Komplexen

Koordinationszahl Anzahl der vom Zentralteilchen chemisch, gebundener Liganden bzw. Ligandatome; Koordinationszahl KZ = 2, 4, 6 am häufigsten; Geometrie mittels VSEPR

3.10.4 Ligandentyp

Zähnigkeit Die Zähigkeit gibt an, wie viele Bindungen ein Ligand zum Zentralatom ausbilden kann. Eine **einzähnige** Liganden sind: F^- , Cl^- , NH_3 , H_2O , CO , (CN^-) . Der **Chelatligand** (gr. chele = Krebsschere) besitzt mehrere zur koordinativen Bindung befähigte Atome.



Verbrückende Liganden Ein Brückenligand bildet Brücken zwischen zwei oder mehreren Metallzentren, z.B. mit einem Donator, aber zwei freien Elektronenpaaren

3.10.5 Stabilität von Komplexen



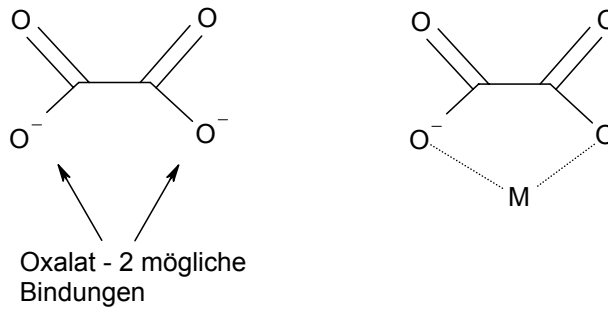


Abbildung 3.11: Oxalat-Chelat-Komplex

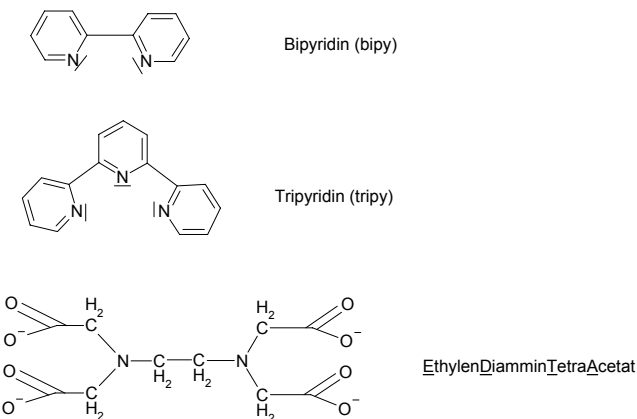


Abbildung 3.12: Bipyridin - Tripyridin - EDTA - Chelatkomplexe

Thermodynamische Stabilität

- beruht auf der Zunahme der Entropie des Systems bei der Substitution von 6 einzähnigen durch drei zweizähnige Liganden
- kann ebenfalls mit der Kristallfeldtheorie vorhergesagt werden

Makrozyklische Liganden Innendurchmesser entspricht der Größe des zu komplexierenden Kations (Nobelpreis 1987)

3.10.6 Komplexverbindungen in der Biologie

- Häm
- Chlorophyll
- Weitere Metallkomplexe mit komplizierten Strukturen in lebenden Organismen (Enzyme)

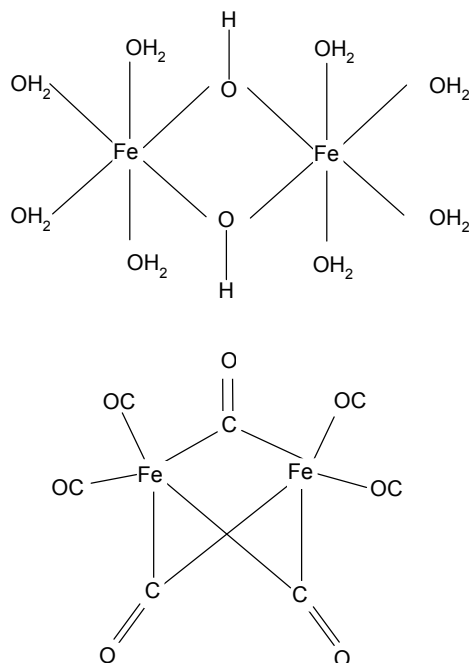
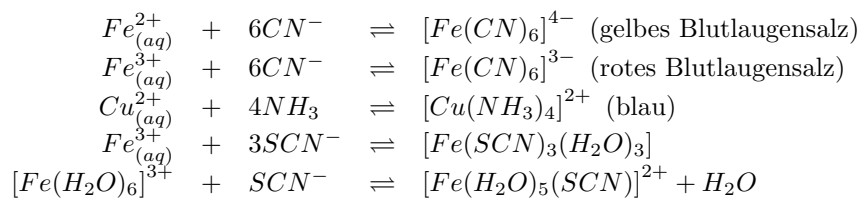


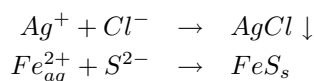
Abbildung 3.13: Brückenliganden verknüpfen mehrere Metallzentren

3.10.7 Komplexeigenschaften

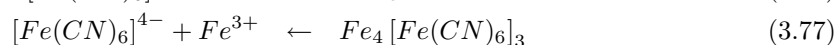
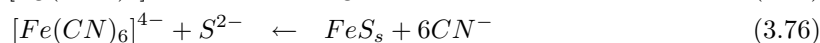
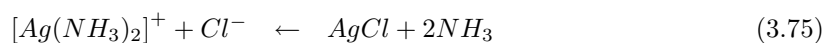
Komplexionen zeigen häufig charakteristische Farben:



Komplexionen zeigen häufig nicht die für die freien Ionen typischen Reaktionen:



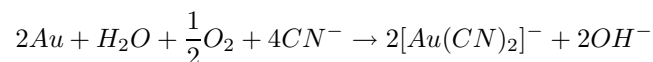
aber,



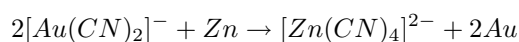
Das CN-Ion wirkt hierbei als ambidenter Brückenligand, der „beidseitig zählig“ ist.

3.10.8 Anwendung der Komplexchemie

Cyanidlaugerei Gewinnung von Gold: Gold (oder Ag) in elementarer Form wird mit Cyanidlösung als Dicyanoaurat(I) (oder -argentat) aus dem Erz herausgelöst:



Nach Abtrennen der goldhaltigen Lösung erfolgt die Reduktion mit Zink:



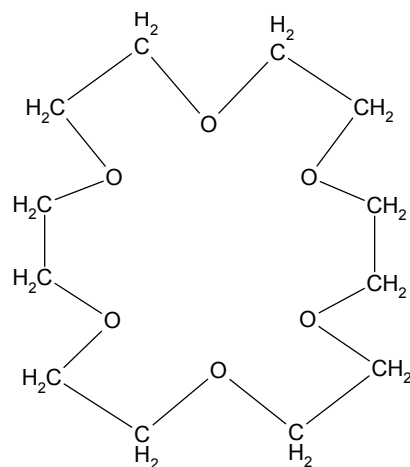


Abbildung 3.14: Makrozyklischer Ligand „18 Krone 6“

3.10.9 Die 18-Elektronenregel

Thermodynamisch stabile Übergangsmetallekomplexe liegen dann vor, wenn das Metallatom über 18 Valenzelektronen verfügt, und so die Edelgaskonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases erreicht wird. Aber: In Komplexen können die Valenzelektronen von 10 bis 20 reichen. Die 18 Valenzelektronen-Regel besagt aber richtig, dass Komplexe mit einer von 18 abweichenden Valenzelektronenzahl oftmals reaktiver sind als solche mit 18 VE (koordinativ gesättigt; d.h.: das Metallatom verfügt über keine weitere freie Elektronenstelle).

3.10.10 Isomerie von Komplexen

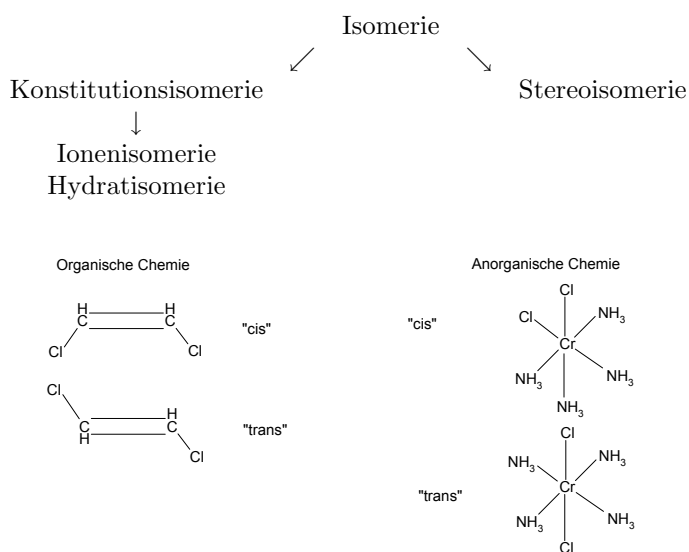


Abbildung 3.15: cis-trans-Isomerie in der OC und AC

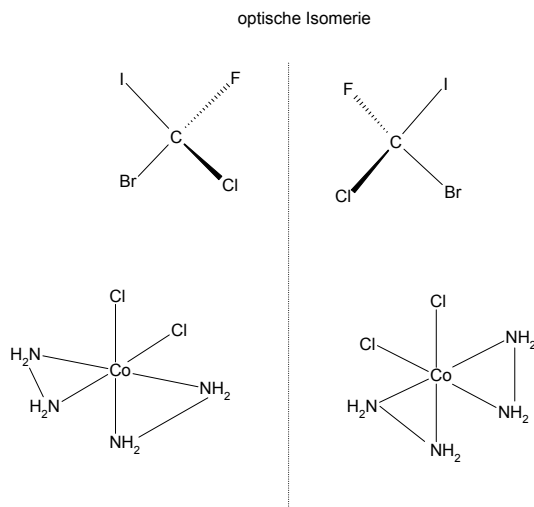
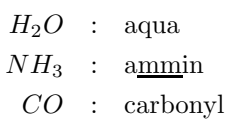
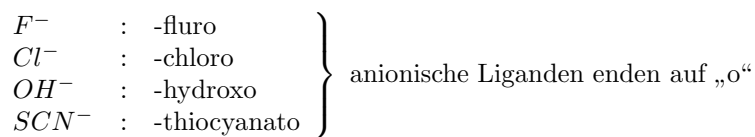


Abbildung 3.16: Optische Isomerie - Bild und Spiegelbild

3.10.11 Nomenklatur von Komplexen

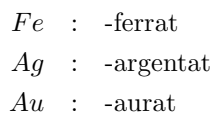
Ligandenbezeichnungen



Vorsilben



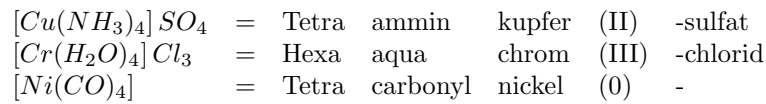
Zentralteilchenbezeichnung



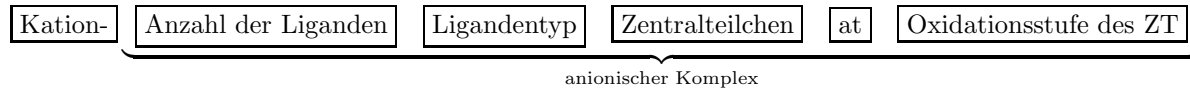
Namenszusammensetzung - kationische & neutrale Komplexe



