

1

Allgemeine Chemie

Die Wurzeln der experimentellen Naturwissenschaft Chemie reichen zurück bis ins antike Griechenland. Die alten griechischen Philosophen beschäftigten sich schon vor mehr als 2000 Jahren mit grundlegenden theoretischen Fragen zum Aufbau der Materie. Im Laufe der Jahrhunderte lernten die Menschen immer mehr durch praktische Anwendungen die Chemie im täglichen Leben nutzbar zu machen. So entwickelten sich die Handwerksgebiete Töpferei, Gerberei, Färberei, Metallurgie, Braukunst und Gewinnung von Wirkstoffen aus Heilkräutern zu unverzichtbaren Elementen der Kulturgeschichte der Menschheit, ohne die die heutige moderne Industriegesellschaft undenkbar erscheint. Im nachfolgenden Text werden einige Meilensteine der Chemiegeschichte aufgelistet, die einen Überblick über die Entwicklung der Vorstellung der Menschen vom Aufbau der Materie geben.

1.1 Historische Entwicklung von Atommodellen

Die griechischen Philosophen wie z.B. Anaximander (600 v. Chr.) glaubten, dass die gesamte Natur aus den vier Elementen Feuer, Erde, Luft und Wasser aufgebaut sei. Mit dieser Modellvorstellung lassen sich viele Naturbeobachtungen logisch erklären. So verbrennt ein Stück frisches Holz, indem Rauch (Luft) und Flammen (Feuer) entstehen. Übrig bleibt der Verbrennungsrückstand Asche (Erde) und Restfeuchtigkeit (Wasser). Demokrit benutzte 400 v. Chr. zum ersten Mal den Atom-begriff (atomos = unteilbar) im Rahmen einer philosophischen Spekulation (Atome als kleinste unteilbare Bausteine des Weltalls). Albertus Magnus gilt als einer der bedeutendsten Naturforscher des Mittelalters. Auf seine Untersuchungen aus dem Jahre 1270 n. Chr. gehen heute so wichtige Begriffe wie „Affinität“ und „chemische Verwandtschaft“ zurück. Im Jahre 1550 n. Chr. vollendete Georg Agricola sein zwölf Bände umfassendes Werk „De re metallica“, in dem er die gesamte Grubenarbeit, die Wasserhaltung in Bergwerken, die Förderung, Verhüttung sowie die chemischen Arbeiten bis zur Reingewinnung von Gold, Silber, Kupfer und Blei beschrieb. Dieses Buch wurde bis ins 19. Jahrhundert an chemischen Fachschulen benutzt.

Lavoisier formulierte im Jahre 1785 das **Gesetz von der Erhaltung der Masse** (bei einer chemischen Reaktion ist die Masse der Ausgangsstoffe gleich der Masse der Endstoffe). D.h. Kohlenstoff (C) verbindet sich mit Sauerstoff (O) zu Kohlenmonoxid (CO) gemäß der Reaktionsgleichung: $C + O \rightarrow CO$. Dabei kann man z.B. aus 12 g C und 16 g O insgesamt 28 g CO erhalten ($28 = 12 + 16$).

Proust erweiterte 1799 die Lavoisier'schen Gedanken um das **Gesetz der konstanten Proportionen** (chemische Elemente vereinigen sich immer in einem konstanten Massenverhältnis, z.B. C + O im Massenverhältnis $12/16 = 3/4$ ergibt CO; dagegen ist C + O im Massenverhältnis $8/16 = 1/2$ nicht möglich). Dalton beschrieb 1803 das **Gesetz der multiplen Proportionen** (wenn sich zwei Elemente zu mehr als einer Verbindung vereinigen können, so stehen die Gewichtsmengen, mit denen das eine Element sich mit einer gegebenen Gewichtsmenge des anderen verbindet, zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen, z.B. ein Kohlenstoffoxid (CO) enthält C und O im Massenverhältnis 3:4, ein anders Kohlenstoffoxid (CO₂) enthält C und O im Massenverhältnis 3:8. Die Sauerstoff-Massen, die sich in beiden Oxiden mit der gleichen C-Masse vereinigen, stehen also zueinander im Verhältnis 1:2). Im Jahre 1805 formulierte Dalton die Hypothese, dass alle Substanzen aus kleinen Materieteilchen verschiedener Sorten bestehen, die den verschiedenen Elementen entsprechen. Er nannte diese Teilchen Atome (griechisch atomos = unteilbar). Die uns umgebende Materie besteht aus Atomen. Dabei sind die Atome die kleinsten Bausteine der Materie, die mit konventionellen chemischen Methoden voneinander unterscheidbar sind.

Die Atomhypothese von Dalton erfuhr in den Folgejahren durch Gay-Lussac (1808) und Avogadro (1811) eindrucksvoll ihre letztendliche Bestätigung durch das „Chemische Volumengesetz“ und das „Allgemeine Gasgesetz“.

Das chemische Volumengesetz lautet: Das Volumenverhältnis gasförmiger, an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe lässt sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben, z.B. Wasserstoff und Sauerstoff reagieren im Volumenverhältnis von 2:1 zu Wasser ($2H + O \rightarrow H_2O$).

Das Gasgesetz lautet: Gleiche Volumina „idealer Gase“ enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen – Atome bzw. Moleküle, d.h.: $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen nehmen bei Normalbedingungen das Volumen von 22,4 l ein. Die Avogadro-Zahl ($6,022 \cdot 10^{23}$), früher auch Loschmidt-Konstante genannt, gibt an, wie viel Atome die Stoffmengenkonzentration von 1 mol eines Stoffes enthält.

Die Masse der Stoffmengenkonzentration von 1 mol eines Stoffes kann aus dem Periodensystem der Elemente (PSE) entnommen werden. Demnach besitzt 1 mol Kohlenstoff (C) die Masse von 12 g und enthält darin ca. $6 \cdot 10^{23}$ Kohlenstoff-Atome. Wie unvorstellbar groß diese Zahl ist, verdeutlicht das folgende Beispiel: Wollte man alle Atome von 12 g Kohlenstoff Atom für Atom manuell zählen, bräuchte man dafür ca. $6 \cdot 10^{23}$ Sekunden, wenn der Zählvorgang für jedes Atom 1 Sekunde in Anspruch nehmen würde. Das Alter des Universums beträgt ca. 15 Milliarden Jahre, das entspricht ca. $5 \cdot 10^{17}$ Sekunden.

Das würde nun bedeuten: Hätte man seit dem Beginn des Universums nach dem Urknall damit begonnen, alle C-Atome, die in 12 g Kohlenstoff enthalten sind, nach der o.g. Zählleistung von 1/s zu zählen, hätte man heute erst ein Millionstel der insgesamt notwendigen Arbeit geleistet – an einen Abschluss dieser Arbeit wäre noch lange nicht zu denken. Das Periodensystem der Elemente (PSE), in dem der systematische Aufbau der chemischen Elemente sichtbar wurde, ist von vielen Chemikern zu Beginn des 19. Jahrhunderts über Jahrzehnte hin immer weiter verbessert worden. Heute gelten der Deutsche Meyer und der Russe Mendelejev als Schöpfer dieser systematischen Darstellung. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts entdeckten die französischen Physiker Becquerel und Curie die Radioaktivität mit Hilfe eines natürlichen Uranminerals (Pechblende). In Folge wurden die drei verschiedenen Arten der radioaktiven Strahlung (α -, β - und γ -Strahlung) charakterisiert.

Der englische Physiker Rutherford untersuchte die Wechselwirkungen von α -Teilchen mit dünnen Metallfolien und leitete aus seinen Untersuchungen ein „Planetenmodell“ der Atome her. Er postulierte, dass sich in einem Atom die gesamte positive Ladung (Protonen) und fast die gesamte Masse in einem eng begrenzten Raum befinden (Atomkern). Der überwiegende Teil des Atoms besteht aus „leerem Raum“, in dem sich die Elektronen um den Kern bewegen (Atomhülle), ähnlich der Bewegung der Planeten um die Sonne. Atome bestehen also aus einem Atomkern und einer Atomhülle. Kern und Hülle besitzen gleiche, aber entgegengesetzte Ladung, die Masse eines Atoms ist fast vollständig im Kern konzentriert. Der Kern besteht aus Protonen und Neutronen (auch Nucleonen = Kernteilchen genannt), die Hülle besteht aus Elektronen. Im subatomaren Bereich können jedoch mit Hilfe physikalischer Methoden weitere Teilchen (Elementarteilchen) identifiziert werden, aus denen die Atome selbst aufgebaut sind. Im Jahre 1900 formulierte Max Planck die Quantentheorie, mit deren Hilfe nachgewiesen werden konnte, dass die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Materie nur in kleinstmöglichen Energiebeträgen (Quantelung) auftreten kann.

Im Jahre 1905 erklärte Albert Einstein den fotoelektrischen Effekt (Elektromagnetische Strahlung kann aus einer Metalloberfläche Elektronen herausschlagen) mit Hilfe der Quantentheorie. Damit konnte der elektromagnetischen Strahlung sowohl Welleneigenschaften als auch Teilcheneigenschaften zugeschrieben werden. Aus den Überlegungen von Rutherford und Planck entwickelte der dänische Physiker Niels Bohr im Jahre 1914 das Bohr'sche Atommodell. Bohr berechnete eine Folge von erlaubten Energiezuständen für das Elektron des Wasserstoffatoms. Jeder dieser erlaubten Zustände entspricht einer Kreisbahn mit einem bestimmten Radius, in dem sich das Elektron um den Atomkern bewegt.

Auch wenn das Bohr'sche Atommodell die Wirklichkeit des Atomaufbaus völlig falsch widerspiegelt, hat es sich dennoch viele Jahre in den Naturwissenschaften halten können und wird auch heute noch vielfach benutzt, da es das historisch letzte Atommodell ist, das mit einfachen Vorstellungen ohne erheblichen mathematischen Aufwand noch begreifbar ist. Im Jahre 1927 formulierte der deutsche Physiker Heisenberg die nach ihm benannte Unschärferelation. Diese besagt, dass

nicht nur Energiebeträge gequantelt auftreten, sondern auch Teilchen im subatomaren Bereich (Elektronen). Damit musste man die vereinfachte Bohr'sche Vorstellung aufgeben, dass sich Elektronen in definierten Kreisbahnen um den Kern bewegen. In der Folgezeit entwickelte der österreichische Physiker Schrödinger die nach ihm benannte Schrödinger-Gleichung. Das daraus entwickelte quantenmechanische Atommodell beschreibt den Aufenthaltsort eines Elektrons als Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Elektronendichte). Die Lösung der Schrödinger-Gleichung führt zu sog. Atomorbitalen, die durch einen Satz von vier Quantenzahlen beschrieben werden.

Verständnisfragen zum Kapitel 1.1 „Historische Entwicklung von Atommodellen“

1. Was bedeutet der griechische Begriff „atomos“?
2. Wie heißen die subatomaren Teilchen, die den Atomkern, und wie die Teilchen, die die Atomhülle bilden? In welchem Teil des Atoms konzentriert sich fast die gesamte Masse?
3. Formulieren Sie das Lavoisier'sche Gesetz von der Erhaltung der Masse. Wäre nach diesem Gesetz die Bildung von 28 g Kohlenmonoxid (CO) aus 8 g Kohlenstoff (C) und 20 g Sauerstoff (O) möglich?
4. Formulieren Sie das Proust'sche Gesetz der konstanten Proportionen. Wäre nach diesem Gesetz die Bildung von 28 g Kohlenmonoxid (CO) aus 8 g Kohlenstoff (C) und 20 g Sauerstoff (O) möglich? Wäre nach diesem Gesetz die Bildung von 14 g Kohlenmonoxid (CO) aus 6 g Kohlenstoff (C) und 8 g Sauerstoff (O) möglich?
5. Formulieren Sie das Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen. Welche Endprodukte (Kohlenstoffoxide) würden jeweils entstehen, wenn in einem Fall 4,5 g C mit 6 g O zu einem, und im anderen Fall 4,5 g C mit 12 g O zu einem anderen Endprodukt reagieren?

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kapitel 1.1 „Historische Entwicklung von Atommodellen“

1. Der Begriff „atomos“ kommt aus dem Griechischen und bedeutet „unteilbar“ oder „unteilbarer Urstoff“. Gemeint ist heute damit, dass ein Atom ein elektrisch neutrales Teilchen ist, das die kleinste, mit chemischen Mitteln nicht, wohl aber mit physikalischen Mitteln noch weiter zerlegbare Einheit eines chemischen Elementes ist und dessen Struktur die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elements bestimmen.
2. Atomkern: Nucleonen (Protonen + Neutronen); Atomhülle: Elektronen. Im Atomkern konzentriert sich fast die gesamte Masse des Atoms.
3. Lavoisier'sche Gesetz von der Erhaltung der Masse: Bei einer chemischen

Reaktion ist die Masse der Ausgangsstoffe gleich der Masse der Endstoffe. Die Bildung von 28 g Kohlenmonoxid (CO) aus 8 g Kohlenstoff (C) und 20 g Sauerstoff (O) wäre demnach möglich.

4. Proust'sche Gesetz der konstanten Proportionen: Chemische Elemente vereinigen sich immer in einem konstanten Massenverhältnis z.B. C + O im Massenverhältnis 3/4 ergibt CO. Die Bildung von 28 g Kohlenmonoxid (CO) aus 8 g Kohlenstoff (C) und 20 g Sauerstoff (O) wäre demnach nicht möglich, da die Ausgangsmassen im Verhältnis $8/20 = 2/5$, und nicht im Verhältnis 3/4 stehen. Die Bildung von 14 g Kohlenmonoxid (CO) aus 6 g Kohlenstoff (C) und 8 g Sauerstoff (O) wäre demnach möglich, da die Ausgangsmassen im Verhältnis $6/8 = 3/4$ stehen.
5. Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen: Wenn sich zwei Elemente zu mehr als einer Verbindung vereinigen können, so stehen die Gewichtsmengen mit denen das eine Element sich mit einer gegebenen Gewichtsmenge des anderen verbindet, zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen. Wenn in einem Fall 4,5 g C mit 6 g O zu einem Endprodukt reagieren, entspricht dies $C/O = 4,5/6 = 3/4$, d.h. es wird CO gebildet. Wenn im anderen Fall 4,5 g C mit 12 g O zu einem Endprodukt reagieren, entspricht dies $C/O = 4,5/12 = 3/8$. Das bedeutet die O-Massen, die sich in beiden Oxiden mit der gleichen C-Masse vereinigen, stehen also zueinander im Verhältnis 1/2. Daraus folgt das zweite Oxid muss die Formel CO_2 besitzen.

1.2 Definitionen und Begriffe

Die Wissenschaft Chemie ist die Erforschung der

- Eigenschaften
- Zusammensetzung
- Struktur
- Veränderung aller Erscheinungsformen der Materie

Materie: In der physikalischen Betrachtung der Welt ist es üblich vom Begriff Materie zu sprechen. Dabei kann man von einer sehr einfachen Definition ausgehen: Materie ist alles, was eine Masse besitzt.

Masse: Masse wiederum kann durch zwei Eigenschaften charakterisiert werden – die Trägheit und die Schwere.

Trägheit: Trägheit ist der Widerstand, den die Materie einer Geschwindigkeitsänderung entgegensetzt.

Schwere: Schwere ist die gegenseitige Anziehung von Materie im Gravitationsfeld. Unterwirft man nun die Materie einer mikroskopischen Betrachtung, kann man vom Begriff Stoff sprechen.

Stoffe: Stoffe können in Reinstoffe und Gemenge/Gemische eingeteilt werden. Die Begriffe Gemenge und Gemische werden synonym gebraucht.

Reinstoffe: Reinstoffe können Elemente oder aber auch Verbindungen sein.

Elemente: Elemente sind Stoffe, die nur aus einer einzigen Atomsorte bestehen, z.B. Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Quecksilber (Hg) oder Kohlenstoff (C). Bis heute sind insgesamt ca. 109 Elemente bekannt. Sie sind im Periodensystem der Elemente systematisch aufgelistet.

Verbindungen: Verbindungen sind Stoffe, die aus mindestens zwei verschiedenen Elementen bestehen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, wie z.B. Reaktionsverhalten, Dichte oder Wärmeleitfähigkeit, sind vollkommen anders wie die Eigenschaften der Elemente, aus denen die Verbindungen aufgebaut sind. Beispiele für Verbindungen sind Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Eisensulfat ($FeSO_4$) oder Natriumchlorid (NaCl).

Gemenge/Gemische: Gemenge/Gemische sind Zusammenmischungen aus mindestens zwei verschiedenen Reinstoffen. Durch geeignete Trennmethoden können Gemenge/Gemische in die jeweiligen Reinstoffe aufgespalten werden. Beispiele für Gemische sind Luft, Erdöl, Milch oder Kohle. Gemische können noch zudem unterteilt werden in homogene (gleichartig) und heterogene (verschiedenartig) Gemische.

Homogene Gemenge: Homogene Gemische enthalten mehrere Elemente oder Verbindungen, die auch unter Zuhilfenahme eines Mikroskops nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Solche homogenen Gemische sind Gasgemische wie z.B. Luft, echte Lösungen wie z.B. Salzlösungen oder Legierungen wie z.B. Bronze – eine Kupfer-Zinn-Legierung.

Heterogene Gemenge: In heterogenen Gemischen können entweder mit bloßem Auge oder aber mit Hilfe eines Mikroskops die Einzelbestandteile (Elementen und/oder Verbindungen) erkannt werden. Beispiele von heterogenen Gemengen/Gemischen sind Emulsionen, Suspensionen/Kolloide, Schaum, Nebel oder Rauch. Die Abbildung 1.1 zeigt die Einteilung von Stoffen im Überblick.

Bei heterogenen Gemischen wird häufig die Zustandsform (feste, flüssige oder gasförmige Phase) der gemischbildenden Elemente oder Verbindungen mit angegeben. Hierbei werden üblicherweise die Zustandsformen mit den Anfangsbuchstaben der englischen Worte für fest (= solid, Abkürzung: s), flüssig (= fluid, Abkürzung: fl)

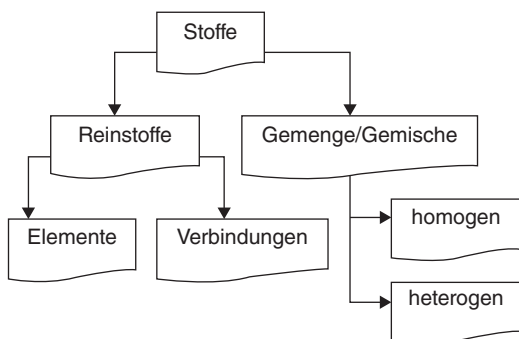


Abb. 1.1 Einteilung von Stoffen.

und gasförmig (= gaseous, Abkürzung: g) verwendet. Je nach dem, aus welchen der drei Zustandsformen ein Gemisch besteht, erhält das jeweilige Gemisch einen unterschiedlichen Klassifizierungsnamen.

So z.B. werden Gemische, die nur aus flüssigen Phasen bestehen, Emulsionen (fl/fl) genannt. Beispiel für eine Emulsion ist Salatdressing. Essig und Öl des Dressings sind zwei Flüssigkeiten, die ein solch heterogenes Gemisch ergeben.

Gemische, die einen Feststoff und eine Flüssigkeit enthalten nennt man Suspension bzw. Kolloid (s/fl), wobei der Begriff Suspension verwendet wird, wenn größere Feststoffteilchen vorhanden sind, Kolloid allerdings nur, wenn der Durchmesser der Feststoffteilchen kleiner als $0,1\ \mu\text{m}$ beträgt. Beispiel für eine Suspension ist Malerfarbe. Hierbei handelt es sich um einen festen Farbstoff, der in einem flüssigen Lösemittel fein verteilt ist.

Ein Gemisch, das eine gasförmige und eine flüssige Phase enthält, wird Schaum (g/fl) genannt. Beispiel hierfür ist die Schaumkrone eines frisch eingeschenkten Bieres. Diese besteht aus Kohlendioxid (gasförmig) und Wasser (flüssig).

Nebel (fl/g) ist ein Gemisch aus einem flüssigen und einem gasförmigen Bestandteil. Die Wetterlage Nebel, die dieser Gemengeklassifizierung ihren Namen gegeben hat, besteht aus fein verteilten flüssigen Wassertröpfchen in der gasförmigen Atmosphäre.

Rauch (s/g) ist ein Gemisch aus einem festen und einem gasförmigen Bestandteil. Der Rauch einer Feuerstelle enthält sehr kleine, aber feste Rußpartikel, die in der warmen Luft aufsteigen.

Aggregatzustand: Stoffe können je nach Temperatur und Druckverhältnissen der Umgebung in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen. Diese drei Aggregatzustände (auch Phasen genannt) unterscheiden sich in der Dichte (Masse pro Volumen) aber auch in der Kraftwirkung, die die einzelnen Teilchen zusammenhält. Die nachfolgende Abbildung 1.2 zeigt wie die Teilchen eines gegebenen Stoffes in den drei Aggregatzuständen relativ zueinander vorliegen. Im Feststoff bewirken sog. Gitterkräfte die hohe Ordnung der Teilchen auch über große Entfernungen hinweg. In der Flüssigkeit halten sog. Kohäsionskräfte, die sehr viel geringer als die Gitterkräfte sind, die Teilchen zusammen. Im Gas herrschen nur geringe Kräfte zwischen den Teilchen, so dass nur eine geringe Ordnung zwischen den Teilchen besteht.

Die verschiedenen Aggregatzustände von Stoffen können, sofern die betrachteten Stoffe stabil sind, ineinander überführt werden. So z.B. ist festes Wasser (Eis) bei Atmosphärendruck nur unterhalb $0\ ^\circ\text{C}$ existent; bei höheren Temperaturen schmilzt



Abb. 1.2 Anordnung von Teilchen und Kräfte zwischen den Stoffteilchen.

Eis zu Wasser und oberhalb 100 °C siedet flüssiges Wasser bei Normaldruck (es geht in die Gasphase über). Kühlt man gasförmiges Wasser wieder ab, wird es durch Kondensation wieder flüssig. Bei weiterem Abkühlen unter 0 °C erstarrt flüssiges Wasser und wird zu Eis. Manche Stoffe können auch direkt aus der festen Phase unter Überspringen der flüssigen Phase in die Gasphase übergehen (z.B. Iod). Diesen Vorgang nennt man Sublimieren. Der umgekehrte Vorgang „Übergang von der gasförmigen Phase direkt in die feste Phase heißt Resublimieren (z.B. Bildung von festem Kohlendioxid [CO₂] beim Öffnen eines CO₂-Feuerlöschers)“. Die Abbildung 1.3 zeigt die möglichen Phasenumwandlungen von Stoffen.

Hält man den Umgebungsdruck konstant, z.B. Atmosphärendruck, erhält man bei den Phasenübergängen fest/flüssig bzw. flüssig/gasförmig für die unterschiedlichen Stoffe definierte Temperaturwerte. Diese Temperaturwerte nennt man Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt eines Stoffes. Schmelz- und Siedepunkte von Stoffen können zur Charakterisierung von Reinstoffen, aber auch zur Abtrennung von Stoffgemischen herangezogen werden.

In einem sog. Zustandsdiagramm kann man die Erscheinungsformen eines Stoffes kenntlich machen, indem man auf der Y-Achse den Druck und auf der X-Achse die Temperatur aufträgt. Die Abbildung 1.4 zeigt beispielhaft die Phasenumwandlungen des Wassers.

Diejenige Stelle im Zustandsdiagramm, an der alle drei Phasen des Stoffes aufeinandertreffen, wird Tripelpunkt genannt. Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei 0,61 kPa sowie bei 0,0099 °C. Der Schmelzpunkt von Wasser bei 101,3 kPa (Normaldruck der Atmosphäre) liegt bei 0 °C, der Siedepunkt bei 100 °C.

Wird der Umgebungsdruck abgesenkt (z.B. im Gebirge) steigt der Schmelzpunkt und der Siedepunkt nimmt ab (im Gebirge kann der Siedepunkt von Wasser je nach Höhenlage 90 °C oder weniger betragen). Wird der Umgebungsdruck erhöht (z.B. in einem Druckkochtopf) nimmt der Schmelzpunkt ab und der Siedepunkt steigt. So kann der Siedepunkt von Wasser 120 °C oder mehr betragen. Im Vakuum des Weltalls außerhalb von Massekörpern liegt der herrschende Druck sehr deutlich unter 0,61 kPa. Daher kann dort flüssiges Wasser nicht vorliegen.

Maßeinheiten: Physikalische Größen müssen seit 1960 in den sog. SI-Einheiten (Système International d'Unités) angegeben werden. Solche SI-Einheiten sind z.B. für die Länge „Meter“, aber nicht „Meile“ oder für Leistung „Watt“, aber nicht

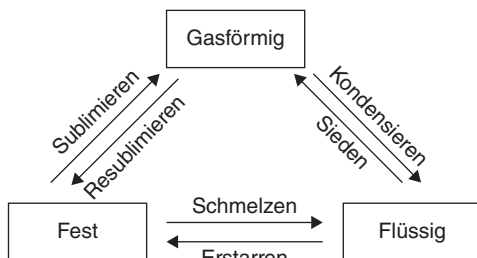


Abb. 1.3 Aggregatzustände von Stoffen und deren gegenseitige Umwandlung.

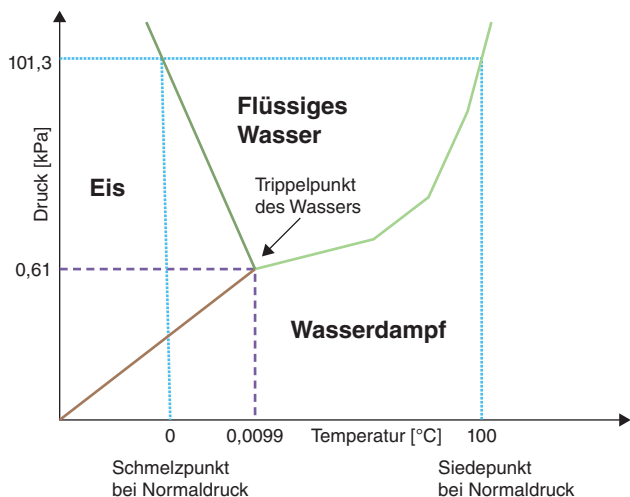


Abb. 1.4 Phasenumwandlungen des Wassers (nicht maßstabsgerecht).

PS oder für Druck „Pascal“, aber nicht „bar“. Die nachfolgende Tabelle 1.1 zeigt die sieben Basisgrößen des SI-Einheitensystems.

Aus den Basisgrößen durch Multiplikation oder Division abgeleitete Maßeinheiten zeigt die Tab. 1.2.

Weitere abgeleitete Einheiten sind z.B. die Einheit für die Energie in Elektronenvolt (eV) oder die Einheit für die Teilchenmasse in atomare Masseneinheit (u).

Die im Bereich der Chemie sehr wichtige Konzentrations- oder Gehaltsangabe eines Stoffes gelöst in einem anderen Stoff kann in den Einheiten „Masse pro Volumen“ oder auch in „Volumen pro Volumen“ vorgenommen werden (Tab. 1.3).

Manchmal muss man Teile oder Vielfache von Größen verwenden, die zu unpraktikablen Zahlenwerten führen würden. In solchen Fällen kann man die Einheiten

Tab. 1.1 Basisgrößen des SI-Einheitensystems.

Physikalische Größe	Name der Maßeinheit	Zeichen für Maßeinheit
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Stromstärke	Ampere	A
Temperatur	Kelvin	K
Lichtstärke	Candela	cd
Stoffmenge	Mol	mol

Tab. 1.2 Abgeleitete Maßeinheiten.

Physikalische Größe	Name der Maßeinheit	Zeichen für Maßeinheit
Kraft (= Masse•Beschleunigung)	Newton	N (= kg•m•s ⁻²)
Arbeit (= Kraft•Weg)	Joule	J (= N•m bzw. kg•m ² •s ⁻²)
Leistung (= Arbeit/Zeit)	Watt	W (= J•s ⁻¹ bzw. kg•m ² •s ⁻³)
Druck (= Kraft/Fläche)	Pascal	Pa (= N•m ⁻² bzw. kg•m ⁻¹ •s ⁻²)

Tab. 1.3 Konzentrations- und Gehaltsangaben.

Konzentrationsangaben	(Masse in Volumen)	Gehaltsangaben (Volumen in Volumen)
g/L	kg/m ³	mL/L
mg/L	g/m ³	Prozent % (1 zu 100)
µg/L	mg/m ³	Promille ‰ (1 zu 1000)
mmol/L	mol/m ³	ppm (parts per million)
–	–	ppb (parts per billion)
–	–	ppt (parts per trillion)

mit griechischen Vorsilben versehen (Dezimalpräfixe von Maßeinheiten), die üblicherweise in Abstufungen um den Faktor 1000 verwendet werden (Abb. 1.5).

Größenvergleiche: Die nachfolgende Abbildung 1.6 zeigt einen ingenieurmäßigen Größenvergleich am Beispiel der Länge [m].

Die Ausdehnung eines Atoms (ca. 10⁻¹² m) oder des Atomkerns (ca. 10⁻¹⁵ m) ist so gering oder die Zahl von Atomen in einem Mol Stoff (6,022 · 10²³ – diese Zahl wird auch Avogadro-Konstante genannt) ist so groß, dass man sich solche Zahlen nur schwer vorstellen kann. Daher sollen im Folgenden einige Beispiele gegeben sein, die das fast Unvorstellbare dieser Dimensionen besser erfahrbar machen sollen.

Exa	Peta	Tera	Giga	Mega	Kilo
Eg	Pg	Tg	Gg	Mg	kg
10 ⁺¹⁸	10 ⁺¹⁵	10 ⁺¹²	10 ⁺⁹	10 ⁺⁶	10 ⁺³

Atto	Femto	Pico	Nano	Micro	Milli
ag	fg	pg	ng	µg	mg
10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	10 ⁻³

Abb. 1.5 Gebräuchliche Dezimalpräfixe von Maßeinheiten am Beispiel der Masse.

10^{+18} m	Durchmesser Milchstraße
10^{+15} m	Entfernung zu Proxima Centauri
10^{+12} m	Abstand Saturn - Sonne
10^{+9} m	Abstand Erde - Mond
10^{+6} m	Deutschland
10^{+3} m	Kleinstadt
10^{+0} m	Menschen
10^{-3} m	Sandkörner
10^{-6} m	Bakterien
10^{-9} m	DNA-Moleküle
10^{-12} m	Atome
10^{-15} m	Atomkerne
10^{-18} m	Elektronen oder Quarks

Abb. 1.6 Ingenieurmäßiger Größenvergleich am Beispiel der Länge [m].

Beispiel 1: Hätte ein Atom die Größe eines Fußballstadions, entspräche der Atomkern einem Kirschkern auf dem Anstoßpunkt, und die Elektronen würden auf der Zuschauertribüne um den Anstoßpunkt umlaufen. Die Materie besteht offensichtlich aus sehr viel leerem Raum.

Beispiel 2: Wenn man die gesamte Menschheit so zusammenpressen könnte, dass der gesamte leere Raum zwischen den Atomkernen und den Atomhüllen verschwindet, könnte man diese Masse im Volumen eines Zuckerwürfels unterbringen (es entstünde quasi ein „Schwarzes Loch“).

Beispiel 3: Wenn man ein Glas mit markierten Wassermolekülen ins Meer schüttet, einige Jahrzehnte wartet, bis die Diffusion alle markierten Moleküle des Wassers homogen im Meer verteilt hat, und dann wieder ein Glas Wasser aus dem Meer schöpft, befinden sich in diesem Glas Wasser mindestens 100 markierte Wassermoleküle des ursprünglichen Glases Wassers.

Beispiel 4: Jeder Atemzug, den Sie machen, enthält mindestens 1 Atom, das Angelina Joli oder Brad Pitt (oder welchen Menschen auch immer Sie nehmen wollen) ausgeatmet hat.

Chemische Elemente: Bis heute existieren insgesamt 118 Elemente. Allerdings sind nicht alle diese Elemente stabil. Insbesondere Elemente jenseits des Elementes Uran unterliegen radioaktiven Zerfallsreaktionen.

Von diesen 118 Elementen sind 12 Elemente unter Normalbedingungen auf der Erde gasförmig (H_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2)

3 dieser 118 Elemente sind unter Normalbedingungen flüssig (Br_2 , Hg, Cn). Die restliche 103 Elemente sind Feststoffe.

Von 118 Elementen kommen 28 nicht in der Natur vor, können aber in Form instabiler Radionuklide künstlich hergestellt werden (z.B. Tc, Pm sowie die sog. Transurane).

Die Häufigkeit der Elemente in der Erdrinde zeigt die Abb. 1.7.

Die nachfolgende Abbildung 1.8 zeigt die Elementhäufigkeit in der Atmosphäre.

Chemische Verbindungen: In der Chemie existiert eine willkürliche, historisch bedingte Einteilung in organische Verbindungen (alle Kohlenstoff- und einige Siliziumverbindungen außer CO und CO₂ und anorganische Verbindungen (alle Verbindungen der übrigen Elemente).

Ca. 150 Millionen Verbindungen sind bekannt (Stand Mai 2019), davon ca. 2/3 künstlich hergestellt, die zuvor auf der Erde nicht existierten. Täglich werden ca. 40 000 neue Verbindungen entdeckt oder synthetisiert. Pro Jahr werden mehr als 500 000 Veröffentlichungen in chemischen Fachzeitschriften publiziert. Ein Wissenschaftler kann selbst unter günstigsten Bedingungen nur einen verschwindend geringen Teil dieser Fachartikel lesen.