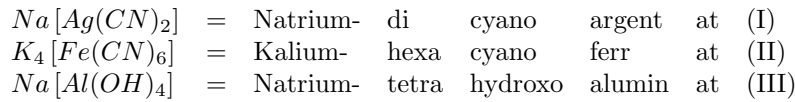
Beispiele:



Namenszusammensetzung - anionischer Komplexe



Beispiele:



3.10.12 Fällungsgleichgewicht

- Die Lösung eines Stoffes über einem Bodenkörper dieses Stoffes ist immer gesättigt.
- Die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung über einem festen Bodenkörper dieses Stoffes bezeichnet man als Sättigungskonzentration oder Löslichkeit dieses Stoffes.

$$K_L = c^n(K^+) * c^m(A^-) \text{ (bei einem gelösten Stoff } K_nA_m) \tag{3.78}$$

$$pK_L = -\log [K_L] \tag{3.79}$$

K : Löslichkeitskonstante
 c_S : Sättigungskonzentration

$$c_S = \sqrt[m+n]{\frac{K_L(K_nA_m)}{m^m * n^n}} \tag{3.80}$$

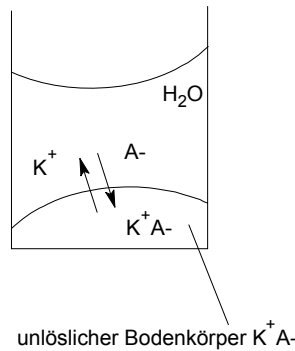
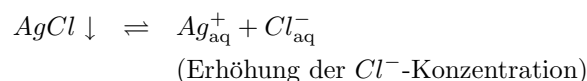


Abbildung 3.17: Fällungsgleichgewicht

Verschiebung von Fällungsgleichgewichten

- Einfluss von Fremdionen auf die Löslichkeit



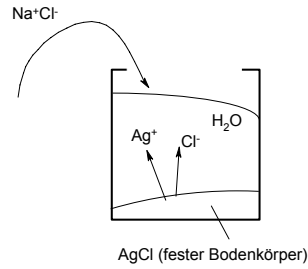


Abbildung 3.18: Verschiebung eines Fällungsgleichgewichtes - A

- Einfluss von Komplexbildnern

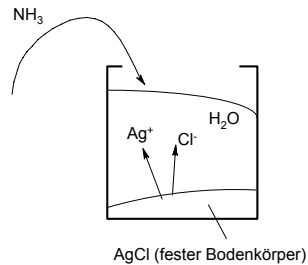
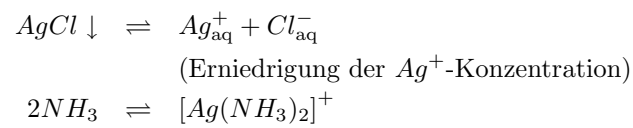
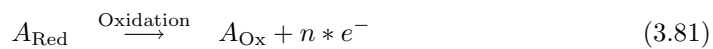


Abbildung 3.19: Verschiebung eines Fällungsgleichgewichtes - B

3.11 Redox-Gleichgewichte/Redox-Reaktionen

Oxidation

- Umsetzung eines Elements oder einer Verbindung mit Sauerstoff (ursprgl.)
- Oxidation ist die Abgabe von Elektronen
- Reduktion ist die Aufnahme von Elektronen



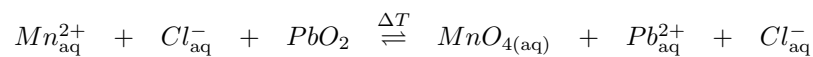
Oxidationsmittel Stoffe, mit einer starken Tendenz zur Elektronenaufnahme.

Reduktionsmittel Stoffe, mit einer starken Tendenz zur Elektronenabgabe.

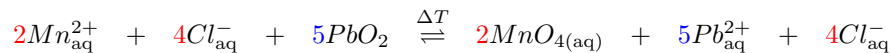
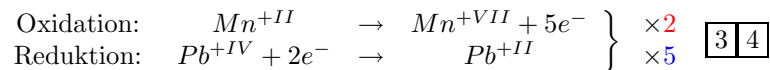
3.11.1 Formulierung von Redoxgleichungen

1. Welche Art der Reaktion liegt vor? (Säure-Base, Komplexbildung, Redox...)
2. Zerlegen der Reaktionsgleichung in zwei Teilgleichungen aus denen Oxidation und Reduktion sowie die Zahl der umgesetzten Elektronen hervorgeht.
3. Multiplikation der Teilgleichungen zum kleinsten gemeinsamen Vielfachen; d.h. Ausgleich von Elektronenab- bzw. aufnahme.
4. Zusammenfassen der Teilgleichungen zu einer Gesamtgleichung
5. Ionenladungen auf beiden Seiten ausgleichen (unter Berücksichtigung der Bestandteile des Lösungsmittels/der chemischen Randbedingungen), z.B. in H_2O : H_2O , H_3O^+ , OH^-
6. Gleichung stöchiometrisch einrichten

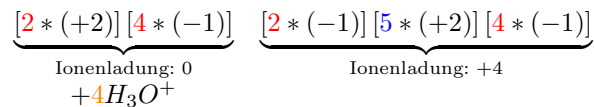
Beispiel: In saurer Lösung wird $MnCl_2$ durch PbO_2 oxidiert:



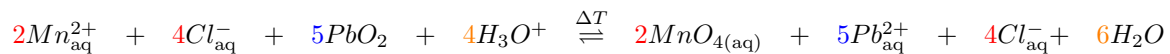
Schritte **1** **2**



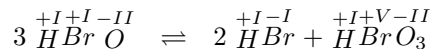
Schritte **5**



Schritte **6**



Beispiel: Hypobromige Säure $HBrO$ reagiert und Wärmeeinfluss ΔT zu Bromwasserstoff HBr und Bromsäure $HBrO_3$

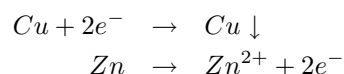


Synproportionierung \rightleftharpoons Disproportionierung

3.12 Elektrochemie

3.12.1 Das elektrochemische Potential

Beispiel: Zn-Blech wird in Cu^{2+} -Lösung eingetaucht



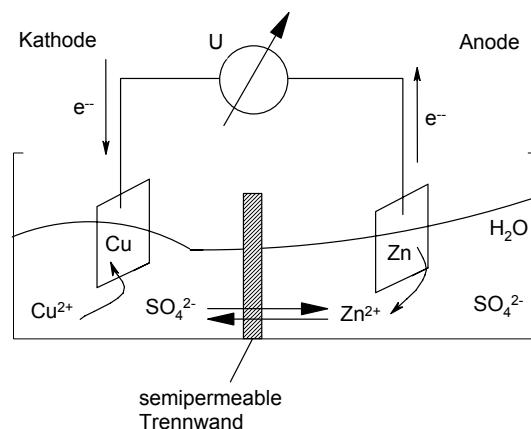


Abbildung 3.20: Die elektrochemische Zelle

3.12.2 Konvention bei Elektrodenprozessen

	Kathode	Anode
angezogenes Ion	Kation	Anion
Richtung des e^- -Flusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktionen	Reduktion	Oxidation
Pole bei der Elektrolyse	-	+
Pole beim galv. Element	+	-

Tabelle 3.5: Konventionen bei Elektrodenprozessen

3.12.3 Die elektromotorische Kraft (EMK)

Die ohne Stromfluss gemessene Spannung des galvanischen Elements ist die EMK der Zelle. Aufgrund dieser Potentialdifferenz kann die galvanische Zelle Arbeit leisten.

Halbzelle 1	//	Halbzelle 2	Spannung U
Zn^{2+}/Zn	//	Cu/Cu^{2+}	1,11V
Zn^{2+}/Zn	//	Ag/Ag^+	1,37V
Cu^{2+}/Cu	//	Ag/Ag^+	0,46V

Tabelle 3.6: Spannungen zwischen Halbzellen

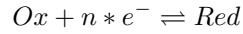
3.12.4 Die Elektrochemische Spannungsreihe

Die bei einer Ionenkonzentration von 1 mol und $T = 298\text{ K}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessene Potentialdifferenz bezeichnet man als Normal/Standardpotential (E_0)

3.12.5 Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} * \ln \left[\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right] \quad (\text{Nernstsche Gleichung}) \quad (3.83)$$

- E : Potential
- E_0 : Standardpotential
- R : allg. Gaskonstante = $8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- F : Faraday-Konstante = $96500 \text{ A s mol}^{-1}$
- T = 298 K
- n : Anzahl der übertragenen Elektronen
- $c(\text{Ox}), c(\text{Red})$: Konz. d. oxidierten/reduzierten Stoffe



$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} * \lg \left[\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right] \quad (3.84)$$

Beteiligung von Metallelektroden:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} * \lg [c(n^+)] \quad (3.85)$$

Beispiele für die Verwendung der Nernstschen-Gleichung bei Redox-Systemen

$$\Delta E = E_1(\text{Ag}) - E_2(\text{Ag}) = 0,059 * \lg \left[\frac{c_1(\text{Ag}^+)}{c_2(\text{Ag}^+)} \right] \quad (3.86)$$

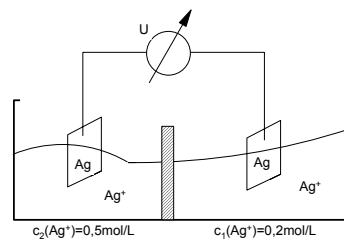


Abbildung 3.21: Das Konzentrationselement

3.12.6 Elektroden zweiter Art

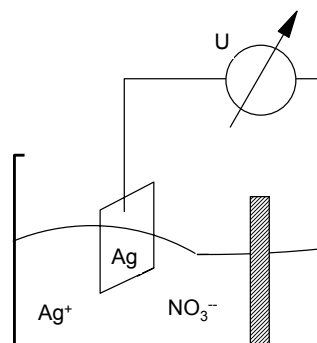


Abbildung 3.22: Elektroden zweiter Art - A

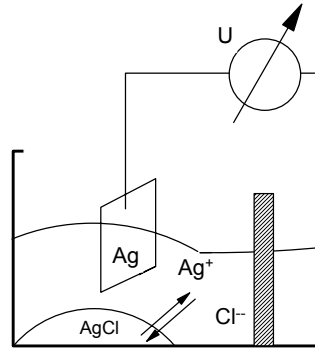


Abbildung 3.23: Elektroden zweiter Art - B

$$E = E_0 + \frac{0,059}{1} * \lg [c(Ag^+)] \quad (I)$$

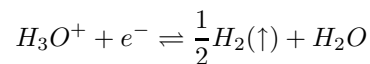
$$K_L = c(Ag^+) * c(Cl^-) \quad (II)$$

Aus (I) \mapsto (II) folgt:

$$E = E_0(Ag/Ag^+) + \frac{0,059}{1} * \lg \left[\frac{K_L}{c(Cl^-)} \right]$$

- Elektroden zweiter Art lassen sich sehr leicht herstellen.
- Das Potential ist gut reproduzierbar.

3.12.7 Die Standardwasserstoffelektrode



$$E = E_0 + \frac{0,059}{1} * \lg \left[\frac{\overbrace{c(H_3O^+)}^{\text{pH-Wertbestimmung}}}{p^{\frac{1}{2}}(H_2)} \right] \quad (3.87)$$

3.12.8 Zersetzungsspannung/Überspannung

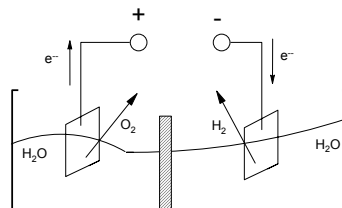


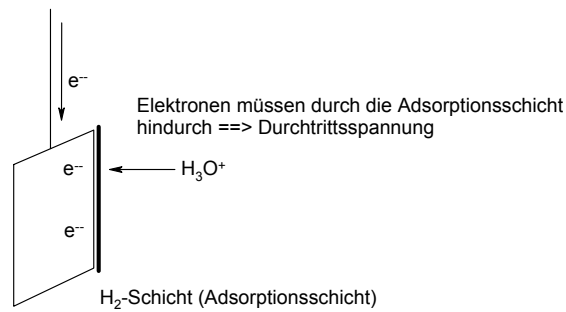
Abbildung 3.24: Die Elektrolyse von Wasser

Durchtrittsüberspannung



Elektrode	Überspannung
Pt(platiniert)	0,01V
Pt-Blech	0,12V
Ni	0,33V
Fe	0,40V
Pb	0,67V
Hg	1,04V

Tabelle 3.7: Überspannungen an verschiedenen Elektroden

Abbildung 3.25: Adsorptionsschicht von H_2 führt zu Durchtrittsspannung

- glatte Metalloberflächen (z.B. Hg, was bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliegt und dadurch eine besonders glatte = kleine Oberfläche besitzt) weisen hohe Überspannungen bei der Abscheidung von Gasen auf
- Metallelektroden mit rauhen = großen Oberflächen weisen dagegen geringe Überspannungen auf

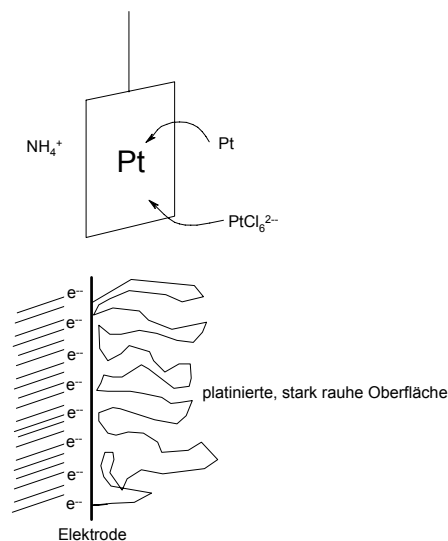


Abbildung 3.26: Eine platinierte Pt-Elektrode mit angerauhter Oberfläche

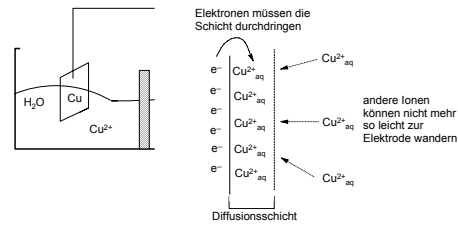
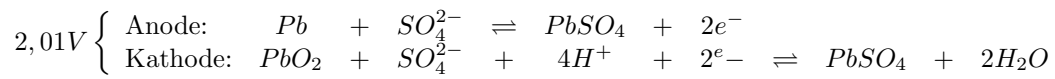


Abbildung 3.27: Diffusionsüberspannung durch kinetische Hemmung

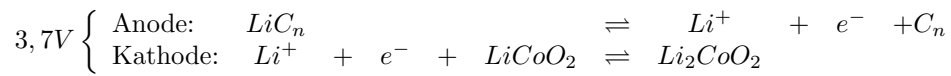
Diffusionsüberspannung

3.12.9 Wichtige Batteriesysteme

1. Bleiakkumulator:



2. Li-Akkumulatoren:



Kapitel 4

Chemie der Elemente

4.1 Einführung

- charakteristische Chemie der Elemente
- Entdeckung
- natürliches Vorkommen; Verwendung
- Darstellung der Elemente
- Modifikation/Struktur der Elemente
- charakteristische Verbindungen mit H, O, S , Halogenen
- Verbindungen mit herausragenden Eigenschaften

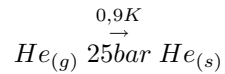
4.2 Die Hauptgruppe VIII - Die Edelgase

4.2.1 Entdeckung/Vorkommen/Darstellung

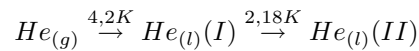
- Entdeckung: Abtrennung von O_2/N_2 aus der Luft \rightarrow 1,1% der Luft bleiben als reaktionsträge Gas zurück (1785 Cavendish: \rightarrow Ar [argon], gr. „träge“)
- Nachweis der Elemente: Absorptions-/Emissionsspektren der Elemente
- Namen der Elemente aus dem Griechischen
 - He [helios] = „Sonne“
 - Ne [neos] = „neu“
 - Kr [kryptos] = „verborgen“
 - Xe [xenos] = „fremd“
- Darstellung: fraktionierte Destillation der Luft

4.2.2 Sonderstellung des Heliums

- einziges Element, von dem keine Verbindung bekannt ist
- einziges Element, das zuerst nicht auf der Erde entdeckt wurde
- einziges Element, das nicht durch Temperaturniedrigung allein verfestigt werden kann:



- Flüssige Phase:



- $He_{(l)}(II)$: suprafluider Zustand / „4. Aggregatzustand der Materie“

4.2.3 Viskosität

- $\approx 10^{-3} \times$ Viskosität von H_2 -Gas (!!)
- Wärmeleitfähigkeit $\approx 10^3 \times$ Wärmeleitfähigkeit von Cu (als Metall normalerweise der beste Wärmeleiter)
- Verwendung:
 - Schutzgas
 - Gasentladungslampen (z.B. Ne)
 - Kühlmittel (He)
 - Auftriebsmittel (He)

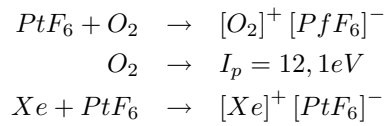
4.2.4 Verbindungen von Edelgasen

- Clathrate: $8E * 46H_2O$ mit $E = \{Ar, Kr, Xe, Rn\}$
- 1962: erste Edelgasverbindungen: $[XeF]^+ [PtF_6]^-$, XeF_2
- Betrachtung der Ionisierungsenergie:

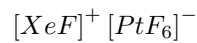
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
IE [eV]	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1

Tabelle 4.1: Ionisierungsenergien der Edelgase

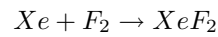
- N.Bartlett:



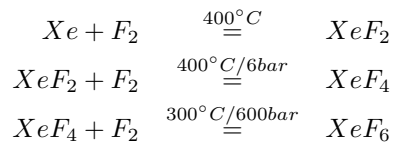
Diese Formel ist eigentlich falsch, da Xe in der Oxidationsstufe $+I$ als Radikal nicht besonders stabil ist. Daher lautet die korrekte Form



- 1962: R. Hoppe

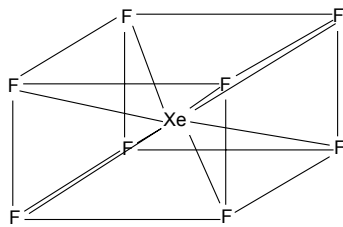
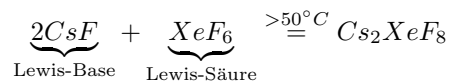


Fluorverbindungen der Edelgase



Aufbau im Raum

$XeF_2 \leftrightarrow$ linear/trigonal bipyramidal



2 Bindungen im engen Winkel
übereinander
==>
45° - Drehung der oberen "Schicht"

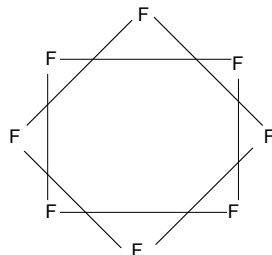
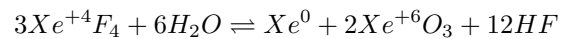
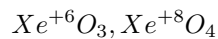


Abbildung 4.1: Cs_2XeF_8 -Kristall im quadratischen Antiprisma

Hydrolyse-Reaktionen



Sauerstoffverbindungen der Edelgase



XeF_8 dagegen ist nicht existent, da das Xe^{+8} -Kation zu klein für die Koordinationszahl 8 ist.



4.3 Die Hauptgruppe VII - Die Halogene

4.3.1 Namensgebung

“hals gennan“ → Salzbildner

- Fluor → fließend
- Chlor → chloros: gelbgrün
- Brom → bromos: Gestank
- Iod → ioxides: veilchenfarben

4.3.2 Eigenschaften

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
Sdp [$^{\circ}C$]	-188	-34	59	185
Dissoziationsenergie [$kJ * mol^{-1}$]	158	244	153	151
Bindungslänge X_2 [pm]	142	199	228	267

Tabelle 4.2: Eigenschaften der Halogene

4.3.3 Vorkommen

- *F*:

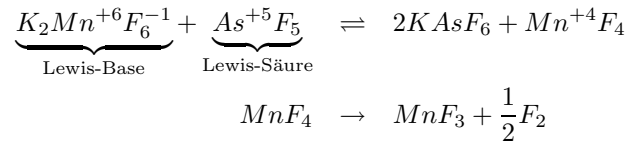
CaF_2 : Fluorapatit
 $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$: Fluor-/Hydroxyapatit
 Elektrochemie : Elektrolyse von HF/KF oder Schmelzflusselektrolyse von CaF_2

- *Cl, Br, I*:

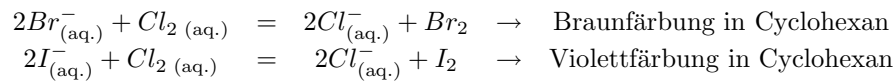
Cl : $NaCl, KCl, MgCl_2 * H_2O$, Meerwasser
Br, I : $Ca(IO_3)_2$ → Chilesalpeter, Meerwasser

4.3.4 Darstellung

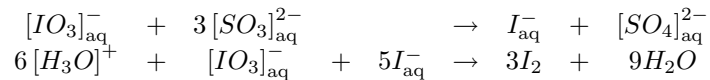
Chemische Darstellung des Fluor (K.O. Christe, 1952)



Darstellung von I_2, Br_2

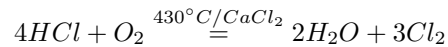


Eine andere Möglichkeit ist die Darstellung durch $Ca(IO_3)_2$ im Chilesalpeter:

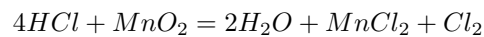


Technische Darstellung von Cl_2

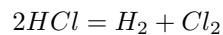
(1) Deacon-Verfahren



(2) Weldon-Verfahren



(3) Elektrolyse



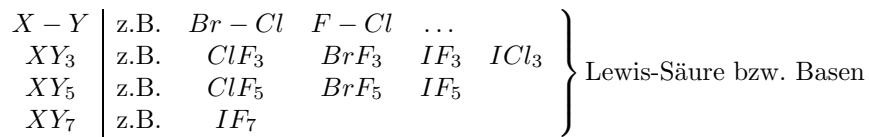
Zusätzlich gewinnt man Cl_2 aus Aufbereitung von **Abfallprodukten organischer Synthesen**.