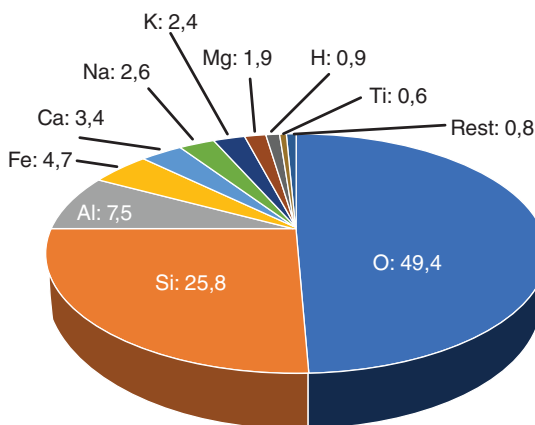


Abb. 1.7 Elementhäufigkeit in der Erdrinde.

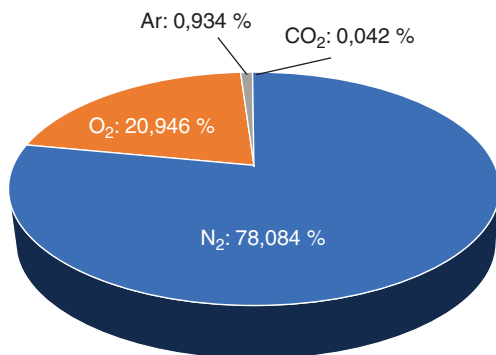


Abb. 1.8 Elementhäufigkeit in der Atmosphäre.

Verständnisfragen zum Kapitel 1.2 „Definitionen und Begriffe“

1. Ordnen Sie die nachfolgenden Stoffe nach den Kategorien „Reinstoffe“ und „Gemische“: Kupfer, Abwasser, Zahnpasta, Natronlauge, Beton, Schwefelsäure, Gold, Keramik
Reinstoff:
Gemische:
2. Ein von der Sonne ausgehender Lichtstrahl benötigt bei einer Geschwindigkeit des Lichts von 300 000 km/s acht Minuten, bis er auf der Erde ankommt. Wie groß ist die Entfernung Sonne-Erde in km? Wie viel ist das in der Einheit Terameter (Tm)?
3. Berechnen Sie den Druck, den die Lufthülle der Atmosphäre auf eine Fläche von 1 m² ausübt (Masse der Lufthülle über dieser Grundfläche: 10 000 kg; Erdbeschleunigung: 9,81 m/s²) in Pascal (Pa). Wie viel Hektopascal (hPa) sind das?
4. Bei einer Überprüfung der Fahrtüchtigkeit werden 0,5 Promille (‰) Alkohol im Blut festgestellt. Wie viel mL Alkohol sind insgesamt ins Blut der Testperson übergegangen, wenn das Blutvolumen der Testperson 5 l beträgt?
5. Wie können Sie mit Hilfe einer Waage und einem Messkolben die Dichte eines flüssigen Stoffes bestimmen?
6. Kann ein Stoff aus dem festen Zustand unter Überspringen der flüssigen Phase direkt in den gasförmigen Zustand übergehen?

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kapitel 1.2 „Definitionen und Begriffe“

1. Reinstoffe: Kupfer, Natronlauge, Schwefelsäure, Gold
Gemische: Abwasser, Zahnpasta, Beton, Keramik
2. 300 000 km/s entspr. 18 000 000 km/min, d.h.
 $18\,000\,000\text{ km} \cdot 8 = 144\,000\,000\text{ km}$ in 8 Minuten. Die Entfernung Sonne-Erde beträgt $144\,000\,000\text{ km} = 144\,000\text{ Mm} = 144\text{ Gm} = 0,144\text{ Tm}$.
3. Druck = Kraft/Fläche sowie Kraft = Masse · Beschleunigung, d.h.
Druck = Masse · Beschleunigung/Fläche
Also: Druck = $10\,000 \cdot 9,81/1\text{ [(kg} \times \text{m)/s}^2 \times \text{m}^2\text{]} = 98\,100\text{ [(kg/(s}^2 \times \text{m))]} = 98\,100\text{ Pa} = 981\text{ hPa}$. Der Luftdruck beträgt 981 hPa.
4. 100 ‰ entspr. 5 l, 1 ‰ entspr. 0,05 l, 1 ‰ entspr. 0,005 l, 0,5 ‰ entspr. 0,0025 l = 2,5 mL
Ins Blut der Testperson sind 2,5 mL Alkohol übergegangen.
5. Bestimmen der Dichte einer Flüssigkeit:
 - a) Messkolben leer wiegen
 - b) den Messkolben bis zur Markierung blasenfrei mit der Flüssigkeit füllen, danach evtl. außen anhaftende Flüssigkeit abwischen

- c) Messkolben voll wiegen
 - d) Differenz der beiden Wägungen ergibt die Masse der eingefüllten Flüssigkeit
 - e) Die Division von errechneter Masse (g) und Nennvolumen des Messkolbens (mL) ergibt die Dichte in g/mL.
6. Ja, diesen Vorgang nennt man Sublimation. Ein Beispiel für einen Stoff der sublimiert ist Iod. Der Feststoff Iod geht unter Bildung von violetten Dämpfen direkt in die Gasphase über.

1.3 Struktur des Atomkerns

Die wichtigsten Elementarteilchen sind das Proton (p^+), das Neutron (n) und das Elektron (e^-). Die nachfolgende Tabelle 1.4 zeigt die Elementarteilchen im Vergleich.

Will man den Gebrauch von solch extrem kleinen Zahlen vermeiden, kann man die angegebenen absoluten Ladungen und Massen auch durch relative Werte ersetzen. Diese erhält man, indem man die Ladung und die Masse des Elektrons gleich 1 setzt und die Ladungen und Massen von Protonen und Neutronen durch die Ladung und Masse des Elektrons dividiert (Normierung).

Damit beträgt die relative Ladung des Elektrons -1, die des Protons +1 und die des Neutrons 0. Die relative Masse des Elektrons beträgt 1, die des Protons 1836 und die des Neutrons 1839. D.h. das Proton ist 1836-mal schwerer und das Neutron 1839-mal schwerer als das Elektron.

Daher ist fast die gesamte Masse eines Atoms im Atomkern konzentriert. Gleichzeitig ist jedoch die Elektronenhülle ungefähr 100 000-mal größer als der Atomkern.

Würde man ein Atom auf die Größe eines Fußballstadions projizieren, befände sich der Atomkern Stecknadelkopf groß in der Mitte des Stadions, während sich die Elektronen auf dem Spielfeld und den Zuschauerplätzen bewegten.

Die negativ geladenen Teilchen der Hülle und die positiv geladenen Teilchen des Kerns ziehen sich gegenseitig an. Die Elektronen der Hülle stoßen sich gegenseitig ab; daher ist der Raumbedarf von Elektronen in der Atomhülle außerordentlich groß. Die Protonen des Atomkerns stoßen sich ebenfalls gegenseitig ab. Der Raumbedarf von Protonen im Atomkern ist jedoch wesentlich geringer, weil die vorhandenen ungeladenen Neutronen die Abstoßungseffekte im Kern kompensieren.

Tab. 1.4 Charakterisierung der wichtigsten Elementarteilchen.

	Symbol	Ladung (C)	Relative Ladung	Ruhemasse (kg)	Relative Masse
Elektron	e^-	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,110 \cdot 10^{-31}$	10^{-4}
Proton	p^+	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1
Neutron	n	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1

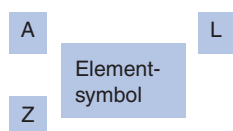
Die Beschreibung des Atomaufbaus aus Protonen, Neutronen und Elektronen ist nur eine sehr vereinfachte Darstellung. In Wirklichkeit sind Protonen und Neutronen aus kleineren Elementarteilchen, den Quarks zusammengesetzt. Bis heute sind mehr als 100 weitere Elementarteilchen (z.B. Neutrinos, Positronen, Mesonen etc.) bekannt. Die Elementarteilchenphysik, ein Spezialgebiet innerhalb der Physik beschäftigt sich mit deren Beschreibung – für die Betrachtung chemischer Reaktionen spielt sie keine Rolle und wird in Folge auch nicht weiter erörtert.

1.3.1 Ordnungszahl und Massenzahl

Die chemischen Elemente werden nach der Anzahl der in ihrem Atomkern auftretenden Protonen geordnet. Daher wird die Zahl der Protonen (= Ladungen) eines Atomkerns auch Kernladungszahl oder Ordnungszahl bezeichnet. Die Massenzahl eines Atomkerns gibt die Summe der Nucleonen (Protonen + Neutronen) wieder, da die Masse eines Atomkerns in erster Näherung durch die Nucleonenzahl bestimmt wird; die Masse der Elektronen kann hierbei vernachlässigt werden (siehe Tab. 1.4). Damit ist jeder Atomkern durch Ordnungszahl und Massenzahl eindeutig definiert (Abb. 1.9).

In einer normierten Schreibweise werden Ordnungszahl **Z** (tief) und Massenzahl **A** (hoch) eines Atoms dem Elementsymbol vorangestellt.

Handelt es sich bei dem betrachteten Atom nicht um ein neutrales, nach außenhin ungeladenes Atom, sondern um ein geladenes Atom (Ion), dem aus der Gesamtheit der Elementarteilchen ein Elektron entrissen worden ist (positiv geladenes Atom = Kation), wird dieser Elektronendefizit durch eine positive Ladung **L+** (hochgestellt) am Ende des Elementsymbols kenntlich gemacht. Bei einem negativ



A = Massenzahl = $Z + N$ (N = Neutronenzahl;
 $N \geq Z$; Neutronen sind „Kitt“ für Protonen,
 da Protonen sich gegenseitig abstoßen würden)

Z = Protonenzahl = Ordnungszahl im PSE
 = Kernladungszahl

L = Ladungszahl

Beispiele: ^1_1H , $^2_1\text{H(D)}$, $^3_1\text{H(T)}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}^{2-}$, $^{208}_{82}\text{Pb}^{2+}$.

Abb. 1.9 Ordnungszahl und Massenzahl zur Charakterisierung eines Atoms.

geladenen Atom (Anion), das ein Elektron mehr enthält, als Protonen vorhanden sind, wird der Elektronenüberschuss durch eine negative Ladung L- (hochgestellt) symbolisiert.

Die Schreibweise ${}^1_1\text{H}$ bedeutet: Das Wasserstoff-Atom enthält 1 Proton, kein Neutron und 1 Elektron. Die Schreibweise ${}^3_1\text{H}$ bedeutet: Das Wasserstoff-Atom enthält 1 Proton, zwei Neutronen und 1 Elektron. Eine alternative Bezeichnung für diese spezielle Art Wasserstoff ist Tritium. Die Schreibweise ${}^{18}_8\text{O}^{2-}$ bedeutet: Das Sauerstoff-Atom enthält 8 Protonen, 10 Neutronen und 10 Elektronen. Die Schreibweise ${}^{208}_{82}\text{Pb}^{2+}$ bedeutet: Das Blei-Atom enthält 82 Protonen, 126 Neutronen und 80 Elektronen.

1.3.2 Isotope und Nuklide

Das Element mit der Ordnungszahl 1 (Wasserstoff) kann 0, 1 oder 2 Neutronen bei unterschiedlichen Massenzahlen besitzen. Solche „Varianten“ des Elementes Wasserstoff nennt man Isotope.

Allgemein sind Isotope Kerne des gleichen Elementes (gleiche Ordnungszahl) mit verschiedener Massenzahl. Sehr häufig wird bei Darstellung der verschiedenen Isotope eines Elementes die Ordnungszahl der Einfachheit halber weggelassen. Die Wasserstoff-Isotope werden damit wie folgt geschrieben: ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$. Im Falle des Wasserstoffs besitzen die Isotope ${}^2\text{H}$ und ${}^3\text{H}$ sogar eigene Abkürzungen und Namen (${}^2\text{H}$: D = Deuterium; ${}^3\text{H}$: T = Tritium). Ebenso sind die nachfolgenden „Varianten“ des Elementes Blei Isotope: ${}^{204}\text{Pb}$, ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$, ${}^{208}\text{Pb}$.

Beliebige Kerne verschiedener Elemente werden häufig als Nuklide bezeichnet, d.h. Nuklid ist die Bezeichnung für irgendeine Sorte Kern, z.B. ${}^3\text{H}$, ${}^{14}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ oder ${}^{207}\text{Pb}$ sind vier verschiedene Nuklide. Ein Nuklid ist ein Kern, der durch Kernladungszahl Z und Massenzahl A charakterisiert ist.

Zurzeit sind etwa 2700 Nuklide (verteilt auf 118 Elemente) bekannt. Davon sind 270 Nuklide stabil, d.h. sie unterliegen keinem radioaktiven Zerfall. Solche stabilen Nuklide sind z.B.:

- ${}^9\text{Be}$ (100 %)
- ${}^{16}\text{O}$ (99,759 %), ${}^{17}\text{O}$ (0,037 %), ${}^{18}\text{O}$ (0,204 %)
- ${}^{19}\text{F}$ (100 %)
- ${}^{35}\text{Cl}$ (75,53 %), ${}^{37}\text{Cl}$ (24,47 %)

Die Prozentzahlen in den Klammern geben die natürliche Häufigkeitsverteilung der Isotope auf der Erde an. Die Elemente Beryllium (Be) und Fluor (F) sind sog. Reinelemente und kommen auf der Erde nur in diesen Isotopen vor.

Weitere 70 Nuklide sind radioaktiv, deren Aktivität jedoch natürlichen Ursprungs ist. Solche natürlichen Radionuklide sind z.B.:

- ${}^{235}\text{U}$ ($t_{1/2}$ = 700 Millionen Jahre)
- ${}^{238}\text{U}$ ($t_{1/2}$ = 4,5 Milliarden Jahre)

- ^{232}Th ($t_{1/2} = 14$ Milliarden Jahre)
- ^{216}Po ($t_{1/2} = 0,158$ s)

In Klammern ist die jeweilige Halbwertszeit $t_{1/2}$ ergänzt. Die Halbwertszeit eines Radionuklides ist diejenige Zeit, die vergeht, bis von der ursprünglich vorhandenen Menge des Radionuklides genau die Hälfte zerfallen ist. Nach einer weiteren Halbwertszeit ist von der ursprünglichen Hälfte nochmals die Hälfte zerfallen und nach einer weiteren Halbwertszeit und so weiter (Tab. 1.5).

Das bedeutet, dass nach 7 Halbwertszeiten von der ursprünglichen Menge der Substanz nur noch weniger als 1 % vorhanden sind. Der Zerfall eines Radionuklids folgt also einem Exponentialgesetz und wird als Reaktion 1. Ordnung bezeichnet. In der Analytik kann man davon ausgehen, dass ein Analyt dessen Vorhandensein auf weniger als 1 % der Ausgangsmenge abgenommen hat, nicht oder kaum mehr nachweisbar sein wird.

Daher ist ^{235}U ($t_{1/2} = 700$ Millionen Jahre) nach $4,9 \cdot 10^9$ Jahren (700 000 000 a \cdot 7) weitestgehend zerfallen. Po ($t_{1/2} = 0,158$ s) wird bereits nach ca. 1,1 Sekunden ($0,158$ s \cdot 7) weitestgehend zerfallen sein.

Im Zuge eines solchen Zerfallsprozesses kann lebensbedrohliche α -, β - oder γ -Strahlung (ionisierende Strahlung) freigesetzt werden.

Weitere ca. 2360 Nuklide sind ebenfalls radioaktiv, aber künstlichen Ursprungs, d.h. diese Nuklide sind durch Menschen im Zuge von Kernwaffenexplosionen und dem Betrieb von kerntechnischen Anlagen erzeugt worden. Solche künstlichen Radionuklide sind z.B.:

- ^{93}Tc , und 26 weitere Isotope des Technetiums,
- ^{141}Pm , und 24 weitere Isotope des Prometiums,
- ^{238}Pu ($t_{1/2} = 88$ Jahre),
- ^{260}Lr ($t_{1/2} = 3$ Minuten)

Tab. 1.5 Zerfall einer radioaktiven Substanz.

Zeitpunkt (in Halbwertszeiten)	Menge des Radionuklids (%)
0	100
1 Halbwertszeit	50
2 Halbwertszeiten	25
3 Halbwertszeiten	12,5
4 Halbwertszeiten	6,25
5 Halbwertszeiten	3,13
6 Halbwertszeiten	1,56
7 Halbwertszeiten	0,78

1.3.3 Kernreaktionen und Strahlungsarten

Kernreaktionen sind Vorgänge, bei denen sich Kernladungszahlen (Z) oder Neutronenzahlen (N) von Atomen ändern. Solche Kernumwandlungen gehen einher mit der Emission von Strahlung. Es gibt verschiedene Strahlungsarten: α -Strahlung, β -Strahlung, γ -Strahlung sowie Neutronenstrahlung.

α -Strahlung sind Atom-Kerne des ${}^4\text{He}$ -Nuklids (${}^4\text{He}^{2+}$), die beim Zerfall radioaktiver Isotope als Bruchstücke entstehen können (z.B.: ${}_{92}^{238}\text{U} \rightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$). Beim α -Zerfall wird somit die Ordnungszahl Z sowie die Massenzahl A des Ausgangskerns Uran (z.B. ${}_{92}^{238}\text{U}$) um zwei Einheiten sowie um vier Einheiten vermindert.

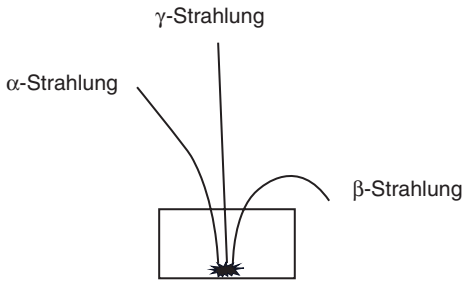
Damit beträgt die Ordnungszahl Z^* sowie die Massenzahl A^* des Endkerns Thorium (${}_{90}^{234}\text{Th}$) $Z^* = Z - 2$ sowie $A^* = A - 4$. Die beim α -Zerfall freiwerdende Energie beträgt 4,9 bis 11 MeV, die Reichweite in Luft ca. 10 cm. Die Geschwindigkeit von Helium-Kernen, die beim α -Zerfall aus Atomkernen herausgeschleudert werden, beträgt ca. 15 000 km/s. Aus dieser hohen Geschwindigkeit und der damit verbundenen hohen kinetischen Energie (Bewegungsenergie) der α -Strahlen erklärt sich die Gefährlichkeit der Strahlung für lebende Organismen. Durch Kollision von α -Strahlen mit Körperzellen können vielfältige Reaktionen im Zellgewebe ausgelöst werden, die von Funktionsstörungen bis hin zum Zelltod reichen können.

β -Strahlung sind schnelle Elektronen (e^-), die im Atomkern durch die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton gebildet werden ($n \rightarrow p^+ + e^-$). Aus dem Atomkern werden diese Elektronen sodann mit hoher Energie herausgeschleudert (z.B. ${}_{90}^{234}\text{Th} \rightarrow {}_{91}^{234}\text{Pa}^+ + e^-$). Beim β -Zerfall wird somit die Ordnungszahl Z des Ausgangskerns Thorium um eine Einheit erhöht, die Massenzahl A bleibt dagegen erhalten. Damit beträgt die Ordnungszahl Z^* des Endkerns Protactinium (${}_{91}^{234}\text{Pa}$) $Z^* = Z + 1$.

Die beim β -Zerfall freiwerdende Energie beträgt 0,02 bis 4 MeV, die Reichweite in Luft bis zu 10 m. Die Geschwindigkeit dieser Elektronen kann bis zu 300 000 km/s (Vakuumlichtgeschwindigkeit) betragen. Auch im Fall der β -Strahlung resultiert die Gefährlichkeit der Strahlung aus der hohen kinetischen Energie der Teilchen.

γ -Strahlung sind elektromagnetische Wellen von sehr hoher Frequenz (harte Röntgenstrahlung). Diese entstehen, wenn ein angeregter Atomkern (z.B.: ${}_{56}^{137m}\text{Ba}$ – das „m“ steht für metastabil) in einen Grundzustand von geringerem Energieinhalt (z.B.: ${}_{56}^{137}\text{Ba}$) übergeht. Dabei werden sowohl Ordnungszahl Z als auch Massenzahl nicht verändert, Elementumwandlung findet nicht statt, es ändert sich nur der Energieinhalt des Kerns. Die meisten α - und β -Zerfälle sind zusätzlich von γ -Strahlung begleitet. Die freiwerdende Energie der γ -Strahlung beträgt 0,1 bis 1 MeV, die Reichweite in Luft ist unbegrenzt. γ -Strahlung bewegt sich mit ca. 300 000 km/s (Vakuumlichtgeschwindigkeit) durch den Raum. Hierin ist die Gefährlichkeit der γ -Strahlung für Lebensformen begründet.

Neutronenstrahlung sind schnelle Neutronen, die durch α -Beschuss aus dem Atomkern herausgeschossen werden. Die dabei freiwerdenden Energien betragen



Radioaktive Substanz in einer Bleiabschirmung innerhalb eines Magnetfeldes

Abb. 1.10 Ablenkung von α -, β - und γ -Strahlung im magnetischen Feld.

bis zu 8 MeV, die Geschwindigkeit dieser Neutronen beträgt mehrere Hundert km/s, die Reichweite in Luft ist fast unbegrenzt.

An der Art der Ablenkung von Strahlung im magnetischen Feld kann entschieden werden, ob es sich um α -, β - oder γ -Strahlung handelt (Abb. 1.10).

α -Strahlung (positive Ladung und hohe Masse) wird gering in Richtung der negativen Seite des Magnetfeldes abgelenkt. β -Strahlung (negative Ladung und geringe Masse) wird stark in Richtung der positiven Seite des Magnetfeldes abgelenkt. γ -Strahlung (nicht geladen und keine Masse) wird überhaupt nicht abgelenkt.

Die „Konzentrationsangabe“ bei Radionukliden erfolgt nicht wie bei anderen Chemikalien in g/L oder mol/L, sondern in der Einheit Bq/L (Bq = Becquerel, benannt nach einem französischen Kernphysiker). Man spricht in diesem Zusammenhang auch nicht von Konzentration, sondern von Aktivität, da das Becquerel ein Maß für die Anzahl der Kernumwandlungen darstellt.

1 Becquerel (Bq) = 1 Zerfall pro Sekunde, d.h. ein Radionuklid, welches im statistischen Mittel in einer Sekunde eine Kernumwandlung zeigt, besitzt die Aktivität von 1 Bq. Vor 1985 war es üblich die Aktivität eines Radionuklides in der Einheit Curie (Ci) anzugeben (benannt nach der französischen Kernphysikerin Curie). Ein Curie war definiert als die Aktivität die 1 g des Elementes Radium (Ra) hervorruft. Heute darf diese Einheit nicht mehr verwendet werden. Sollen alte Aktivitätsangaben von der alten Einheit Ci auf die neue Einheit Bq umgerechnet werden, gilt folgender Zusammenhang: $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$.

1.3.4 Natürliche und künstliche Radionuklide

Es gibt zahlreiche natürliche primordiale (schon seit Entstehung der Erde vorhandene) Radionuklide. Einige dieser Radionuklide lassen sich in drei sog. Zerfallsreihen einordnen. Diese Zerfallsreihen sind Sequenzen von α - und β -Zerfällen, die mit einem Radionuklid besonders hoher Halbwertszeit beginnen und mit einem stabilen Nuklid enden. Die Thorium-Zerfallsreihe beginnt mit dem α -Strahler ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,4 \cdot 10^9 \text{ a}$) und endet mit dem stabilen ^{208}Pb . Zwischen Anfangs- und Endglied dieser Zerfallsreihe befinden sich mehrere kurzlebige Radionuklide (Abb. 1.11).

Eine weitere Zerfallsreihe ist die Actinium-Zerfallsreihe. Diese beginnt mit dem α -Strahler ^{235}U ($t_{1/2} = 7 \cdot 10^8 \text{ a}$) und endet mit dem stabilen ^{207}Pb . Zwischen Anfangs- und Endglied dieser Zerfallsreihe befinden sich auch hier mehrere kurzlebige Radionuklide (Abb. 1.12).

Die Uran/Radium-Zerfallsreihe beginnt mit dem α -Strahler ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9 \text{ a}$) und endet ebenfalls mit einem stabilen Pb-Isotop, und zwar dem ^{206}Pb (Abb. 1.13).

Zudem sind eine Reihe von weiteren langlebigen Radionukliden bekannt, die sich nicht in eine der drei zuvor genannten Zerfallsreihen einordnen lassen, wie das ^{40}K , das in nicht unerheblichem Maße zur natürlichen Radioaktivität beiträgt (Abb. 1.14, linke Spalte).

Durch kosmische Strahlung, die auf die Erdoberfläche trifft, werden weitere Radionuklide erzeugt, deren Halbwertszeiten wesentlich geringer sind, als die der primordialen Radionuklide, wie z.B. ^3H (Tritium) mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren oder ^{14}C , mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren (Abb. 1.14, rechte Spalte).

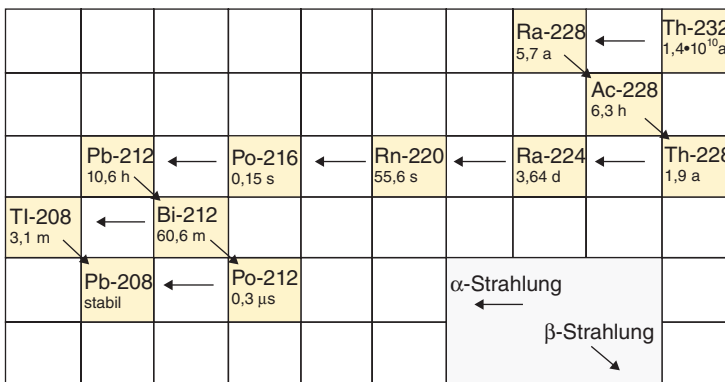


Abb. 1.11 Thorium-Zerfallsreihe.

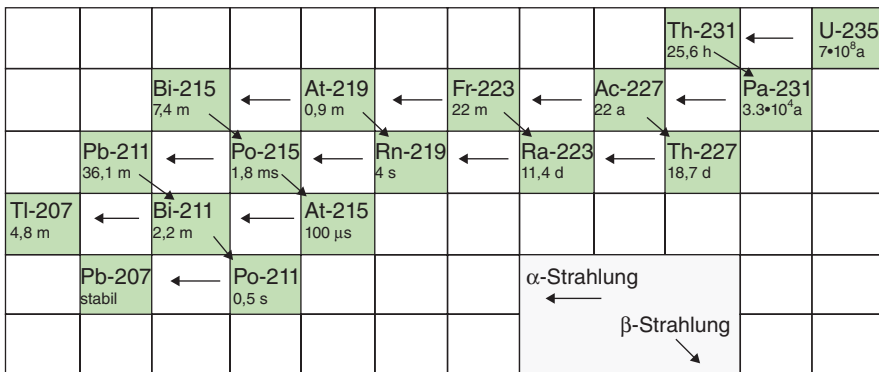


Abb. 1.12 Actinium-Zerfallsreihe.

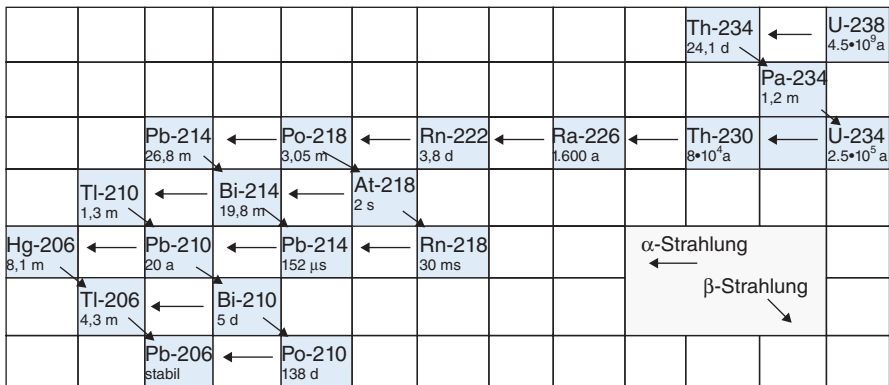


Abb. 1.13 Uran/Radium-Zerfallsreihe.

Primordiale Radionuklide außerhalb von Zerfallsreihen		Durch kosmische Strahlung erzeugte Radionuklide	
Nuklid	Halbwertszeit (a)	Nuklid	Halbwertszeit
K-40	$1,28 \cdot 10^9$	H-3	12,3 a
Rb-87	$4,8 \cdot 10^{10}$	Be-7	53,3 d
In-115	$4 \cdot 10^{14}$	C-14	5730 a
La-138	$1,3 \cdot 10^{11}$	Na-24	15 h
Nd-144	$2,1 \cdot 10^{15}$	Al-26	$7,16 \cdot 10^5$ a
Sm-147	$1 \cdot 10^{11}$	P-32	14,3 d
Re-187	$5 \cdot 10^{10}$	Cl-36	$3 \cdot 10^5$ a
Pt-190	$6,1 \cdot 10^{11}$	Ar-39	269 a
Pb-204	$1,4 \cdot 10^{17}$	Kr-81	$2,1 \cdot 10^5$ a

Abb. 1.14 Weitere natürliche Radionuklide, links: Natürliche primordiale Radionuklide, außerhalb von Zerfallsreihen, rechts: Durch kosmische Strahlung erzeugte Radionuklide.

Neben diesen natürlichen Radionukliden gibt es noch eine Vielzahl von weiteren künstlichen Radionukliden, die durch Atombomben oder Störungen in Kernreaktoren freigesetzt worden sind.

Oberirdisch durchgeführte Kernwaffentests sowie Störfälle in Kernreaktoren führen zur Freisetzung von erheblichen Mengen an Radionukliden in die Atmosphäre. Darunter befinden sich auch besonders gefährliche Isotope des Plutoniums, wie ^{239}Pu und ^{240}Pu mit Halbwertszeiten von 24 000 und 6550 Jahren.

Manche dieser Radionuklide reichern sich ganz spezifisch in bestimmten Körperorganen (z.B. ^{90}Sr im Knochenmark oder ^{131}I in der Schilddrüse) an und können damit bei vermehrter Aufnahme im Körper zur irreversiblen Schädigung dieser Organe beitragen (Tab. 1.6).

Auch heute noch leiden viele Menschen der Ukraine oder in Japan an den Spätfolgen der Radionuklid-Aufnahme durch den Reaktorunfall von Tschernobyl bzw. Fukushima.

Viele Radionuklide können aber auch gezielt in der Medizin zu diagnostischen Zwecken eingesetzt werden. Hierbei macht man sich zunutze, dass gerade einige

Tab 1.6 Durch militärische oder zivile Kerntechnik freigesetzte Radionuklide.

Nuklid	Aktivität in 10^{18} Bq	Halbwertszeit (Jahre)	Wirkung auf Organ
^3H	240	12,3	Ganzkörper
^{90}Sr	0,6	0,6	Knochenmark
^{131}I	700	0,02	Schilddrüse
^{137}Cs	1	30,2	Ganzkörper
^{239}Pu	0,01	24 000	Knochen/Lunge

Tab. 1.7 Radionuklide in der Medizin.

Untersuchtes Organ	Angewendete Radionuklide
Gehirn	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
Leber	$^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{198}Au
Lunge	$^{81\text{m}}\text{Kr}$, $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{133}Xe
Niere	^{51}Cr , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{203}Hg
Schilddrüse	$^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{123}I , ^{125}I , ^{131}I
Skelett	^{85}Sr , $^{87\text{m}}\text{Sr}$

Radionuklide bevorzugt in bestimmten Organen angereichert werden. Da die entsprechenden Radionuklide in extrem kleinen Konzentrationen eingesetzt werden, überwiegen manchmal die Vorteile der Diagnostik die Nachteile der Strahlenbelastung. Einige Beispiele für die Verwendung von Radionuklide in der Medizin sind in der Tab. 1.7 angegeben. Die dort genannten Isotope $^{99\text{m}}\text{Tc}$ und $^{87\text{m}}\text{Sr}$ sind sog. Metastabile Zustände (Kennbuchstabe m), die nach kurzer Zeit in die stabilen Zustände ^{99}Tc und ^{87}Sr durch Emission von γ -Strahlung übergehen.

1.3.5 Energiegewinnung durch Kernspaltung und Kernfusion

In Mineralen natürlich vorkommendes Uran besteht zu etwa 99,27 % aus dem Isotop ^{238}U , 0,72 % aus dem Isotop ^{235}U , und 0,01 % aus den Isotopen ^{234}U und ^{236}U .

Das Uranisotop ^{235}U ist durch thermische Neutronen spaltbar und damit neben dem äußerst seltenen, aber aus Uran erzeugbaren Plutonium-Isotop ^{239}Pu das einzige natürlich vorkommende Radionuklid, mit dem eine selbsterhaltende Kernspaltungsreaktion möglich ist. Daher findet ^{235}U Verwendung als Primärenergieträger in Kernkraftwerken und in Forschungsreaktoren und in Kernwaffen. Zur Verwendung in zivilen Kernreaktoren muss allerdings der ^{235}U -Gehalt auf ca. 3 bis 4 %

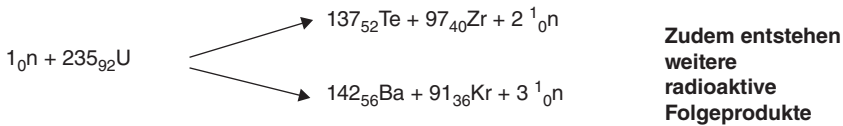


Abb. 1.15 Kernspaltung von ${}^{235}\text{U}$.

angereichert werden. Forschungsreaktoren und Kernwaffen können bis zu 93 % angereichertes ${}^{235}\text{U}$ enthalten. Die energieliefernde Kernspaltung läuft ab, wenn ${}^{235}\text{U}$ mit thermischen Neutronen reagiert (Abb. 1.15).