4.3.5 Verbindungen von Halogenen

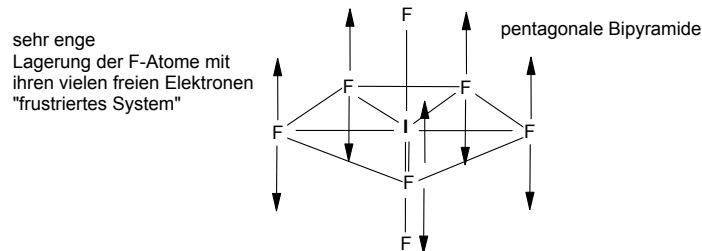
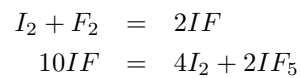
Anwendungen

- HF → Ätzen von Glas
- AgX → Photographie ($X = Cl, Br, I$)
- $HClO, MClO$ (Metallhypochlorite) → Bleichmittel, Desinfektionsmittel
- $MClO_3$ (Metallchlorate) → Feuerwerkskörper
- NH_4ClO_4 → Raketentreibstoff

Interhalogenverbindungen



Daher weichen
die F-Atom im 5-Ring abwechselnd nach
oben oder unten aus
==> Aufgrund der ungeraden Anzahl
der F-Atom im Ring, schwingen diese
vertikal!

Abbildung 4.2: IF_5 als pentagonale BipyramideHalogenwasserstoffsäuren HX

	HF	HCl	HBr	HI
Bindungsenthalpie $[kJ * mol^{-1}]$	-271	-92	-36	+27
Siedepunkte $[^{\circ}C]$	+20	-85	-67	-35
Säurestärke	→			

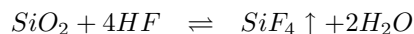
Tabelle 4.3: Halogenwasserstoffsäuren

Darstellung HX

1. $H_2 + X_2 = 2HX$
2. $NaX + H_3PO_4 = HX + NaH_2PO_4$
3. $2P + 3X_2 = 2PX_3$
 $PX_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HX$ für (HBr, HI)
4. $NaX + H_2SO_4 = HX \uparrow + NaHSO_4$

Weitere Hinweise zu Fluorverbindungen

- Ätzen von Glas mit HF

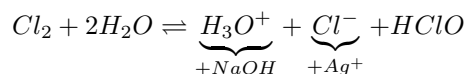


- Aufbewahren von HF in Plastikflaschen: PET, PE, TFT
- Verätzungen mit HF : Durch Diffusion von HF durch die Haut wird die Knochenstruktur durch CaF_2 -Fällung stark angegriffen und die Nerven innerhalb von 24 Stunden zerstört!
- Silberhalogenide: AgX mit $X = \{Cl, Br, I\}$ sind nur schwerlöslich; AgF dagegen ist leichtlöslich!

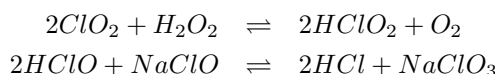
Sauerstoffsäuren der Halogene/Sauerstoffsäuren des Chlors

Chem. Formel	Säurestärke	Oxidationsstärke	Säure	Salze der Säure
$HXO/HClO$	—↓—	—↑—	Hypochlorige Säure	Hypochlorite
$HXO_2/HClO_2$			chlorige Säure	Chlorite
$HXO_3/HClO_3$			Chloräure	Chlorate
$HXO_4/HClO_4$			Perchlorsäure	Perchlorate

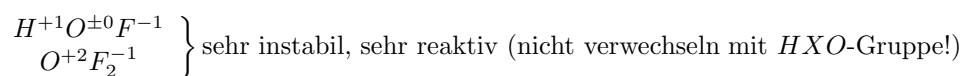
Die Oxidationsstärke ist trotzdem der hohen Oxidationsstufe des Cl -Atoms bei den starken Sauerstoffsäuren des Chlors geringer als bei den schwachen Säuren, da die hohe Elektronendichte von den Elektronenpaaren der Sauerstoffatome, das oxidierte Chloratom mit zunehmender Anzahl immer besser abschirmen.

Darstellung von Chlorsauerstoffsäuren

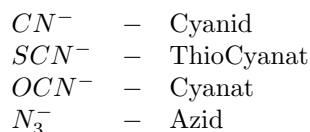
Durch Entfernen der Produkte H_3O^+ und Cl^- durch Zugabe von $NaOH$ und Ag^+ wird das Reaktionsgleichgewicht zu erwünschten $HClO$ verschoben.



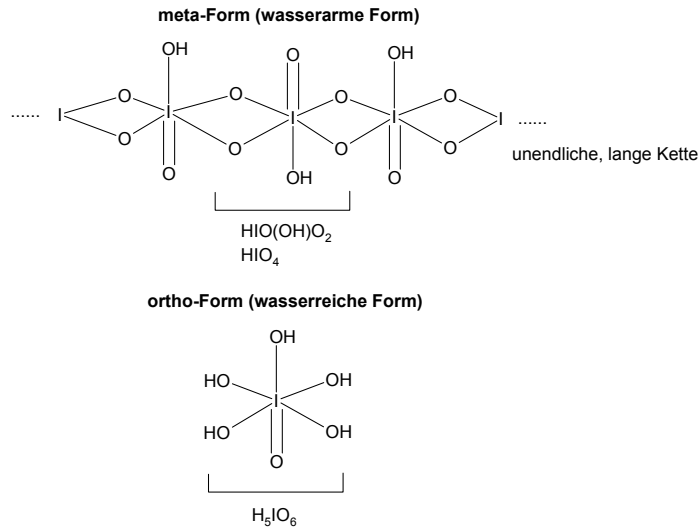
$HClO_4$ und $MClO_4$ lassen sich nicht durch Disproportionierung herstellen. Hierbei verwendet man die anodische Oxidation von Cl^- , ClO_2^- und ClO_3^- .

Oxide des Fluor**Pseudohalogene**

Verbindungen, deren chemische Eigenschaften denen der Halogene sehr ähneln, nennt man Pseudohalogene.



Die Analogie zu den Halogenen besteht in:

Abbildung 4.3: Iodsäure in meta-Form (HIO_4) und ortho-Form (H_5IO_6)

- Ladung
- Bildung „zweiatomiger“ Pseudohalogene, z.B. $(CN)_2$ (Dicyan)
- Bildung von Interhalogenen, z.B. $BrCN$ (Bromcyan)
- Disproportionierung in alkalischer Lösung



- Fällung des Silbers:



4.4 Die Hauptgruppe VI - Die Chalkogene

4.4.1 Namensgebung

Der Name *Chalkogene* bedeutet „Erzbildner“.

4.4.2 Eigenschaften

	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>
Sdp [$^{\circ}C$]	-219	120	220	450
Dissoziationsenergie [$kJ * mol^{-1}$]	499	430	308	225

Tabelle 4.4: Eigenschaften der Chalkogene

4.4.3 Vorkommen/Gewinnung

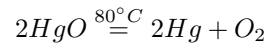
Oxide, Silikate, Carbonate

Darstellung von Sauerstoff

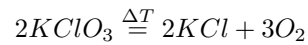
1. technische Verflüssigung von Luft (Linde-Verfahren)

2. Labor:

(a) Erhitzen von HgO/Ag_2O :

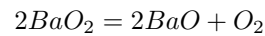
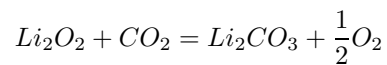


(b) Erhitzen von $KClO_3$:



(c) Elektrolyse von Wasser

(d) Zersetzung von Peroxiden:

**Verwendung von Sauerstoff in der Raumfahrt****Elementmodifikationen des Sauerstoff**

1. O_2

2. O_3 : Ozon

Darstellung von Ozon

Unter Einwirkung von UV-Licht bzw. stiller (im Kondensator) elektrischer Entladung auf O_2

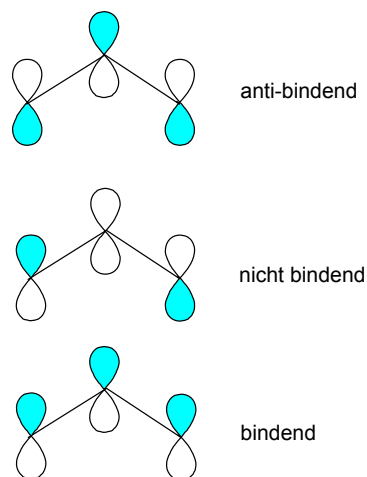
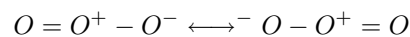
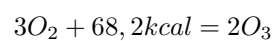
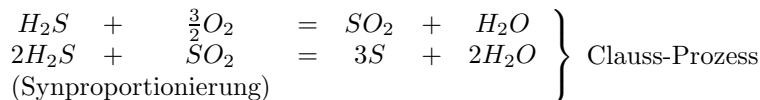


Abbildung 4.4: MO-Schema des Ozonmoleküls



Vorkommen/Gewinnung von Schwefel

- S (elementar): Austreiben des Elements mit überhitztem Wasserdampf (Frasch-Verfahren)
- H_2S : in Erdgaslagerstätten



Verwendung von Schwefel

- Grundchemikalie für H_2SO_4
- Vulkanisation von Gummi

Elementmodifikationen des Schwefels

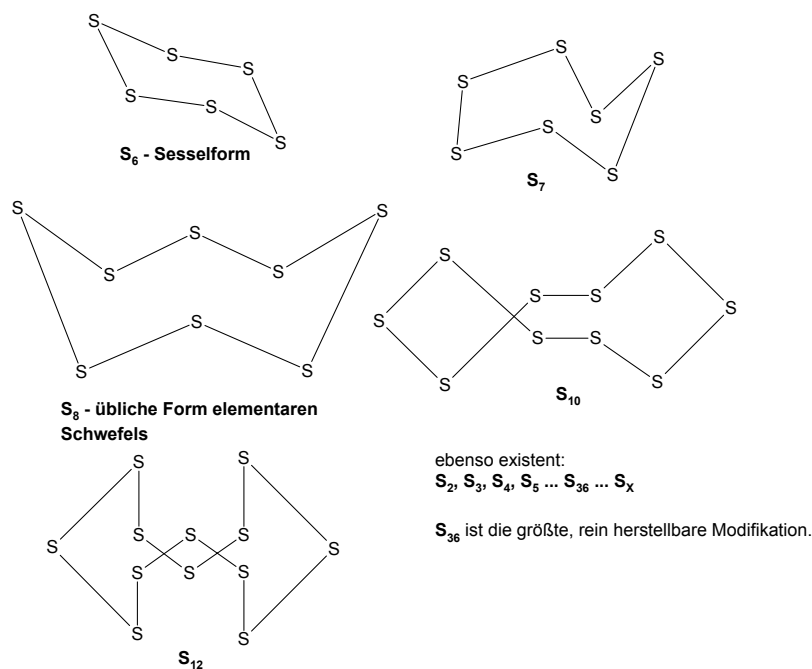


Abbildung 4.5: Die häufigsten Schwefelmodifikationen

Zustandsdiagramme des Schwefels

Ein Zustands- oder Phasendiagramm zeigt den Stabilitätsbereich der jeweils thermodynamisch günstigsten Spezies an. (Beim Schwefel liegt ausschließlich S_8 vor. Der Grund ist die Ringspannung, die bei weniger S -Atomen zu groß wäre. Bei mehr S -Atomen würde sich zu einer „Bewegung“ des S_X -Ringes führen, was die Ringspannung ebenfalls erhöht.)