Die im Zuge dieser Reaktion freiwerdenden 2 bzw. 3 Neutronen führen letztlich zu einer Kettenreaktion, bei der immer höhere Raten an Brennstoff gespalten werden. Damit der Prozess nicht außer Kontrolle gerät, muss der immer größer werdende Neutronenüberschuss gedämpft werden. Dies geschieht durch Neutronenabsorber wie Cadmium oder Bor.

Den Aufbau eines Leichtwasser-Kernreaktors zur Energiegewinnung zeigt die Abb. 1.16.

Die Brennelemente bestehen aus Urandioxid-Pallets, in denen ${}^{235}\text{U}$ bis auf ca. 3 % angereichert ist. Die Kühlflüssigkeit (zumeist Wasser) bremst die hohe Geschwindigkeit der freiwerdenden Neutronen, es entstehen sog. Thermische Neutronen, die in der Lage sind, weitere Uranatome zu spalten.

Die Steuerelemente können in den Reaktor hinein- und auch wieder herausgefahren werden und regulieren damit den Neutronenstrom. Bei vollständig eingefahrenen Steuerelementen würde die Kernspaltung zum Erliegen kommen, bei vollständig herausgefahrenen Steuerstäben würde die Kernspaltung außer Kontrolle geraten. Der extreme Temperaturanstieg könnte in letzter Konsequenz zu einer Kernschmelze führen.

Die Abbildung 1.17 zeigt die Energieumwandlungen bei einem Kernkraftwerk mit Siedewasserreaktor (ohne Darstellung des Sicherheitsbehälters). Hier wird Kernenergie in elektrische Energie umgewandelt.

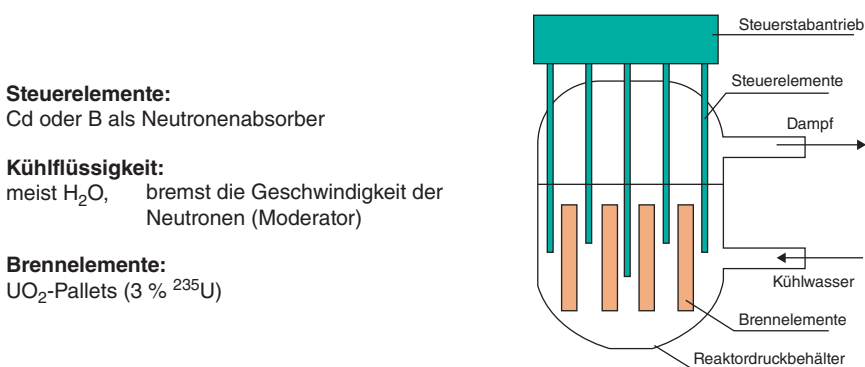


Abb. 1.16 Aufbau eines Leichtwasser-Kernreaktors zur Energiegewinnung.

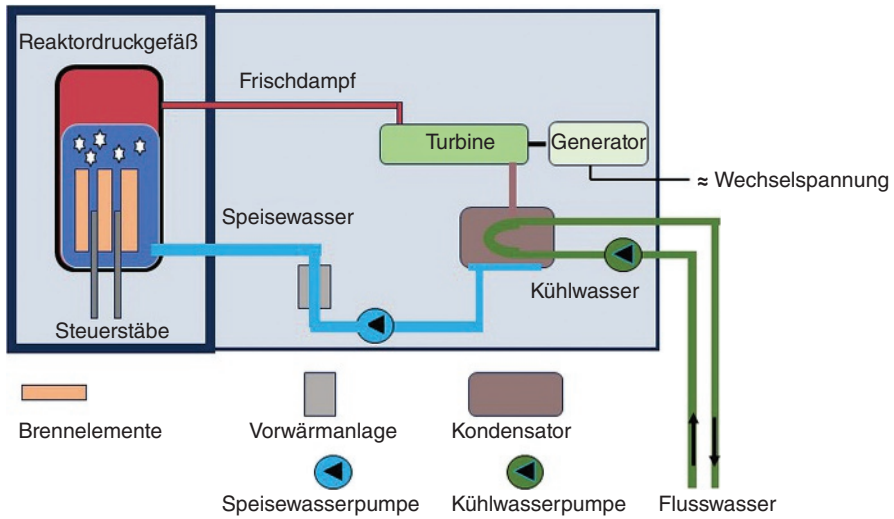


Abb. 1.17 Energieumwandlungen bei einem Kernkraftwerk.

Die Abbildung 1.18 zeigt hierzu im Vergleich die Energieumwandlungen bei einem Kohlekraftwerk, bei der chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird.

Wenn zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie fossile Rohstoffe verwendet werden, wie das bei Kohle-, Gas- oder Ölfeuerung der Fall ist, wird über den Rauchgaskanal sehr viel CO_2 in die Atmosphäre eingetragen. Die Verfahren tragen also sehr stark zum Treibhauseffekt auf der

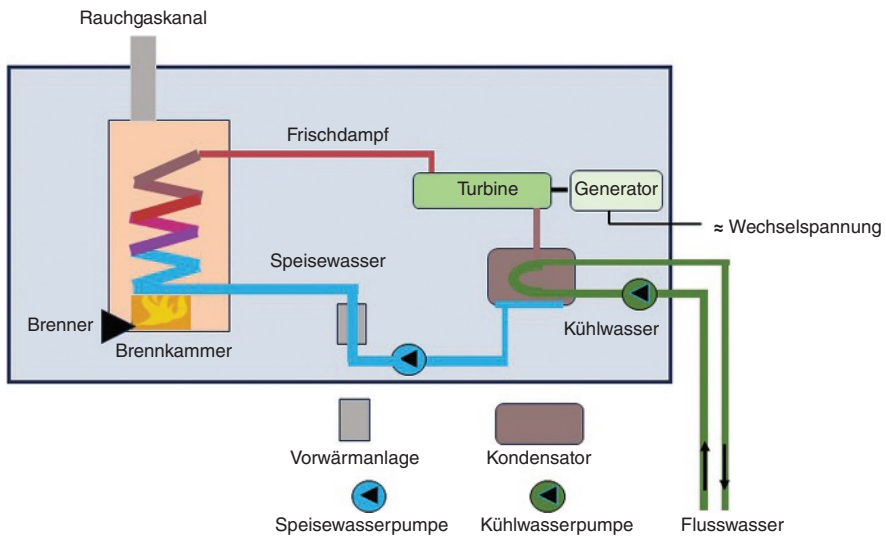


Abb. 1.18 Energieumwandlungen bei einem Kohlekraftwerk.

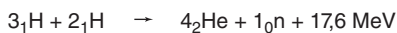
Erde bei. Wird als Brennstoff Wasserstoff verwendet, der z.B. mit Hilfe von Windkraftanlagen durch Elektrolyse hergestellt worden ist, ist die Energieumwandlung klimaneutral.

Die Energieumwandlung in einem Kernkraftwerk ist nahezu klimaneutral, da im Prozess kein CO_2 gebildet und in die Atmosphäre freigesetzt wird. Allerdings ist die Technik mit hohen Sicherheitsrisiken verbunden. Von den z.Z. betriebenen 440 Atomreaktoren weltweit sind bereits 4 Reaktoren durch einen GAU (größter anzunehmender Unfall) zerstört und enorme Mengen an radioaktiven Partikeln in die Umwelt freigesetzt worden. Im Jahr 1986 ereignete sich der Reaktorunfall in Tschernobyl, der im Wesentlichen auf prinzipielle technische Mängel des in der Sowjetunion entwickelten Reaktortyps zurückgeführt werden kann. Im Jahr 2011 wurden 3 Reaktoren in Fukushima durch eine Naturkatastrophe zerstört. Aufgrund dieser Unfälle haben Italien und Deutschland ihre Energieerzeugung mit Hilfe der Kerntechnik beendet. Belgien und die Schweiz haben den Atomausstieg angekündigt bzw. in die Wege geleitet.

Im April 2023 wurden in Deutschland die letzten drei Atomkraftwerke vom Netz genommen und werden nun zurückgebaut. Allerdings gibt es in Deutschland auch nach 44 Jahren intensiver Suche nach einem Endlager für hochradioaktive Abfälle immer noch keine befriedigende Lösung.

Bei der Kernfusion werden Protonen bei extrem hohem Druck und extrem hohen Temperaturen in elektromagnetischen Feldern eingeschlossen. Bei Temperaturen von ca. 100 Millionen Grad findet eine Verschmelzung von Wasserstoff zu Helium statt. Dabei wird die Massendifferenz zwischen Produkten und Edukten gemäß $E = m \cdot c^2$ in Energie umgewandelt. In der Sonne werden pro Sekunde 700 Milliarden Kilo Wasserstoff in 695 Milliarden Kilo Helium umgesetzt. Die verbliebenen 5 Milliarden Kilo Wasserstoff werden in Energie (überwiegend Photonen und Neutrinos) umgewandelt (Abb. 1.19).

In der Sonne werden daher gewaltige Energiemengen freigesetzt. Die Nutzbarmachung dieses Prozesses wird bereits seit 2007 am internationalen ITER-Versuchskernfusionsreaktor im südfranzösischen Kernforschungszentrum Cadarache erforscht. ITER wird als gemeinsames Forschungsprojekt der sieben gleichberechtigten Partner EU, welche die 27 EU-Staaten, das Vereinigte Königreich und die Schweiz vertritt, USA, China, Südkorea, Japan, Russland und Indien entwickelt, gebaut und betrieben.



Vergleich der Energiefreisetzung verschiedener Prozesse

Kohlekraftwerk	1 kg Steinkohle	→	8 kWh
Brennstoffzelle	1 kg Wasserstoff	→	33 kWh
Kernspaltung	1 kg Uran	→	23 Mio kWh
Kernfusion	1 kg D/T-Gemisch	→	100 Mio kWh

Abb. 1.19 Prozess der Kernfusion und Vergleich der Energiefreisetzung verschiedener Energiegewinnungsprozesse.

Verständnisfragen zum Kapitel 1.3 „Aufbau der Materie“

1. Wie heißen die wichtigsten Elementarteilchen, wo befinden sich diese und wie stehen die Massen- und Ladungsverhältnisse zueinander?
2. Was bedeutet das Symbol $^{206}_{82}\text{Pb}^{2+}$?
3. Das Element Uran ($Z = 92$) kommt in der Natur in Form der drei Isotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U vor. Wie viele Protonen und Neutronen hat jeder dieser Kerne?
4. Was ist jeweils α -, β - und γ -Strahlung?
5. Was ist der Unterschied zwischen Kernspaltung und Kernfusion?

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kapitel 1.3 „Aufbau der Materie“

1. Protonen und Neutronen befinden sich im Atomkern und Elektronen in der Atomhülle. Protonen und Neutronen besitzen nahezu die gleiche Masse (das Neutron ist geringfügig schwerer als das Proton). Das Elektron ist ca. um den Faktor 1836-mal leichter als das Proton. Das Proton trägt eine positive Ladung, das Neutron ist ungeladen und das Elektron trägt eine negative Ladung.
2. Mit diesem Symbol ist gemeint, dass es sich um das Blei-Isotop (Ordnungszahl 82) mit der Masse 206 (82 Protonen sowie 124 Neutronen – $206 = 82 + 124$) handelt. Im Speziellen liegt nicht das Element Blei, sondern das zweifach positive Blei-Kation vor.
3. Uran-Isotope: Die Massenzahl $A = \text{Protonenzahl } Z + \text{Neutronenzahl } N$
 ^{234}U : Massenzahl $A = 234$, d.h. 92 Protonen + 142 Neutronen
 ^{235}U : Massenzahl $A = 235$, d.h. 92 Protonen + 143 Neutronen
 ^{238}U : Massenzahl $A = 238$, d.h. 92 Protonen + 146 Neutronen
4. α -Strahlung sind Atom-Kerne des ^4He -Nuklids ($^4\text{He}^{2+}$), die beim Zerfall radioaktiver Isotope als Bruchstücke entstehen können. β -Strahlung sind schnelle Elektronen (e^-), die im Atomkern durch die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton gebildet werden ($n \rightarrow p^+ + e^-$). γ -Strahlung sind elektromagnetische Wellen von sehr hoher Frequenz (harte Röntgenstrahlung).
5. Bei der Kernspaltung wird Energie frei, wenn spaltfähige Kerne wie z.B. $^{235}_{92}\text{U}$ mit thermischen Neutronen reagieren und dabei kleinere Spaltprodukte wie z.B. Tellur- und Bariumisotope gebildet werden. Bei der Kernfusion verschmelzen Wasserstoff-Isotope zu Heliumkernen. Dabei wird noch deutlich mehr Energie freigesetzt, wie bei der Kernspaltung.

1.4 Struktur der Atomhülle

Der Aufbau des Atomkerns aus Protonen bestimmt die Art der chemischen Elemente. Das Element Wasserstoff (H) verfügt über ein Proton, das Element Helium

(He) über 2 Protonen, das Element Sauerstoff (O) über 8 Protonen, das Element Blei (Pb) über 82 Protonen. Die meisten Elemente sind zudem Mischungen aus verschiedenen Isotopen (z.B. ^1H , ^2H , ^3H oder ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O); diese Isotope kommen durch Variationen der Neutronenzahlen zustande. Dennoch zeigen alle drei genannten Sauerstoff-Isotope gleiche chemische Eigenschaften, da die chemischen Eigenschaften der Elemente entscheidend von der Struktur der Elektronenhülle bestimmt werden. Alle chemischen Reaktionen finden allein unter Beteiligung der Elektronenhülle statt. Elementumwandlungen, wie sie im Falle von radioaktiven Zerfallsprozessen vorkommen, sind nur möglich unter Beteiligung von Prozessen im Atomkern. Solche Elementumwandlungen sind physikalische Reaktionen und mit herkömmlichen chemischen Reaktionen nicht zu erreichen. Für die Betrachtung chemischer Reaktionen ist daher der Aufbau der Atomhülle von entscheidender Bedeutung.

Die verschiedenen Atommodelle haben sich in den letzten 100 Jahren entsprechend der experimentellen Fortschritte immer weiterentwickelt. Wichtige Stationen der Modellentwicklung waren das Rutherford'sche Atommodell, das Bohr'sche Atommodell, die Quantentheorie von Max Planck sowie das wellenmechanische Atommodell von Schrödinger und Heisenberg.

1.4.1 Rutherford'sches Atommodell

Der britische Physiker Ernest Rutherford verblüffte 1911 die Fachwelt mit einem sehr eigentümlichen Experiment. Er beschoss eine sehr dünne ca. 0,0004 mm dicke Blattgold-Folie (ca. 1000 bis 2000 Atomlagen) mit α -Teilchen, ausgehend von einem Radium-Präparat und registrierte den Durchgang dieser α -Teilchen durch die Metallfolie auf einem Fluoreszenzschirm (Abb. 1.20).

Zur damaligen Zeit glaubte man, das Atom bestünde aus gleichmäßig verteilter, positiv geladener Masse, in der sich die negativ geladenen Elektronen bewegen. Nach diesem Atommodell sollten die hochenergetischen He^{2+} -Kerne nahezu unverändert durch die Goldfolie mit ihren weit verteilten positiven Ladungen hindurchgehen. Allerdings wurden die α -Teilchen breit gestreut und sogar 1 von 20 000 Teilchen wurde von der Goldfolie zurück gestreut. Ernest Rutherford selbst machte den Vergleich, das wäre so als würde man mit einer Kanone auf ein Seidenpapier schießen und gelegentlich würde die Kanonenkugel vom Seidenpapier abprallen und zum Ausgangspunkt zurückfliegen.