Besonderheit Reiner β -Schwefel schmilzt bei $119^\circ C$ (laut Phasendiagramm!). Tatsächlich schmilzt $\beta - S_8$ bei $114^\circ C$. Der Grund liegt in Verunreinigungen durch anderen S -Spezies ($S_6 \dots S_X$ etc.) die den Schmelzpunkt erniedrigen. (Schmelzpunktniedrigung \rightarrow Thermodynamik)

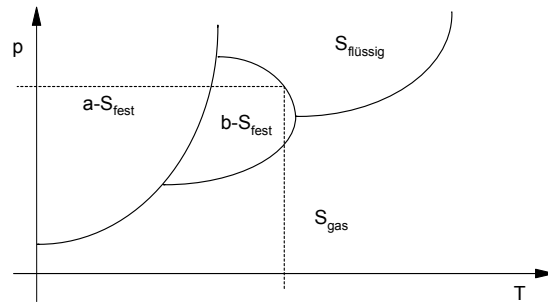
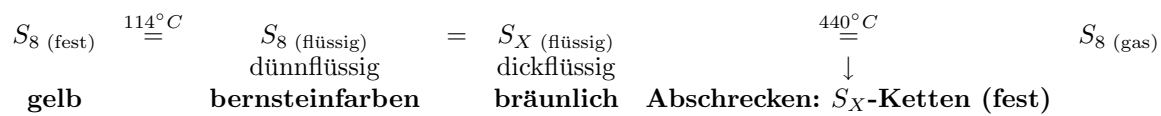


Abbildung 4.6: Schwefel - Phasendiagramm

Schmelzverhalten des Schwefels



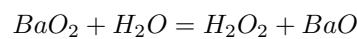
Vorkommen von Selen und Tellur

- Vorkommen in sulfiden Erzen
- *Se/Te*-Ringe bekannt, aber thermodynamisch nicht stabil
- → helicale Ketten von Se_X/Te_X

4.4.4 Verbindungen

Sauerstoffverbindungen

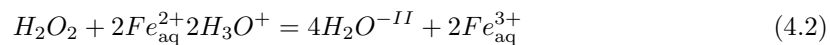
H_2O_2 : Darstellung aus Peroxiden



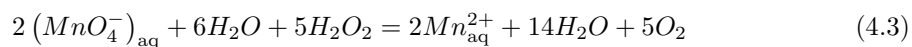
Verwendung als Bleichmittel (30%-Lsg. Perhydrol)

Reduktives Verhalten

1. Reduktion unter Bildung von H_2O^{-II}

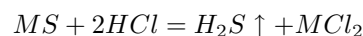


2. Oxidation unter Bildung von O_2 in Gegenwart starker Oxidationsmittel

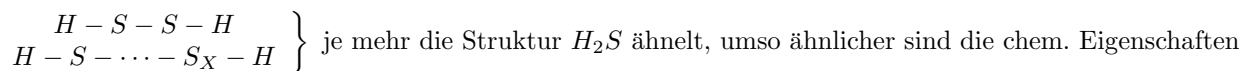


Verbindungen des Schwefels

Wasserstoffverbindungen Die H_2S -Herstellung erfolgt über:



Die Schwerlöslichkeit der Metallsulfide benutzt man in der Analytischen Chemie zur Trennung/zum Nachweis von Metallen, z.B. $CoS, NiS, HgS, Bi_2S_3, Cu_2S, CdS$.

Polysulfane

Halogenverbindungen Die Halogenide des Schwefels sind wenig beständig und hydrolyseempfindlich.

Ox-Stufe	Verbindungen
+1	$S_n X_2 (n > 2)$ SSX_2 $XS - SX$
+2	SX_2
+4	$SX_4 (SF_4 / SCl_4)$
+5	$X_5S - SX_5 (S_2F_{10})$
+6	SF_6

SF_6 ist ein ausgesprochen inertes Gas, welches aufgrund seiner Struktur (hochsymmetrischer Oktaeder) sehr reaktionsträge ist.

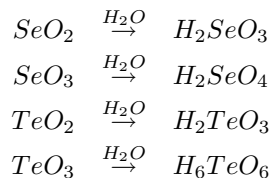
Oxide von S, Se, Te

$S^{+4}O_2$	SeO_2	TeO_2
$S^{+6}O_3$	SeO_3	TeO_3
Gas	\longleftrightarrow	Festkörper
\rightarrow	Oxidationskraft	\rightarrow

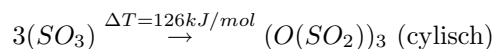
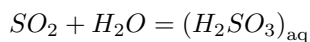
Tabelle 4.5: Vergleich der Oxide von Schwefel, Selen und Tellur

- SO_2 wirkt reduzierend
- SO_3 ist ein schwaches Oxidationsmittel
- TeO_2 wird nur sehr schwach reduzierend
- TeO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel

Die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt bei den Hauptgruppenelementen von oben nach unten ab!

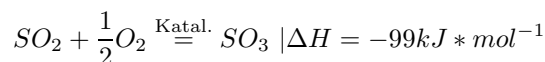


Schwefeldioxid SO_2 ist ein farbloses Gas durch die Verbrennung von H_2S (oder von S_8) sowie dem Verbrennen (Rösten) von Metallsulfiden. Verwendung findet SO_2 als Zwischenstufe bei der Darstellung von H_2SO_4 . Bei der Reaktion mit H_2O wird schwefelige Säure dargestellt:

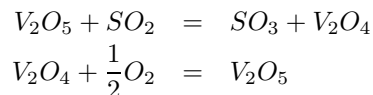


Die zyklische Form findet sich bei Festkörpern und Flüssigkeiten.

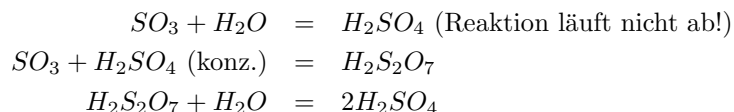
Darstellung von SO_3



Eine andere Möglichkeit der Darstellung bietet das **Kontaktverfahren**:



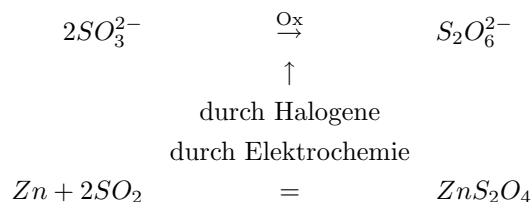
Die Herstellung von H_2SO_4 :



Ox.-Stufe	H_2SO_n	Säure	Salz	$H_2S_2O_n$	Säure	Salz
+1	-	-	-	$H_2S_2O_2$	Thioschwefelige Säure	Thiosulfite
+2	H_2SO_2	Sulfoxylsäure	Sulfoxylate	$H_2S_2O_3$	Thioschwefelsäure	Thiosulfate
+3	-	-	-	$H_2S_2O_4$	Dithionige Säure	Dithionite
+4	H_2SO_3	Schwefelige Säure	Sulfite	$H_2S_2O_5$	Dischwefelige Säure	Disulfite
+5	-	-	-	$H_2S_2O_6$	Dithionsäure	Dithionate
+6	H_2SO_4	Schwefelsäure	Sulfate	$H_2S_2O_7$	Dischwefelsäure	Disulfate
	H_2SO_5	Peroxoschwefelsäure	Peroxosulfate	$H_2S_2O_8$	Peroxodischwefelsäure	Peroxodisulfate

Tabelle 4.6: Schwefelsauerstoffsäuren

Darstellung einer Beispiele



Thiosulfate werden in der **quantitativen Analyse** und in der **Photografie** verwendet.

4.5 Die Hauptgruppe V

	N	P	As	Sb	Bi
Farbe im nicht-metallischen Zustand	farblos	farblos	gelb	gelb	-
Farbe im metallischen Zustand	-	schwarz	grau	silbrig-weiss	silber-weiss glänzend

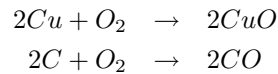
Tabelle 4.7: Die 5.Hauptgruppe

4.5.1 Stickstoff

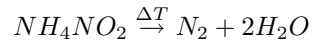
Darstellung

- Verflüssigung der Luft

- im Labor durch O_2 -Entzug



- in Reinform

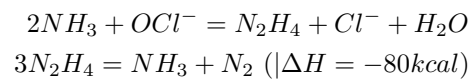


Verbindungen

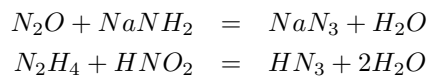
- Nitroglycerin: $(NO_2)_3$
- Silberazid: AgN_3
- $N_{23}P_1 = [N_5]^+ [P(N_3)_6]^-$

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

- Ammoniak NH_3
- Hydrazin $H_2N - NH_2$



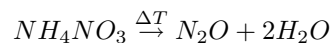
- Stickstoffwasserstoffsäure HN_3
- Azide N_3^- (Salze der HN_3)



- Verwendung: Initialsprengstoff: AgN_3 , $Pb(N_3)_2$

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

- N_2O Distickstoffmonoxid (Lachgas)



- NO



– $> 1000^\circ C$ im Lichtbogen

– Bildung von 1% NO



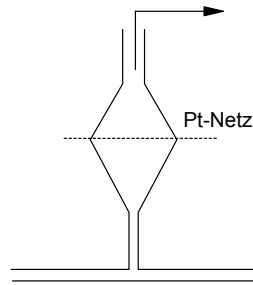
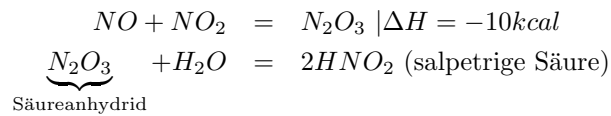
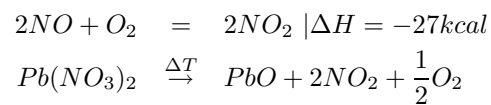


Abbildung 4.7: Ostwaldverfahren/Ammoniakverbrennung

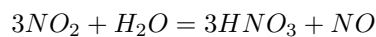
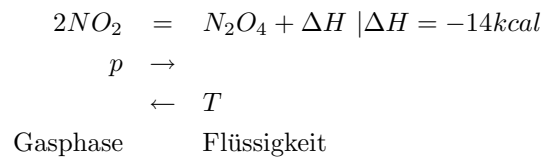
- N_2O_3



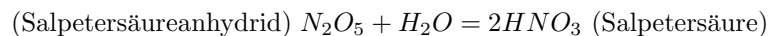
- NO_2



Dimerisierung:

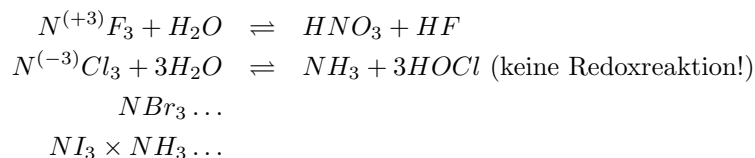


- N_2O_5



- Gasphase: N_2O_5
- Feststoff: $[NO_2]^+ [NO_3]^-$

Halogenverbindungen des Stickstoffs



NF_5 -Verbindungen sind nicht bekannt, da Stickstoff dafür zu elektronegatativ ist.

Chemische Reaktionen

- N_2 ist die thermodynamisch stabilste „N-Verbindung“

- Reaktion mit unedlen Metallen: Li_3N oder Mg_3N_2
- Natur: Nitrogenase
- technisch: **Haber-Bosch-Verfahren**

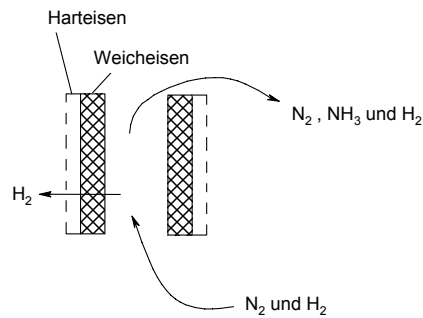
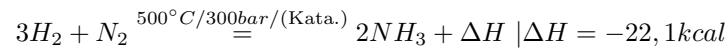


Abbildung 4.8: Das Haber-Bosch-Verfahren der Ammoniaksynthese

4.5.2 Heterogene Katalyse

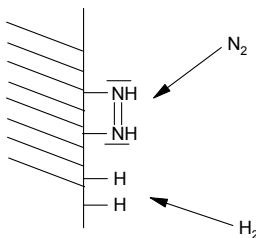
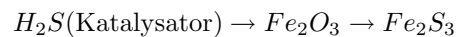


Abbildung 4.9: Die heterogene Katalyse

- Katalysator muss möglichst viele reaktive Stellen besitzen
- Fremdstoffe („Katalysatorengeifte“) müssen entfernt werden

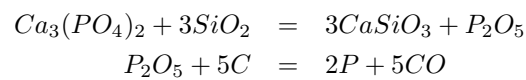


4.5.3 Phosphor

Vorkommen

- Apatit: $Ca_5(PO_4)_3X$ mit $X = \{F, Cl, OH\}$

Darstellung



Elementmodifikationen1. weißer Phosphor: P_4

- wachsw weich
- Smp. $44^\circ C$
- Sdp. $280^\circ C$
- brennt an der Luft

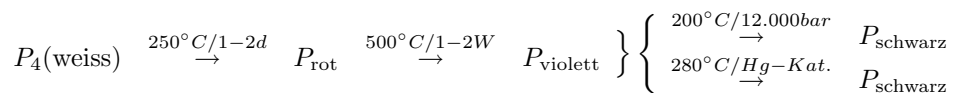
Das Verbrennen an der Luft geht zurück auf eine hohe Reaktivität, die durch die tetraedrische Koordination der vier Phosphoratome entsteht. Die extrem kleinen Bindungswinkel machen dieses Molekül instabil.

2. roter Phosphor

- nicht kristallin
- amorph

3. violetter Phosphor/Hittorfscher Phosphor

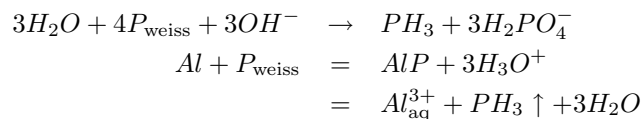
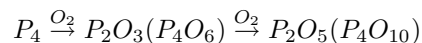
4. schwarzer Phosphor

Umwandlung der Phosphormodifikationen

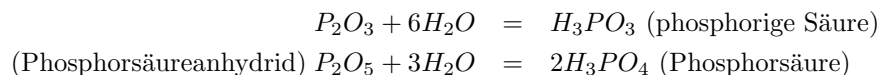
Dies ist eine „monotrope Umwandlung“ da innerhalb der Kette nur Schritte nach rechts durchführen kann, jedoch keine Rückschritte direkt möglich sind. Dazu muss die Umwandlungskette komplett durchlaufen werden. In das Gasphase bildet sich durch Temperaturerhöhung dann aus schwarzem Phosphor wieder weisser Phosphor.

Verbindungen des Phosphors**Wasserstoffverbindungen des Phosphors**

- PH_3 / Phosphin / Phospan

**Sauerstoffverbindungen des Phosphors**

Im Schritt von P_4O_6 zu P_4O_{10} findet eine Energieabgabe unter Lichtemission statt, die die eigentliche „Phosphoreszenz“ beinhaltet. Da jedoch die P_4O_6 nur schwer rein zu isolieren ist, wurde früher diese Zwischenstufe kaum wahrgenommen und der Phosphor P_4 galt als Leuchtstoff.



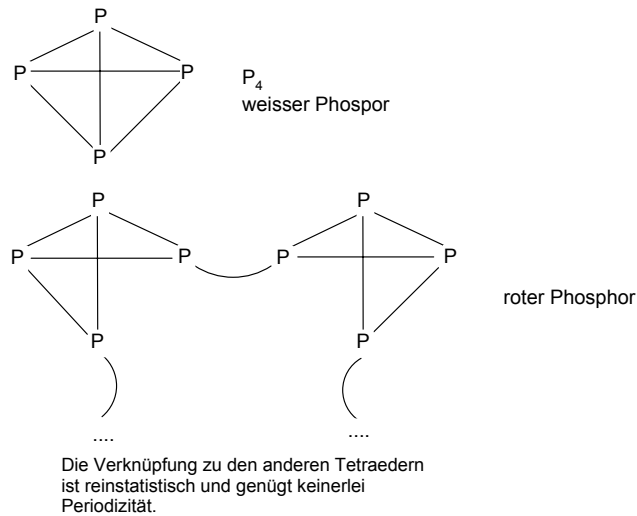


Abbildung 4.10: Weisser und Roter Phosphor

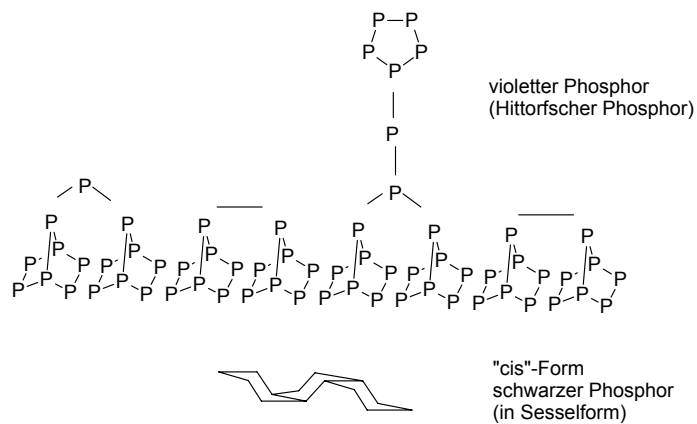


Abbildung 4.11: Violetter und Schwarzer Phosphor

4.5.4 Arsen, Antimon, Bismut

Vorkommen

- $FeAsS$ (Arsenkies)
- As_4S_4 (Realgar)
- As_2S_3 (Auripigment)
- Bi_2O_3 (W-/Bismutocker)
- Bi_2S_3 (W-/Bismutglanz)
- Sb_2S_3 (Grauspießglanz)

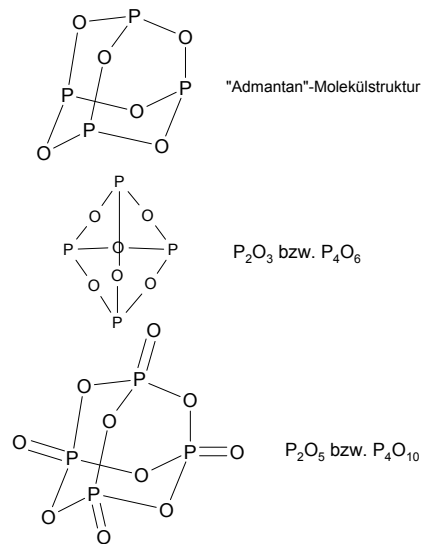
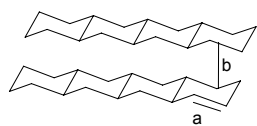


Abbildung 4.12: Oxide des Phosphors

Elementmodifikationen

- gelbes Arsen/Antimon $\rightarrow As_4, Sb_4$ (analog zum P_4 tetraedrisch)
- mehrere amorphe Modifikationen (statistisch geöffnete Tetraeder)
- graues Arsen/Antimon/Bismut

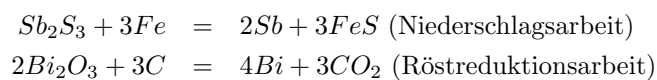


Bei "cis"-Verknüpfung des Phosphor sind die Abstände a (kovalent) und b (van-der-Waals WW) sehr unterschiedlich.

Im Verlauf über As und Sb gleichen sich die Bindungslängen an. Bei der "trans"-Verknüpfung des Bismuts dagegen sind beide Abstände nahezu identisch.

Abbildung 4.13: „trans“-Verknüpfung beim grauen As, Sb, Bi

Darstellung

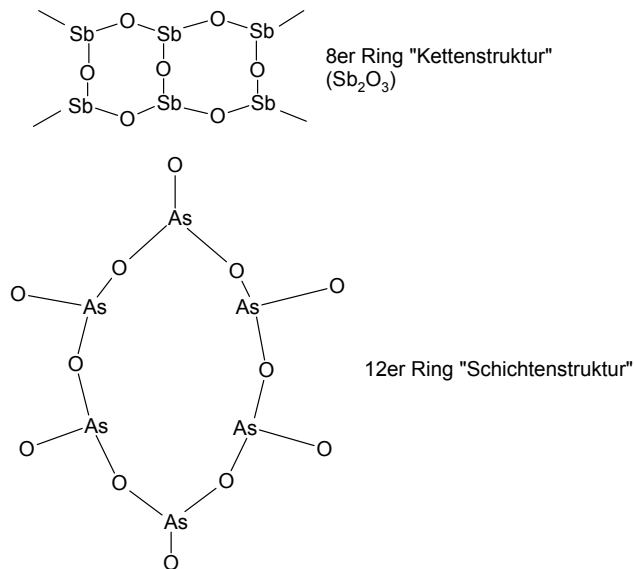


Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon und Bismut

- AsH_3 (Arsan)
- SbH_3 (Stiban)
- (BiH_3) (nicht existent)

Sauerstoffverbindungen von Arsen, Antimon und Bismut

- As_2O_3 , Sb_2O_3
- Bi_2O_3 kristallisiert als ionische Verbindung wie CaF_2 bzw. Ca_2F_4 mit einer Leerstelle ($4 * F \leftrightarrow 3 * O$)
- As_2O_5 , Sb_2O_5 , (Bi_2O_5) (unbekannt) $\rightarrow MBiO_3$ ($M = \text{Alkalimetall}$)

Abbildung 4.14: Schicht- und Kettenstruktur im 8er Sb_2O_3 -Ring und 12er As_2O_3 -Ring

H_3AsO_3	H_3SbO_3	H_3BiO_3
arsenige Säure	antimonige Säure	Bismutige Säure
← Säurestärke		

Tabelle 4.8: Tendenzen der As - Sb - Bi -Säure

4.6 Allgemeine Tendenzen im PSE

4.6.1 Stabilität von Doppelbindungen

- $p(\pi) - p(\pi)$ -Doppelbindungen

$$- \sigma(C - C): 368 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$$

$$- \pi(C = C): 136 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$$

Zwei Einfachbindungen sind energetisch günstiger als eine Doppelbindung.

$$- \sigma(Si - Si): 309 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$$

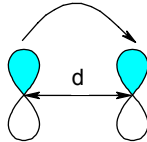
$$- \pi(Si = Si): 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Grund liegt in der Atomgröße. Die beiden Siliziumatome sind wesentlich weiter auseinander als die beiden Kohlenstoffatome.

$$\begin{aligned} r(C) &= 0,77 \text{ \AA} \\ r(Si) &= 1,17 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Durch die größeren Radien der beiden *Si*-Atome sind die Bereiche der Überlappung der beiden p_z -Orbitale deutlich geringer als bei den nahe beieinander liegenden *C*-Atomen. Dadurch haben *Si*-Atome eine deutlich geringe Tendenz Doppelbindungen auszubilden als *C*-Atome.

Überlappung bei einer Doppelbindung



Je größer d ist, desto geringer ist die mögliche Überlappung.

Abbildung 4.15: Tendenz zur Bildung von Doppelbindungen

Auswirkungen

- N_2 , aber P_4/P_X (anstatt: P_2)
- *C*: Graphit (mit Doppelbindungen), aber *Si*: Diamant (ohne Doppelbindungen)
- CO_2 , aber $(SiO_2)_n$

Trotz der **Doppelbindungsregel**, die besagt dass Doppelbindungen den Elementen der 2. Periode vorbehalten ist, liegen bei SO_3 ausschließlich Doppelbindungen vor. Der Erklärung liegt darin begründet, dass hierbei keine $p(\pi) - p(\pi)$ -Bindungen, sondern $p(\pi) - d(\pi)$ -Wechselwirkungen vorliegen. Die d-Orbitale stehen daher bei Elementen höherer Ordnung zur Verfügung und ermöglichen somit, auch bei Elementen, die nicht der 2. Periode angehören.