Rutherford ermittelte die Ablenkwinkel der Lichtblitze auf dem Fluoreszenzschirm und wie häufig jeder einzelne Ablenkwinkel auftrat. Damit konnte er das Atommodell so abändern, dass die positiven Ladungen der Goldatome auf einem extrem kleinen Raum

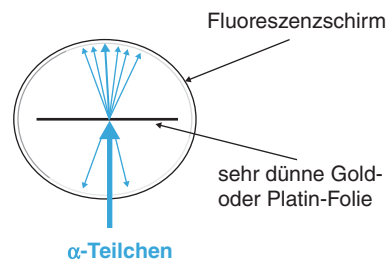


Abb. 1.20 Aufbau des Rutherford'schen Streuversuchs mit α -Teilchen.

konzentriert sind und die Elektronen sich in weiter Entfernung von der konzentrierten positiven Ladung verteilen. Das Atom besteht aus Atomkern und Atomhülle, Kern und Hülle besitzen gleiche, aber entgegengesetzte Ladung, die Masse eines Atoms ist fast vollständig im Kern konzentriert. Der Kern besteht aus Protonen und Neutronen (Neutronen waren damals allerdings noch nicht bekannt), die Hülle besteht aus Elektronen. Gemäß dieser Modellvorstellung werden die hochenergetischen α -Teilchen beim Durchgang durch die Goldfolie überwiegend nur geringfügig abgelenkt, da sie im Wesentlichen durch den freien Raum fliegen und nur durch die Annäherung an den Atomkern minimal abgelenkt werden. Trifft ein α -Teilchen aber frontal auf einen Atomkern, was allerdings nur sehr selten passiert, wird das α -Teilchen durch die Kollision mit einer geballten positiven Ladung auf engstem Raum zum Ausgangspunkt des α -Teilchens zurückkehren.

Rutherford entwickelte daher folgerichtig ein „Planetenmodell der Atome“ (Abb. 1.21), in dem die Elektronen die Protonen umkreisen, ähnlich wie im Sonnensystem die Planeten auf definierten Bahnen die Sonne umkreisen. Wie im Sonnensystem ist fast die gesamte Masse im Kern konzentriert, die Elektronenhülle besitzt eine vergleichsweise geringe Masse und nimmt ein sehr großes Raumvolumen ein.

Aus der Elektrizitätslehre ist das Coulomb-Gesetz bekannt: Die Größe der elektrostatischen Anziehungskraft F_{el} zwischen zwei Ladungen, die sich im Abstand r voneinander befinden, ist dem Produkt der beiden Ladungen direkt und dem Quadrat ihres Abstandes umgekehrt proportional.

$$F_{\text{el}} = f \cdot \frac{-e_0 \cdot +e_0}{r^2}$$

mit e_0 = Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19}$ C und

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

mit ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante = $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}$

Aus der Mechanik ist das Newton'sche Gravitationsgesetz bekannt. Die Größe der Gravitationskraft F_{g} zwischen zwei Massen, die sich im Abstand r voneinander

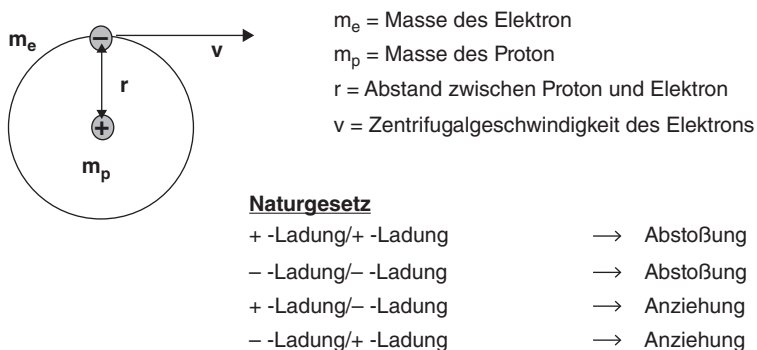


Abb. 1.21 Atommodell des Wasserstoffatoms nach Rutherford.

befinden, ist dem Produkt der beiden Massen direkt und dem Quadrat ihres Abstandes umgekehrt proportional.

$$F_g = G \cdot \frac{m_e \cdot m_p}{r^2}$$

mit G = Gravitationskonstante = $6,673 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$

$$\text{Anziehungskraft } F_a = F_{el} + F_g$$

$$F_a \approx F_{el} \text{ (Atome) und } F_a \approx F_g \text{ (Planeten)}$$

Zentrifugalkraft F_{cf} und Anziehungskraft F_a müssen dem Betrag nach gleich groß, aber entgegengerichtet sein, damit Elektron auf Umlaufbahn um Proton verbleibt.

$$F_{cf} = -F_a$$

$$F_{cf} = m_e \cdot \frac{v^2}{r}$$

$$F_{cf} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e_0 \cdot +e_0}{r^2}$$

$$\text{also: } m_e \cdot \frac{v^2}{r} = \frac{-e_0 \cdot +e_0}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\text{multiplizieren mit } r: m_e \cdot v^2 = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Das ist die Bahnstabilitätsbedingung, die von jedem Elektron eingehalten werden muss.

Rutherford-Atommodell beruht zwar auf der klassischen Mechanik, steht aber im Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik. Eine auf einer Kreisbahn umlaufende elektrische Ladung müsste ständig elektromagnetische Strahlung aussenden. Dies würde kontinuierlich zu einem Energieverlust und damit einer Geschwindigkeitsverringerung führen. Letztlich würde das Elektron innerhalb des Bruchteils einer Sekunde auf einer Spiralbahn in den Atomkern stürzen. Daraus folgt, dass das Rutherford'sche Atommodell so nicht richtig sein kann.

Ein weiterer Grund, warum das Rutherford'sche Atommodell nicht der Realität entsprechen kann, liegt im Wasserstoff-Linienspektrum – die Feinstruktur der Emissionslinien des Wasserstoffs sind nicht erklärbar. Um das zu verstehen, muss zunächst die Quantentheorie von Max Planck behandelt werden.

1.4.2 Quantentheorie von Max Planck

Die Quantentheorie ist die theoretische Grundlage der modernen Physik. Mit ihr wird das natürliche Verhalten von Materie und Energie auf atomarer und subatomarer Ebene erklärt. Die von Planck aufgestellte Formel lautet $\Delta E = h \cdot \nu$. Diese besagt, dass Teilchen eine elektromagnetische Strahlung nur in diskreten Energiebeträgen von $h \cdot \nu$, den sog. Quanten aufnehmen oder abgeben können. Hierbei ist h eine neue Naturkonstante, das sog. Planck'sche Wirkungsquantum – sie beträgt $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. ν ist die Frequenz der Strahlung in s^{-1} . Der kleinstmögliche Energiebetrag ist daher $h \cdot \nu$, aber auch $2 \cdot h \cdot \nu$, $3 \cdot h \cdot \nu$, bzw. $n \cdot h \cdot \nu$ ist möglich, nicht aber z.B. $2,5 \cdot h \cdot \nu$.

Man kann die Planck-Gleichung anstatt mit der Frequenz der Strahlung auch mit der Wellenlänge verknüpfen, da $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ist. Hierbei ist c die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Strahlung im Vakuum ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) und λ die Wellenlänge der Strahlung in m. Dann lautet die Planck-Gleichung

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Das bedeutet: Die kleinstmögliche durch Materie aufzunehmende oder abzugebende elektromagnetische Strahlung ist umgekehrt proportional zu deren Wellenlänge. Der Proportionalitätsfaktor ist das Produkt aus zwei Naturkonstanten, dem Planck'schen Wirkungsquantum und der Lichtgeschwindigkeit. Darüber hinaus können nur ganzzahlige Vielfache dieses kleinsten Energiebetrages aufgenommen oder abgegeben werden.

Dies bedeutete einen Bruch mit dem physikalischen und philosophischen Prinzip der Stetigkeit von Vorgängen in der Natur, laut dem es keine sprunghaften Veränderungen geben sollte.

Die Energie eines Zustandes kann sich also nicht kontinuierlich, sondern nur in Energiequanten von $h \cdot \nu$ bzw. $h \cdot c \cdot 1/\lambda$ ändern. Wenn man eine elektromagnetische Strahlung auf eine materielle Probe sendet (man kann so die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung beobachten), kann diese Strahlung reflektiert werden (z.B. bei einem Spiegel), sie kann aber auch aufgenommen werden (z.B. Aufheizen eines Autos im Sonnenlicht).

Die Aufnahme von Strahlung ist verbunden mit der Anregung von Elektronen im Grundzustand ($n = 0$) in einen angeregten, energetisch höher liegenden Zustand ($n = 1, n = 2$, bzw. $n = i$). Aus Gründen der Energieerhaltung muss der Betrag der Energieaufnahme genau der Anregungsdifferenz der Elektronen entsprechen. Eine solche Energieaufnahme von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung bezeichnet man als Strahlungsabsorption. Das vorliegende System mit angeregten Elektronen ist nur eine relativ kurze Zeit stabil (nur ca. 10^{-5} bis 10^{-8} Sekunden) und kehrt wieder in den Grundzustand zurück. Dabei muss genau die vorher aufgenommene Energie auch wieder abgegeben werden (Energieerhaltung). Diese Energieabgabe erfolgt häufig auch wieder in Form von elektromagnetischer Strahlung. Diesen Vorgang der Energieabgabe bezeichnet man als Strahlungsemission (Abb. 1.22).

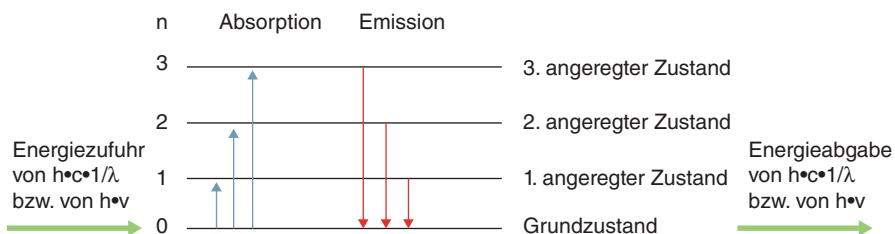


Abb. 1.22 Energieniveaus eines Zustandes in Intervallen von $h \cdot c \cdot 1/\lambda$ bzw. $h \cdot \nu$.

Mithilfe von elektromagnetischer Strahlung der geeigneten Wellenlänge/Energie kann man somit definierte Anregungsprozesse von Atomen oder Molekülen durchführen und diese Prozesse letztlich auf spektroskopische Prüfmethoden anwenden (Tab. 1.8). Solche spektroskopischen Prüfmethoden werden später behandelt.

Beaufschlagt man eine gasförmige Wasserstoff-Probe mit elektromagnetischer Strahlung, wird das Elektron der Wasserstoffatome aus dem elektronischen Grundzustand in viele verschiedene angeregte Zustände übergehen und anschließend aus den angeregten Zuständen in den Grundzustand zurückfallen.

Dabei werden übergangsspezifische elektromagnetische Strahlungsemissionen freigesetzt, die man letztlich genau vermessen kann. Der Schweizer Mathematiker und Physiker Johann Jakob Balmer ermittelte bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts die Emissionslinien des Wasserstoffs im sichtbaren Wellenlängenbereich und fand vier intensive Emissionslinien bei 656 nm (rot), 486 nm (blaugrün), 434 nm (blau) sowie 410 nm (violett). Diese Serie von Spektrallinien wurde später nach ihm benannt (Abb. 1.23).

In den folgenden Jahren wurden noch weitere solcher Serien gefunden, die nach ihren Entdeckern benannt wurden, die Lyman-Serie (UV-Bereich, 121 bis 91 nm), die Paschen-Serie (IR-Bereich, 1875 bis 820 nm), die Brackett-Serie (IR-Bereich, 4050–1460 nm) und die Pfund-Serie (7457 bis 2280 nm).

Das Auftreten solcher Serien (Feinstruktur des Wasserstoff-Spektrums) ist durch das Rutherford'sche Atommodell nicht zu erklären. Der schwedische Physiker Johannes Rydberg fand schließlich einen mathematischen Zusammenhang

Tab. 1.8 Strahlungsenergien bei Atom- und Molekülprozessen.

Strahlung	Wellenlänge λ (nm)	Atom- oder Molekülprozess	Spektroskopische Prüfmethode
Gammastrahlung	10^{-4} bis 10^{-2}	Kernumwandlungen	Mössbauer und γ -Spektroskopie
Röntgenstrahlung	0,01 bis 10	Übergänge auf inneren Elektronenschalen	Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie
Ultraviolettstrahlung	10 bis 380	Übergänge auf äußeren Elektronenschalen	UV-Spektroskopie
Sichtbares Licht	380 bis 780	Übergänge auf äußeren Elektronenschalen	VIS-Spektroskopie
Infrarotstrahlung	780 bis 10^6	Molekülschwingungen und Molekülrotationen	IR-Spektroskopie
Mikrowellenstrahlung	10^6 bis 10^9	Molekülrotation und Orientierung des Elektronenspins	Elektronenspin-Resonanz
Radiowellen	10^9 bis 10^{12}	Orientierung des Kernspins	Kernresonanz-Spektroskopie

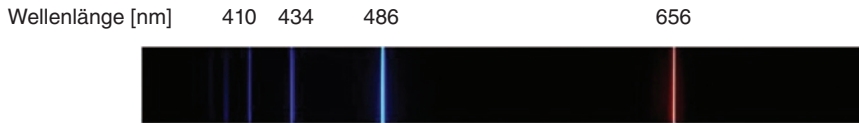


Abb. 1.23 Wasserstoff-Spektrum im sichtbaren Bereich (Balmer-Serie).

zwischen den verschiedenen Serien, konnte aber den Grund für diesen Zusammenhang nicht erklären. Der gesetzmäßige Zusammenhang lautet:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

λ = Wellenlänge (m)

$$R_H = 1,0\,973\,731\,568\,160 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

R_H ist ein konstanter Zahlenwert, den man später als Rydberg-Konstante bezeichnete,

m und n sind positive ganze Zahlen mit jeweils $m > n$.

Die Rydberg-Gleichung liefert zwar die mathematische Erklärung für die Feinstruktur der Emissionslinien, aber das Modell, wie die Elektronenübergänge stattfinden, fehlte noch, wurde aber durch das Bohr'sche Atommodell nachgereicht.

1.4.3 Bohr'sches Atommodell

Der dänische Physiker Niels Bohr entwickelte zu Beginn des 20. Jahrhunderts ein Atommodell, das später nach ihm benannt wurde. Das Bohr'sche Atommodell war die erste Theorie der wissenschaftlichen Neuzeit, die in der Lage war, den Aufbau der Elektronenhülle der Atome und einiger wichtiger mit dem Aufbau zusammenhängender Phänomene zu erklären. Dieses Atommodell kann durch 5 einfache Aussagen charakterisiert werden:

1. Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn um das Proton; das Elektron kann sich nur auf Bahnen mit einem bestimmten Radius und einer bestimmten Energie bewegen; Ein Elektron auf einer dieser Bahnen befindet sich in einem „erlaubten“ Zustand.
2. Wird von außen keine Strahlungsenergie zugeführt, verbleibt das Elektron in einem der erlaubten Energiezustände; führt man Strahlungsenergie zu, kann das Elektron unter Aufnahme von Energie von einem erlaubten Grundzustand in einen erlaubten angeregten Zustand übergehen; die Frequenz ν der absorbierten elektromagnetischen Strahlung ist der Energiedifferenz ΔE zwischen zwei erlaubten Energiezuständen proportional: $\Delta E = h \cdot \nu$.
3. Jeder erlaubte Energiezustand entspricht einer Kreisbahn um das Proton mit einem bestimmten Radius; Die Kreisbahnen werden mit einer ganzen Zahl n ($n = 1, 2, 3, \dots$), der sog. „Hauptquantenzahl“ gekennzeichnet;
4. Der Radius (r) der Kreisbahn ist proportional n^2 ;
 $r = a \cdot n^2$, die Konstante a hat den Wert $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

5. Die Energie des Elektrons (E_n) ist abhängig von der Hauptquantenzahl n , auf der sich das Elektron befindet; $E_n = -b \cdot (1/n^2)$; die Konstante b hat den Wert $2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

(E_n ist negativ! Generell gilt: Ein System ist umso stabiler, je negativer der Wert der Energie ist; daher gilt für $n = \infty$ geht E_n gegen Null und ist damit instabil)

Diese 5 einfachen Aussagen lassen sich in einer Grafik zusammenfassen (Abb. 1.24).

Die Multiplikation der Konstante a mit n^2 ergibt den Kernabstand der jeweiligen Kreisbahn. Die Multiplikation der Konstante b mit $-1/n^2$ ergibt die Energie des Elektrons auf der jeweiligen Kreisbahn.

Springt ein Elektron von einer Bahn mit größerem Radius auf eine Bahn mit kleinerem Radius, wird Strahlung emittiert gemäß:

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_2 - E_1 = h \cdot c \cdot 1/\lambda$$

$$\Delta E = [-b \cdot (1/n_2^2)] - [-b \cdot (1/n_1^2)]$$

$$\Delta E = b \cdot [-(1/n_2^2) + (1/n_1^2)]$$

$$\Delta E = b \cdot [(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$$

$$1/\lambda = E/h \cdot c = R_H \cdot [(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$$

dies entspricht dem empirisch von Rydberg gefundenen mathematischen Zusammenhang, wobei $b = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ die Rydberg-Konstante in Energieeinheiten darstellt.