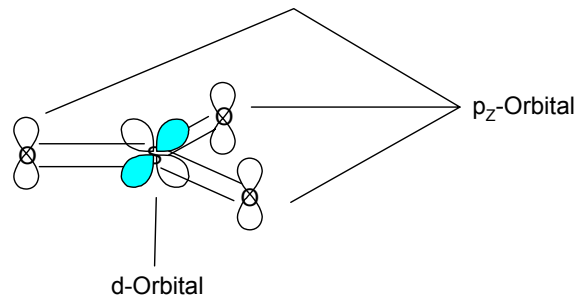
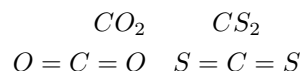


Abbildung 4.16: SO_3 -Doppelbindungen ohne d-Orbitale

Klassische Ausnahmen der Doppelbindungsregel



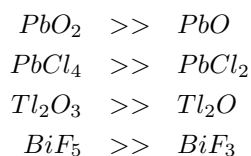
Bei CS_2 ist das Oktett nicht überschritten, obwohl S ein Element höherer Ordnung ist. Demnach sind die d-Orbitale nicht nötig, um eine Doppelbindung zu ermöglichen. Es liegt demnach eine $p(\pi) - p(\pi)$ -Doppelbindung vor.

4.6.2 Effekt des Inerten Paares (Lanthanoidenkontraktion)

Die Stabilität der Oxidationsstufe $n^+ - 2$ nimmt gegenüber der maximalen Oxidationsstufe von oben nach unten im PSE ab.

Auswirkungen

1. Oxidationskraft



⇒ *Effekt des Inerten Paares*: s^2 -Elektronen werden nicht abgegeben!

Atom	Radius
<i>Y</i>	1,78 Å
<i>La</i>	1,87 Å
<i>Zr</i>	1,59 Å
<i>Hf</i>	1,56 Å
<i>Sn</i>	1,40 Å
<i>Pb</i>	1,44 Å

Tabelle 4.9: Atomradien bei L-Kontraktion

Ion	Radius
Y^{3+}	0,93 Å
La^{3+}	1,15 Å
Zr^{4+}	0,74 Å
Hf^{4+}	0,75 Å
Sn^{4+}	0,74 Å
Pb^{4+}	0,84 Å

Tabelle 4.10: Ionenradien bei L-Kontraktion

2. Ursache: Lanthanoidenkontraktion Die Lanthanoide belegen mit ihren Elektroden zum ersten Mal die f-Orbitale. Diese besitzen 3 Knotenflächen schirmen den Kern im 3-dimensionalen Raum nicht mehr besonders gut ab. Dadurch werden die nächst äußeren Elektronen auf den höheren Energieniveaus deutlich stärker zum Kern hingezogen als die reine Kernladung vermuten lässt. Daher besitzt *Hf* einen kleineren Atomradius als *Zr*, das eine deutlich geringe Kernladung und weniger besetzte Elektronenschalen besitzt.

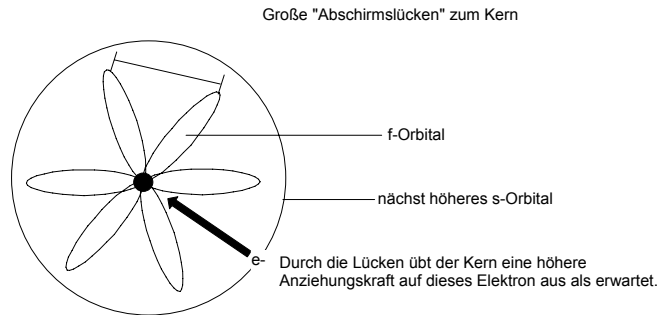


Abbildung 4.17: Lanthanoidenkontraktion

4.7 Die Hauptgruppe IV - Die Kohlenstoffgruppe

4.7.1 Kohlenstoff

Elementmodifikationen

- Diamant:
 - tetraedrische Koordination
 - sp^3 -Hybridisierung
 - Isolator
 - opt. Transparenz
 - härtestes bekanntes Material
- Graphit:
 - trigonal-planare Koordination
 - sp^2 -Hybridisierung
 - elektrische Leitfähigkeit (in Schichten)
 - schwarz
 - sehr weich

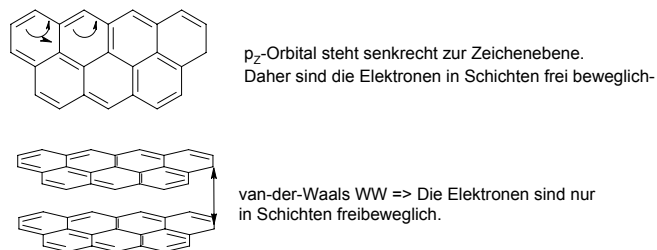


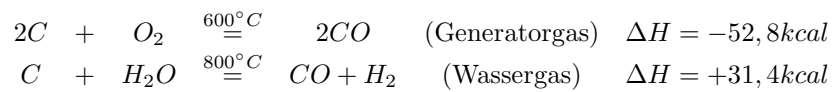
Abbildung 4.18: Graphitstruktur (Schichten)

- Fullereene:
 - benannt nach Architekt (B. Fuller)
 - stabil (C_{60})

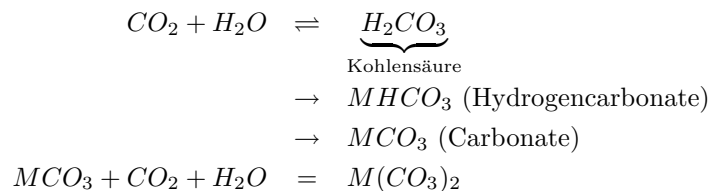
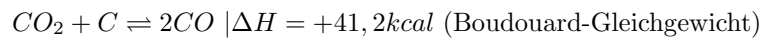
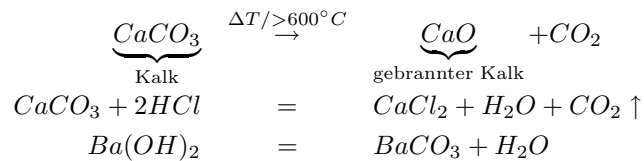
Verbindungen des Kohlenstoffs

- CO (Kohlenstoffmonoxid)
- CO_2 (Kohlenstoffdioxid)
- C_3O_2 (Kohlensuboxid)

Kohlenstoffmonoxid CO

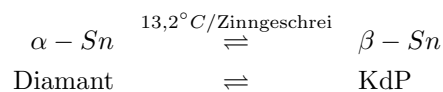


Kohlenstoffdioxid CO_2

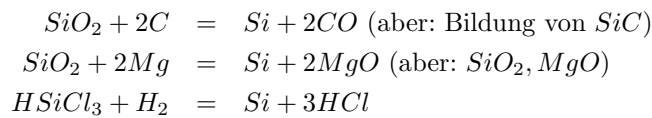


4.7.2 Silizium, Germanium, Zinn, Blei

- Si : Diamant (sp^3)
- Ge : Diamant
- Sn



- Pb : dichteste KP

Darstellung von Si  **SiO_2**

- Si ist tetraedrisch von O -Atomen koordiniert
- $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken verknüpft
- 99,9% aller Silikate sind über die Ecken verknüpft (Kanten- oder Flächenverknüpfung ist nur synthetisch herstellbar!)

Modifikationen

Die Cristoballit-Modifikation ist unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste Art.

Aufbau von Silikaten

1. **Inselsilikate:** Definierte Baugruppe aus wenigen $[SiO_4]^{4-}$ -Tetraedern
2. **Kettensilikate:** Über die Ecken verknüpfte Tetraeder aus $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ in unendlicher 1-dimensionaler Ausdehnung
3. **Ringsilikate:** Zu Ringen aus 3 oder 6 verknüpfte $[SiO_3]^{2-}$
4. **Bandsilikate:** Zwei oder drei Kettensilikate, in denen die $[Si_4O_{11}]_{\infty}^{6-}$ -Tetraeder über drei Ecken verknüpft sind
5. **Blattsilikate:** 2-dimensionale Ausdehnung von einandergeketteten Band- bzw. Kettensilikaten
6. **Gerüstsilikate:**
 - SiO_2 -Modifikation
 - partieller Ersatz von $[SiO_4]^{4-}$ durch $[AlO_4]^{5-}$, z.B.
 - $K [AlSi_3O_8]$ (Kalifeldspat)
 - Zeolithe

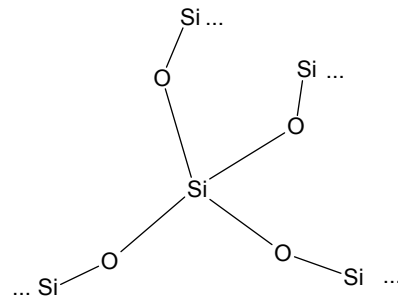
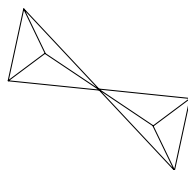
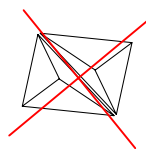


Abbildung 4.19: Silikate $[SiO_4]^{4-}$



Eckenverknüpfung



Keine Kanten- oder Flächenverknüpfung!

Abbildung 4.20: Eckenverknüpfung ist die natürlich vorkommenden Struktur der Silikate