Die Abbildung 1.25 zeigt den Zusammenhang nochmals im Überblick. Die Kreisbahnen werden heute im Allgemeinen mit den Bezeichnungen K, L, M, N usw. oder als Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4$ usw. versehen. Befindet sich das Elektron im Grundzustand besitzt es die Energie $-2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, befindet sich das Elektron unendlich weit vom Atomkern entfernt besitzt es die Energie 0 J und es liegt der ionisierte Zustand vor (das Elektron befindet sich nicht mehr im Einflussbereich des Atomkerns).

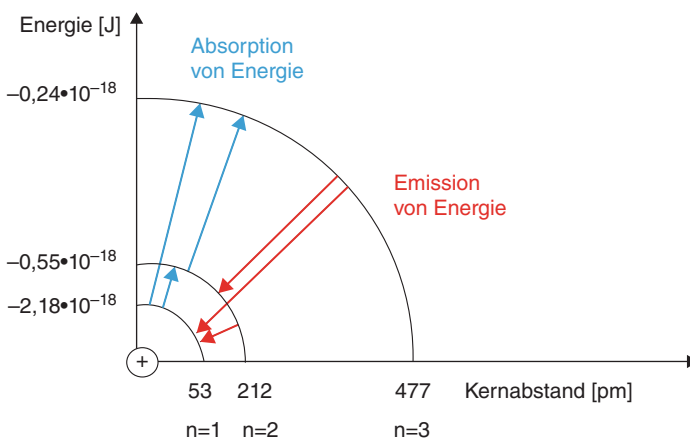


Abb. 1.24 Bohr'sches Atommodell – Absorption und Emission von Strahlung.

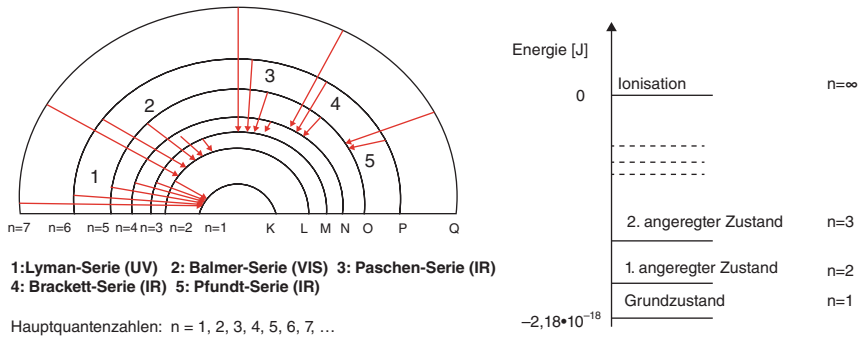
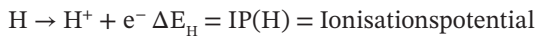


Abb. 1.25 Bohr'sches Atommodell – angeregte Zustände.

Wird das Elektron des Wasserstoffs vollständig aus dem Einflussbereich des Atomkerns entfernt, liegt eine Ionisation vor. Diesen Vorgang kann man wie folgt beschreiben:



$$E_{\text{H}} = \text{IP}(\text{H}) = b \cdot \left[\left(\frac{1}{n_1^2} \right) - \left(\frac{1}{n_2^2} \right) \right] \text{ mit } n_1 = 1 \text{ und } n_2 = \infty$$

$$\text{IP}(\text{H}) = b \cdot (1 - 0) \rightarrow \text{IP}(\text{H}) = b = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Die Ionisierungsenergie für 1 Wasserstoffatom beträgt also $2,18 \cdot 10^{-18}$ Joule. Damit beträgt die Ionisierungsenergie für 1 Mol Wasserstoffatome $[2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}] \cdot [6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}] =$

$1,31 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$, da ein Mol eines Stoffes genau $6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthält (Avogadro-Konstante). Die Abbildung 1.26 zeigt die Situation nochmals im Überblick.

In diesem Modell befinden sich die Elektronen in definierten kreisförmigen Bahnen (Schalen) um den Atomkern. Diese Schalen werden von innen nach außen durchlaufend nummeriert ($n = 1, 2, 3, 4$ usw.). Jede dieser Schalen kann nur ein Maximum an Elektronen aufnehmen. Da sich die innerste Schale ($n = 1$) in

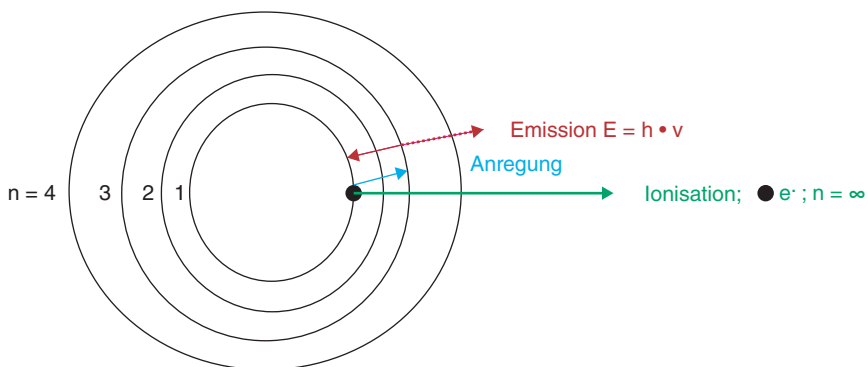


Abb. 1.26 Bohr'sches Atommodell – Absorption und Emission von Strahlung, Ionisation.

Kernnähe befindet und daher einen relativ geringen Radius aufweist, ist es verständlich, dass diese Schale nur sehr wenig Elektronen (maximal 2) aufnehmen kann. In der zweiten Schale ($n = 2$) können insgesamt bis zu 8 Elektronen Platz finden. Noch weiter außenliegende Schalen können bis maximal 18, 32 bzw. 50 Elektronen aufnehmen.

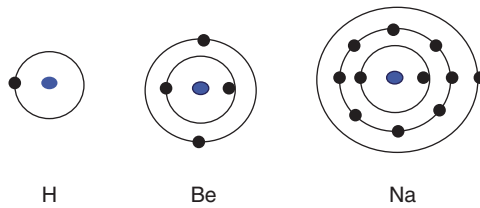


Abb. 1.27 Elektronenanordnung in den Elementen Wasserstoff, Beryllium und Natrium.

Da sich die positiven Kernladungen und die negativen Elektronen der Atomhülle gegenseitig anziehen, versuchen alle Elektronen eines Atoms den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen, d.h. sich möglichst nahe am Atomkern aufzuhalten. Daher werden die Elektronen eines Atoms immer zunächst die innerste Schale der Elektronenhülle bis zur maximalen Elektronenbesetzung (2 Elektronen) und danach die zweitinnerste Schale bis zu deren maximaler Elektronenbesetzung (8 Elektronen) belegen usw.

Somit wird sich das einzige Elektron des Wasserstoffs (H) in der ersten Schale befinden, während die 4 Elektronen des Berylliums (Be) zwei Schalen, und die 11 Elektronen des Natriums (Na) bereits drei verschiedene Schalen benötigen (Abb. 1.27).

Die Grenze für dieses Atommodell ist der sog. Zeeman-Effekt (Aufspaltung von Emissionslinien im Magnetfeld). Das Bohr'sche Atommodell kann diesen Effekt, der wichtige Anwendungen in der Atomspektrometrie besitzt, nicht erklären.

Auch wenn diese einfache und anschauliche Theorie in der Folgezeit durch die sog. Orbitaltheorie abgelöst wurde, die sich komplizierter mathematischer Operationen (Quantenmechanik/Wellenmechanik) bedient, ist diese dennoch für das grundlegende Verständnis chemischer Reaktionen vollkommen ausreichend.

1.4.4 Wellenmechanisches Atommodell

Der französische Physiker Louis de Broglie entwickelte 1924 das wellenmechanische Atommodell. Er erkannte, dass der von Albert Einstein beschriebene Welle/Teilchen-Dualismus nicht nur für Photonen gilt, sondern bei allen bewegten Masse-Teilchen.

Die Gleichung $\lambda = h/(m \cdot v) = h/p$

λ = Wellenlänge eines Teilchens

h = Planck'sche Konstante

m = Masse des Teilchens

v = Geschwindigkeit des Teilchens

p = Impuls ($= m \cdot v$)

gilt nicht nur für kleine Massen wie Photonen, Elektronen und Protonen, sondern auch für große Massen wie Planeten (dann aber extrem kleine Wellenlänge, die nicht mehr messbar ist).

Die Gesetze der Wellenmechanik sind allgemein gültig. Die Klassische Mechanik von Newton ist nur ein Spezialfall der Wellenmechanik.

Klassische Mechanik:

Wenn Ort (x) und Impuls ($m \cdot v = p$) eines Teilchens bekannt ist, kann man den Zustand des Systems zu jeder Zeit voraussagen.

Wellenmechanik:

Es ist unmöglich, Ort und Impuls eines subatomaren Teilchens gleichzeitig zu messen, da die Wechselwirkung der Messapparatur mit dem zu untersuchenden System sich nie so klein machen lässt, dass eine genaue Festlegung des Ortes nicht eine Ungenauigkeit des Impulses zur Folge hätte und umgekehrt.

Hieraus entwickelte der deutsche Physiker Werner Heisenberg einen mathematischen Zusammenhang, der später als Heisenberg'sche Unschärfebeziehung bekannt geworden ist.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

Will man den Ort eines subatomaren Teilchens sehr genau bestimmen, d.h. soll x sehr klein sein, muss man in Kauf nehmen, dass die Ungenauigkeit des Impulses p sehr groß wird. Daher sind für subatomare Teilchen nur **Aufenthaltswahrscheinlichkeiten** angebbbar.

Die nachfolgende Abbildung 1.28 zeigt eine mögliche Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Ein-Elektronen-Systems als Elektronendichte (a) bzw. als Elektronenwolke (b) sowie eine sich daraus ergebende Materiewelle (c).

Jeder Punkt der Darstellung a) entspricht dem möglichen Aufenthalt eines Elektrons. Innerhalb des Kreises der 95 %-Kontur beträgt die Wahrscheinlichkeit das Elektron anzutreffen 95 %. Innerhalb des Kreises der 99 %-Kontur beträgt die Wahrscheinlichkeit das Elektron anzutreffen 99 % (b). Ein Elektron mit einem definierten

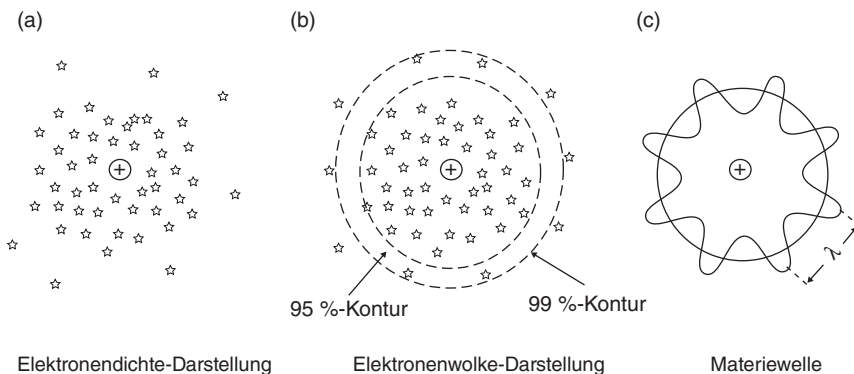


Abb. 1.28 Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ein-Elektronen-Systems.

Energiegehalt und damit einer definierten Wellenlänge kann sich nur auf einer genau definierten Kreisbahn bewegen, auf der der Wellenzug nicht unterbrochen wird. Andere Kreisbahnen, die nicht zu einer homogenen Materiewelle führen, sind nicht möglich (c).

Eine solche Materiewelle kann mathematische als Schrödinger-Gleichung über die Wellenfunktion Ψ dargestellt werden (Abb. 1.29).

Die Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwertgleichung. Sie wird nur für bestimmte Werte E und Funktionen ψ erfüllt, die die Energien und Wellenfunktionen der stationären Zustände angeben.

Diese Schrödinger-Gleichung ist nur eine von drei möglichen und äquivalenten Theorien, mit denen Elektronen in den Atomhüllen beschrieben werden können. Neben der Wellenmechanik von Erwin Schrödinger kann auch die sog. Matrizenmechanik von Werner Heisenberg oder neuerdings (seit 1965) auch die sog. Pfadintegralmethode von Richard Feynman herangezogen werden. Alle drei Theorien erfordern einen erheblichen mathematischen Umfang, der im Rahmen dieses Buches nicht erläutert werden kann.

An dieser Stelle genügt es, wenn lediglich die Ergebnisse der Schrödinger-Gleichung betrachtet werden, aber nicht der Weg, wie man dorthin gelangt.

Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhält man sog. Atomorbitale (AO). Jedes AO ist charakterisiert durch einen Satz von 4 Orbitalquantenzahlen.

1. Hauptquantenzahl n : $n = 1, 2, 3, \dots$

Die Hauptquantenzahl n beschreibt das Volumen des Atomorbitals (AO) und die Energie eines Elektrons in diesem AO.

2. Nebenquantenzahl l : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (für jeden Wert von n)

Die Nebenquantenzahl l beschreibt die geometrische Form des AO (Symmetrie).

3. Magnetische Quantenzahl m : $m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$

Die magnetische Quantenzahl (für jeden Wert von l) beschreibt die Orientierung des AO im Raum (z.B. bezogen auf die Richtung eines Magnetfeldes).

4. Spinquantenzahl s : $s = +1/2$ oder $-1/2$

Die Spinquantenzahl beschreibt die Orientierung des Elektronenspins (Parallel oder Antiparallel).

Der österreichische Physiker Wolfgang Pauli entwickelte 1925 das später nach ihm benannte Pauli-Prinzip. Jede Kombination der Orbitalquantenzahlen definiert einen erlaubten Energiezustand. Das Orbitalssystem eines Atoms darf keine zwei Elektronen enthalten, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

$$H \cdot \Psi = E_{\text{ges}} \cdot \Psi$$

$$H = \text{Hamilton-Operator} = \left(-\frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot m} \cdot \frac{\delta^2}{\delta x^2} + V \right)$$

Ψ = Wellenfunktion

E_{ges} = Summe aus potentieller und kinetischer Energie

Abb. 1.29 Schrödinger-Gleichung.

Tab. 1.9 Erlaubte Kombinationen der Quantenzahlen bis $n = 3$.

Quantenzahlen				Anzahl der Kombinationen		
n	l	m	second			
1	0	0	+1/2 -1/2	2 (1 s)	2 (K)	
2	0	0	+1/2 -1/2	2 (2 s)	8 (l)	
	1	+1	+1/2 -1/2	6 (2p)		
		0	+1/2 -1/2			
		-1	+1/2 -1/2			
		0	+1/2 -1/2			
	3	0	0	+1/2 -1/2		2 (3 s)
1	+1	+1/2 -1/2	6 (3p)			
	0	+1/2 -1/2				
	-1	+1/2 -1/2				
	2	+2		+1/2 -1/2	10 (3d)	
		+1		+1/2 -1/2		
		0		+1/2 -1/2		
-1		+1/2 -1/2				
	-2	+1/2 -1/2				

Die sich daraus ergebenden Kombinationen der Quantenzahlen bis $n = 3$ zeigt die vorausgehende Tab. 1.9. Aus dieser Tabelle erschließt sich letztlich auch die Anordnung der Elemente im Periodensystem.

Lautet die Hauptquantenzahl $n = 1$, wird diese Schale auch als K-Schale bezeichnet. Mit $n = 2$ heißt die Schale L-Schale und mit $n = 3$ heißt die Schale M-Schale.

Lautet die Nebenquantenzahl $l = 0$ handelt es sich um ein sog. s -Orbital, lautet die Nebenquantenzahl $l = 1$ liegt ein sog. p -Orbital vor und bei der Nebenquantenzahl $l = 2$ wird das zugehörige Orbital als d -Orbital bezeichnet.

Die Nebenquantenzahl l beschreibt die geometrische Form der Atomorbitale. Für $l = 0$ ergibt sich eine Kugelsymmetrie (s -Orbital), für $l = 1$ ergibt sich eine Hantelform (p -Orbital), für $l = 2$ ergibt sich eine Doppel-Hantelform (d -Orbital) und für $l = 3$ ergibt sich eine Rosettenform (f -Orbital). Die Abbildung 1.30 zeigt die geometrischen Formen von s -, p - und d -Orbitalen im Überblick.

Die nachfolgende Abbildung 1.31 zeigt das maximale Elektronenfassungsvermögen der Schalen und Unterschalen eines Mehrelektronen-Atoms.

Jedes s -Orbital, gleichgültig auf welcher Schale es sich befindet, kann insgesamt 2 Elektronen aufnehmen, ein Elektron mit parallelem Spin und ein Elektron mit antiparallelem Spin. Jedes p -Orbital (ein p -Orbital existiert erst ab der L-Schale) kann insgesamt 6 Elektronen aufnehmen, 3 Elektronen mit parallelem Spin und 3 Elektronen mit antiparallelem Spin. Jedes d -Orbital (ein d -Orbital existiert erst ab der M-Schale) kann insgesamt 10 Elektronen aufnehmen, 5 Elektronen mit parallelem Spin und 5 Elektronen mit antiparallelem Spin. Jedes f -Orbital (ein f -Orbital existiert erst ab der N-Schale) kann insgesamt 14 Elektronen aufnehmen, 7 Elektronen mit parallelem Spin und 7 Elektronen mit antiparallelem Spin.