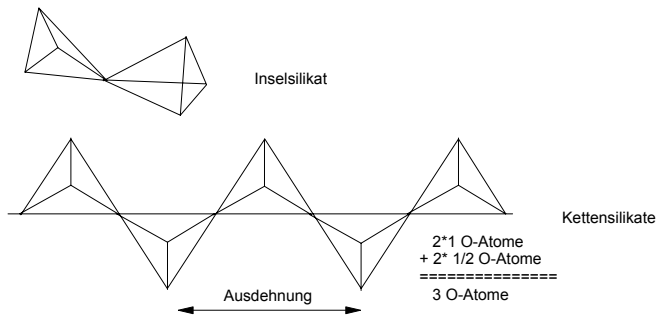


Abbildung 4.21: Insel- und Kettensilikate

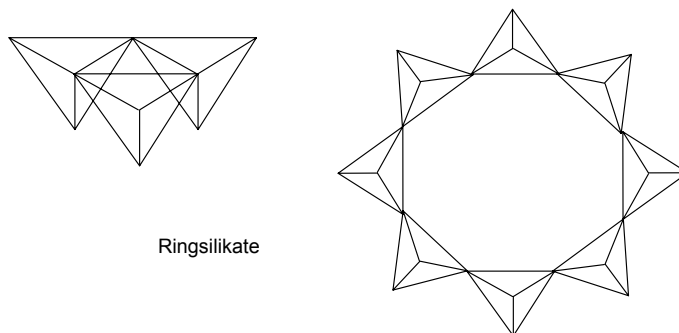


Abbildung 4.22: Ringsilikate

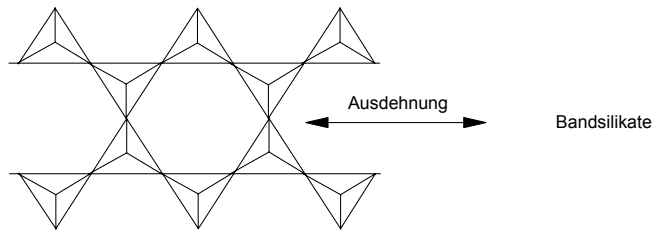


Abbildung 4.23: Bandsilikate

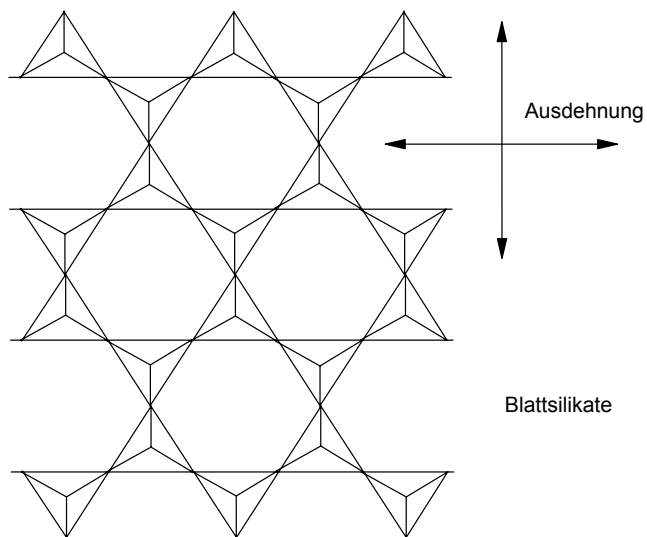
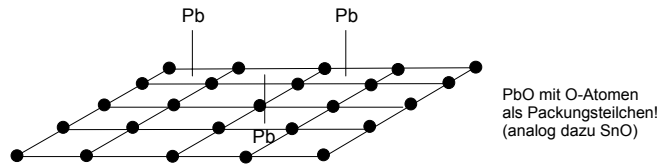
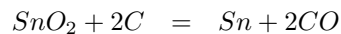
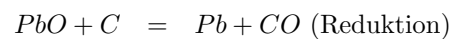
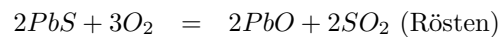


Abbildung 4.24: Blattsilikate

Abbildung 4.25: PbO -/ SnO -Struktur**Darstellung von Sn/Pb** 

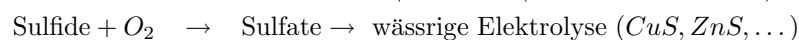
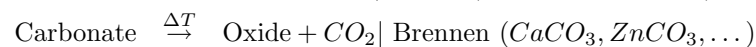
SnO_2 liegt als ionische Verbindung in einer dichtesten Kugelpackung mit O -Atomen als Packungsteilchen vor. Sn ist dabei oktaedrisch von O -Atome koordiniert. GeO_2 liegt partiell oktaedrisch koordiniert (analog zu Sn) und partiell tetraedrisch koordiniert (analog zu Si) vor.

**Oxide des Bleis**

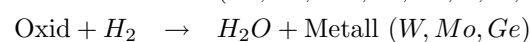
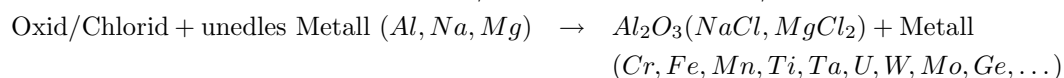
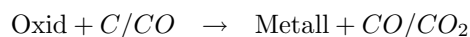
- $Pb^{+II}O$ (Bleiweiss)
- $Pb^{+IV}O_2$ (Anode im Bleiakku, starkes Oxidationsmittel)
- $Pb_2^{+III}O_3$ (als Radikal nicht stabil / $Pb^{+II}Pb^{+IV}O_3$)
- Pb_3O_4 ($[PbO][PbO_2]$)

4.8 Die Hauptgruppen I-III**4.8.1 Darstellung von Metallen**

- Wahl der Ausgangsverbindung \rightarrow Aufarbeitung

**Reduktion**

1. chemisch:



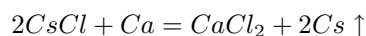
2. elektrochemisch:

(a) $Z_M < Z_{H_2O} \rightarrow$ Elektrolyse in wässriger Lösung ($Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, \dots$)

(b) $Z_M > Z_{H_2O} \rightarrow$ Schmelzflusselektrolyse (Alkali-, Erdalkalimetalle, Al)

3. thermische Zersetzung:

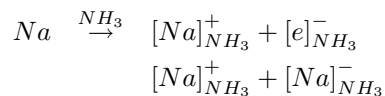
- Carbonyle, z.B. $Ni(CO)_4$
- Halogenide, z.B. TiI_4, WI_3
- Azide, z.B. MN_3 mit $M \in \{Rb, Cs, Ba\}$ \rightarrow Reinigung von Metallen



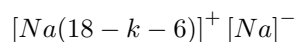
4.8.2 Alkalide

- $Na^+ \rightarrow \{Ne\}$
- $Na^- \rightarrow \{Mg\}$

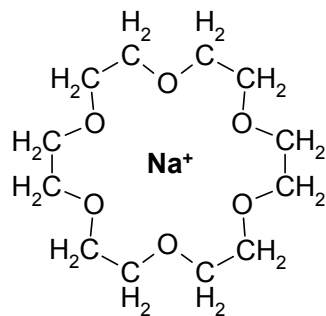
Na^- verfügt ebenfalls über eine halbwegs stabile Konfiguration, da das $2s$ -Orbital in Vollbesetzung vorliegt.



Um bei Entfernung des Ammoniaks die Verbindung von $[Na]^+$ und $[Na]^-$ zu Na zu verhindern, und das $[Na]^-$ zu erhalten benötigt man einen passenden Liganden, der dem Elektron „den Rückweg“ versperrt.



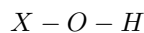
Der „18-Krone 6“-Ligand schirmt das Na^+ -Ion ab und verhindert eine Reduktion zu Na . Damit bleibt das $[Na]^-$ als **Alkalid** erhalten.



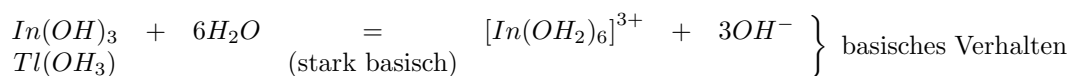
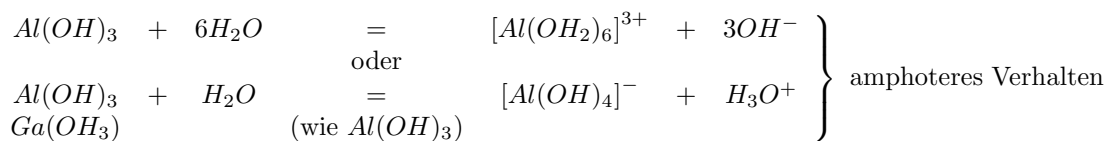
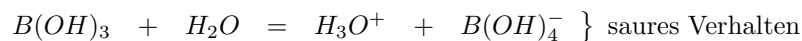
18-Krone-6 (Kronenether)

Abbildung 4.26: Der „18-Krone-6“-Ligand schirmt das Na^+ ab

4.8.3 Säure-/Basestärke



Je elektronegativer X ist, desto saurer wirkt die Substanz.



4.8.4 Bor

Vorkommen

- Kermit: $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
- Borax: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = [Na(H_2O)_5]_2^+ [B_4O_5(OH)_2]^{2-}$

Elementmodifikation

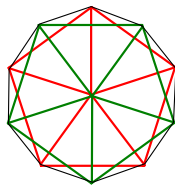


Abbildung 4.27: Ikosaeder-Struktur der Bormodifikationen

- vier Modifikationen
- unterschiedliche Verknüpfungsmuster von B_{12} -Ikosaedern

Besonderes Merkmal der Borverbindungen



1. Ausbildung von Doppelbindungen
2. Reaktion mit einer Lewis-Base
3. Mehrzentrenbindung mit 2-Elektronen-3-Zentrenbindung

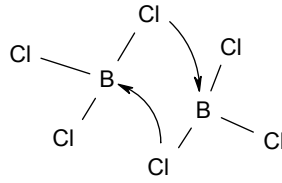
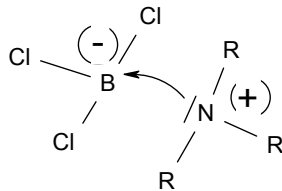
Abbildung 4.28: Borverbindungen mit e^- -Mangel

Abbildung 4.29: Borverbindungen als Lewis-Säure

Bor-Stickstoffverbindungen



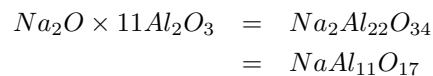
- kubisches BN \rightarrow Diamantstruktur
- hexagonales BN \rightarrow Graphitstruktur

Bor-Sauerstoffverbindungen

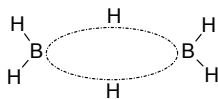
- $[BO_3]^{3-}$
- $[BO_4]^{5-}$

4.8.5 Aluminium

Da $\alpha - Al_2O_3$ und $\gamma - Al_2O_3$ bekannt waren, führten Untersuchungen dazu, dass $\beta - Al_2O_3$ mit einem Natriumanteil entdeckt wurde:



$NaAl_{11}O_{17}$ ist der beste feste, bekannte Ionenleiter, da die Na^+ -Ionen sich frei bewegen können.



Mehrzentrenbindung
2-Elektronen-3-Zentrenbindung

Abbildung 4.30: Borverbindungen als Mehrzentrenbindung

4.8.6 Alkali-/Erdalkalimetalle

- kovalenter Bindungsanteil
- Molekulare Spezies sind Elektronenmangelverbindungen

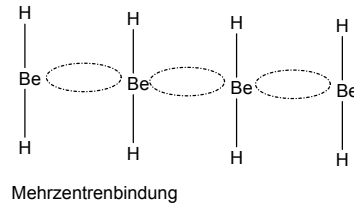
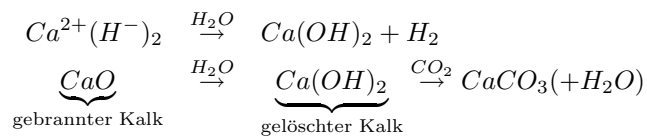


Abbildung 4.31: Alkali-/Erdalkaliverbindungen als Mehrzentrenbindung



Alkalimetall und O_2

1. $M + n * \text{O}_2 \rightarrow M_2\text{O}^{(-II)}$, z.B. $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow$ (**Oxide**)
2. $M + n * \text{O}_2 \rightarrow M_2\text{O}_2^{(-I)}$ mit $(\text{O}_2)^{2-}$, z.B. $\text{Li}_2\text{O}_2, \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow$ Überspringen der „Oxid“-Stufe \rightarrow (**Peroxide**)
3. $M + n * \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2$ mit $(\text{O}_2)^-$, z.B. $\text{KO}_2, \text{RbO}_2, \text{CsO}_2 \rightarrow$ Überspringen der „(Per)Oxid“-Stufen \rightarrow (**Hyperoxide**)
4. $M + n * \text{O}_2 \rightarrow (\text{M}_2\text{O}_3)_2$ bzw. $(\text{M}^+)_4(\text{O}_2)_2^{2-}(\text{O}_2)^{2-} \rightarrow$ Überspringen der „(Hyper)(Per)Oxid“-Stufen \rightarrow (**Sesquioxide**)
5. $M + n * \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_3$ mit $(\text{O}_3)^-$ \rightarrow Überspringen der „(Sesqui)(Hyper)(Per)Oxid“-Stufen \rightarrow (**Ozonoide**)