Die Abbildung 1.32 zeigt in welcher Reihenfolge die Atomorbitale mit Elektronen gefüllt werden. Während die Reihenfolge der Besetzung auf der K- und L-Schale normal von statten geht, gibt es ab der M-Schale viele Unregelmäßigkeiten, die aus

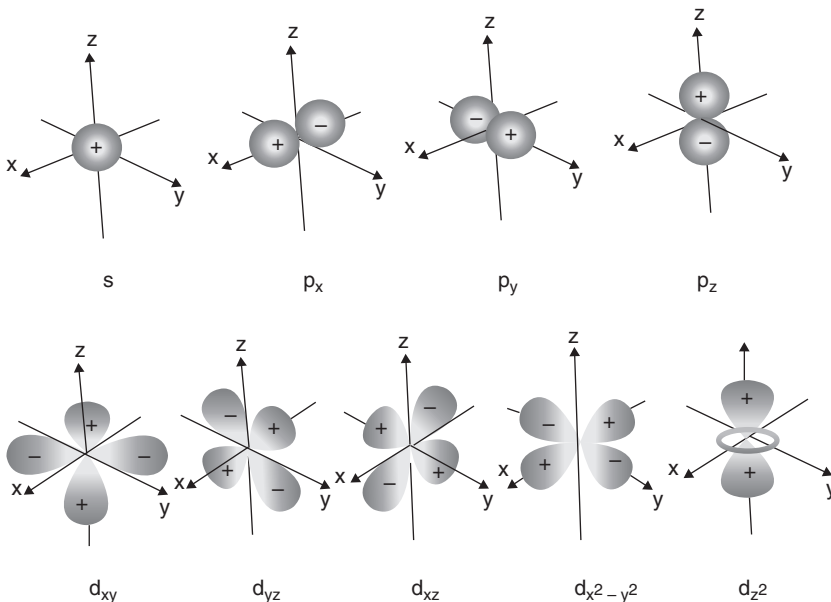


Abb. 1.30 Geometrische Formen von Atomorbitalen. *Quelle:* Jan Hoinkis und Eberhard Lindner, Chemie für Ingenieure, Wiley-VCH, Seite 10, Abb. 1.5.

Schale bzw. Unterschale	n/l	Anzahl der Atomorbitale	maximale Elektronenzahl		
K-Schale	n = 1	1		2	
L-Schale	n = 2	4	allgemein: n^2	8	allgemein: $2 n^2$
M-Schale	n = 3	9		18	
N-Schale	n = 4	16		32	
s-Unterschale	l = 0	1		2	
p-Unterschale	l = 1	3	allgemein: $2 l + 1$	6	allgemein: $4 l + 2$
d-Unterschale	l = 2	5		10	
f-Unterschale	l = 3	7		14	

Abb. 1.31 Maximales Elektronen-Fassungsvermögen der Schalen und Unterschalen eines Mehrelektronen-Atoms.

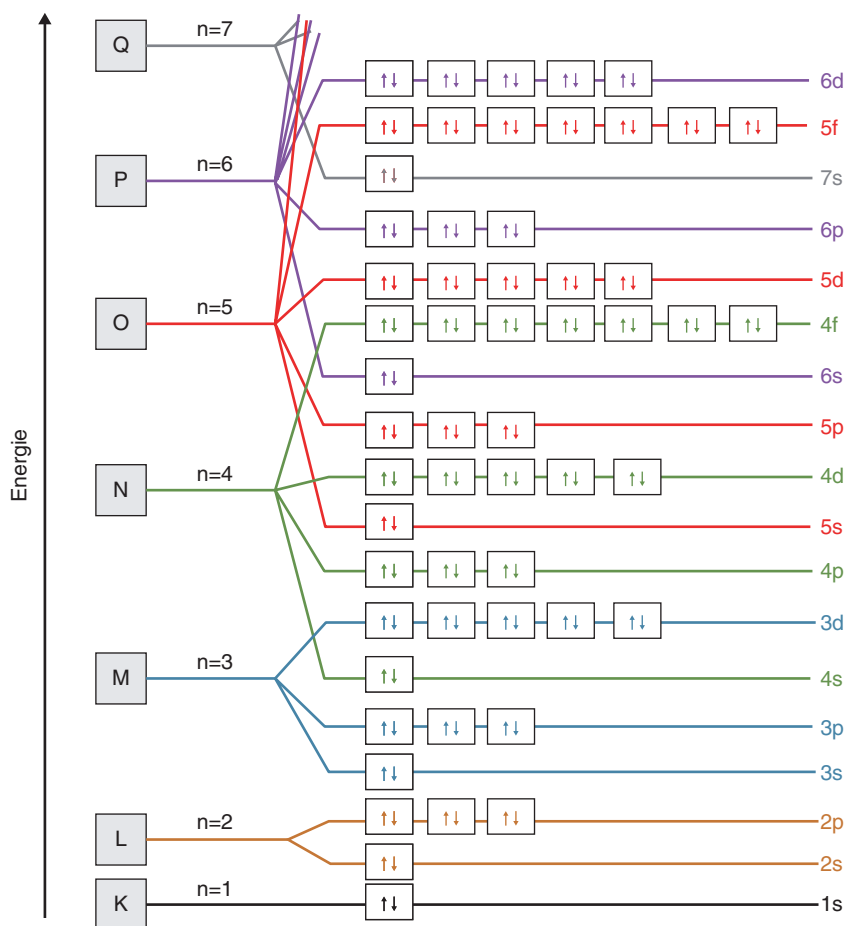


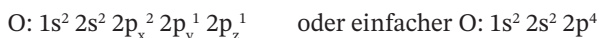
Abb. 1.32 Besetzungsreihenfolge der Atomorbitale.

dem unterschiedlichen Energiegehalt von Orbitalen resultieren. So z.B. besitzt das 3d-Orbital eine höhere Energie als das 4s-Orbital. Da alle Orbitale in der Reihenfolge zunehmender Energie besetzt werden, wird zunächst das 4s-Orbital mit Elektronen gefüllt, und dann erst das energetisch höher liegende 3d-Orbital. Auch auf den N-, O-, P- und Q-Schale treten solche Abweichungen auf, die sich in der Reihenfolge der Elektronenbesetzung widerspiegeln.

Der deutsche Chemiker Fritz Seel entwarf ein Schema, aus dem die Besetzungsreihenfolge der Atomorbitale leicht abgelesen werden kann. In der Fläche des Schachbrettes werden nur die weißen Felder in der unteren Diagonale mit Orbitalen belegt. Die längste Diagonale wird mit s-Orbitalen, beginnend oben mit 1 s und endend unten mit 8 s versehen. Die darunterliegende Diagonale erhält die Bezeichnungen von 2p bis 7p, die nochmals darunterliegende kürzere Diagonale die Bezeichnungen 3d bis 6d und die letzte Diagonale die Bezeichnungen 4f und 5f. Die Besetzungsreihenfolge ergibt sich nun gemäß der Lesereihenfolge eines Textes von links nach rechts und von oben nach unten (Abb. 1.33).

An dieser Stelle ein Hinweis, wie üblicherweise die Elektronenstrukturen in einem Atom bezeichnet werden am Beispiel der ersten 12 Elemente des Periodensystems.

Die Hauptquantenzahl wird mit einer voranstehenden Zahl (1, 2, 3, ...) bezeichnet. Die Nebenquantenzahl erhält den Buchstaben *s*, *p*, *d* oder *f*, die Anzahl der Elektronen im jeweiligen Orbital wird als Zahl in den Exponenten geschrieben. Da es für das *p*-Orbital drei verschiedene entartete Zustände gibt, kann man diese mit p_x , p_y und p_z bezeichnen. Ebenso gibt es für das *d*-Orbital 5 entartete Zustände und für das *f*-Orbital 7 entartete Zustände. Der Einfachheit halber werden diese weiteren Unterteilungen häufig weggelassen, so dass man z.B. die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffs (O) auf zwei verschiedene Arten schreiben kann:



Die Summe der Elektronen muss 8 ergeben, da Sauerstoff die Ordnungszahl $Z = 8$ besitzt. Diese Schreibweise kann noch weiter vereinfacht werden, was sehr hilfreich ist, wenn Elemente mit noch höherer Ordnungszahl beschrieben werden sollen. So z.B. kann man die Schreibweise für Magnesium (Mg) abkürzen, in dem man die Elektronen bis zum vorausgehenden Edelgas (in diesem Fall Neon) als „Ne“ in eine eckige Klammer setzt. Damit lautet die Kurzschreibweise für Magnesium $[\text{Ne}] 3s^2$.

Im Hinblick auf die Besetzungsreihenfolge der Orbitale mit Elektronen gibt es

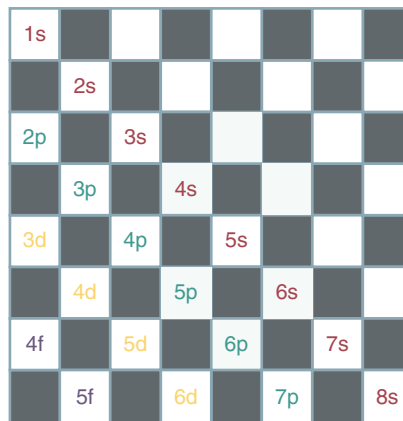


Abb. 1.33 Schachbrett von Seel zur Besetzungsreihenfolge von Orbitalen.

noch eine Besonderheit (oben bereits angedeutet), die berücksichtigt werden muss, die sog. Hund'sche Regel.

Diese besagt, dass entartete (energiegleiche) Orbitale einer Unterschale nur mit Elektronen besetzt werden, deren Spinquantenzahlen gleiches Vorzeichen besitzen (z.B. erst Besetzung der AOs mit Elektronen mit parallelem Spin, dann erst mit Elektronen mit antiparallelem Spin). Das bedeutet, dass in einem p -Orbital, welches drei energiegleiche Zustände beinhaltet (p_x , p_y und p_z), zunächst alle Elektronen mit parallelem Spin aufgefüllt werden und erst dann die Besetzungsumkehr mit dem antiparallelen Spin erfolgt (Abb. 1.34). Das gleiche Verhalten zeigen auch die entarteten d - und f -Orbitale.

Es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel, die aber selten auftreten und daher an dieser Stelle nicht erläutert werden.

Es existiert noch eine weitere Möglichkeit, wie man in einer Kurzschreibweise das Auftreten von Elektronen sichtbar machen kann. Es ist dies die Schreibweise in Lewis-Formeln.

Das chemische Verhalten der Elemente (Bildung von Ionen- oder Atomverbänden) wird durch die Elektronenkonfiguration der Elementatome, insbesondere durch die Elektronen auf der äußeren Schale bestimmt. Die Elektronen auf der äußeren Schale nennt man auch Valenzelektronen. Daher werden in einer Lewis-Formel nur diese Valenzelektronen angegeben, weil weitere Elektronen auf inneren Schalen für die entsprechende chemische Reaktion keine Rolle spielen und daher vernachlässigt werden können. Die nachfolgende Abbildung 1.35 zeigt die vollständige Elektronenschreibweise sowie die Kurzform nach Lewis für die Elemente Wasserstoff, Helium, Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Neon im Überblick.

Wenn zwei Elektronen als Elektronenpaar z.B. in einem s -Orbital auftreten, können diese zwei Elektronen auch als Strich dargestellt werden. Die beiden p -Elektronen des Kohlenstoffs und die drei p -Elektronen des Stickstoffs liegen in

Element	Z	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	Kurzschreibweise
H	1	↑						1s ¹
He	2	↑↓						1s ²
Li	3	↑↓	↑					1s ² 2s ¹ oder [He]2s ¹
Be	4	↑↓	↑↓					1s ² 2s ² oder [He]2s ²
B	5	↑↓	↑↓	↑				1s ² 2s ² 2p _x ¹ oder [He]2s ² 2p _x ¹
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑			1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ oder [He]2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹ oder [He]2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ¹ 2p _z ¹ oder [He]2s ² 2p _x ² 2p _y ¹ 2p _z ¹
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ¹ oder [He]2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ¹
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ² oder [He]2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ²
Na	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ² 3s ¹ oder [Ne]3s ¹
Mg	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ² 2p _z ² 3s ² oder [Ne]3s ²

Abb. 1.34 Besetzungsreihenfolge unter Berücksichtigung der Hund'schen Regel.

Wasserstoff	Z = 1	1s ¹	•H		
Helium	Z = 2	1s ²	•He	oder	IHe
Lithium	Z = 3	2s ¹	•Li		
Beryllium	Z = 4	2s ²	•Be	oder	IBe
Bor	Z = 5	2s ² 2p ¹	•B•	oder	IB•
Kohlenstoff	Z = 6	2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹	•C•	oder	IC•
Stickstoff	Z = 7	2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹	•N•	oder	IN•
Neon	Z = 10	2s ² 2p ⁶	•Ne•	oder	INeI

Abb. 1.35 Lewis-Formeln.

verschiedenen Raumrichtungen (p_x , p_y und p_z) und werden daher als einsame Elektronen in der Punktform dargestellt.

1.4.5 Periodensystem der Elemente

Verantwortlich für die chemischen Reaktionen eines Atoms sind nicht alle Elektronen in der Atomhülle, sondern nur die Elektronen in der äußersten Schale, die sog. Valenzelektronen. Allein diese Valenzelektronen stehen in Kontakt mit der „Außenwelt“, die übrigen Elektronen sind so fest an den Atomkern gebunden, dass Wechselwirkungen mit der Umgebung nahezu nicht stattfinden.

Daher verhalten sich alle chemischen Elemente, die über die gleiche Anzahl von Valenzelektronen verfügen, relativ ähnlich. In einer Gegenüberstellung von chemischen Elementen hinsichtlich der Ähnlichkeit von Eigenschaften ist somit nicht so sehr die vorhandene Anzahl von Schalen nach dem Bohr'schen Atommodell wichtig, sondern viel mehr die Anzahl der Elektronen auf der äußersten Schale (Valenzelektronen).

Diese Zusammenhänge erkannten bereits der deutsche Arzt und Chemiker Lothar Meyer und der russische Chemiker Dimitri Mendelejew im 19. Jahrhundert und ordneten alle chemischen Elemente, die über die gleiche Anzahl von Valenzelektronen verfügen, untereinander in Gruppen, beginnend mit den Elementen, die insgesamt nur über eine Schale verfügen und in Folge jeweils immer eine weitere Schale hinzukommt. Zugleich ordneten sie alle chemischen Elemente nach zunehmender Ordnungszahl (Zahl der Protonen). Damit erhielten Sie eine zweidimensionale Anordnung aller chemischen Elemente, die heute als Periodensystem der Elemente (PSE) bezeichnet wird (Abb. 1.36).

In dieser Systematik werden die Zeilen als Perioden bezeichnet. Die bis heute charakterisierten 118 Elemente finden in insgesamt sieben Perioden Platz. In der 1. Periode sind die beiden Elemente Wasserstoff (H) und Helium (He) angegeben.

Hauptgruppen		Hauptgruppen							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1: H (1.0) Wasserstoff	2: He (4.0) Helium							9: F (19.0) Fluor	10: Ne (20.2) Neon
3: Li (6.9) Lithium	4: Be (9.0) Beryllium							8: O (16.0) Sauerstoff	
11: Na (23.0) Natrium	12: Mg (24.3) Magnesium	13: Al (27.0) Aluminium	14: Si (28.1) Silicium	15: P (30.9) Phosphor	16: S (32.1) Schwefel	17: Cl (35.5) Chlor	18: Ar (39.9) Argon		
19: K (39.1) Kalium	20: Ca (40.1) Calcium	21: Sc (44.9) Scandium	22: Ti (47.9) Titan	23: V (50.9) Vanadium	24: Cr (52.0) Chrom	25: Mn (54.9) Mangan	26: Fe (55.8) Eisen		
37: Rb (85.5) Rubidium	38: Sr (87.6) Strontium	39: Y (88.9) Yttrium	40: Zr (91.2) Zirkonium	41: Nb (92.9) Niob	42: Mo (95.9) Molybdän	43: Tc (98.0) Technetium	44: Ru (101.1) Ruthenium		
55: Cs (132.9) Cäsium	56: Ba (137.3) Barium	57: La (138.9) Lanthanum	72: Hf (178.5) Hafnium	73: Ta (181.0) Tantal	74: W (183.8) Wolfram	75: Re (186.2) Rhenium	76: Os (190.2) Osmium		
87: Fr (223.0) Francium	88: Ra (226.0) Radium	103: Lr (260.1) Lawrencium	104: Rf (261.1) Rutherfordium	105: Db (262.1) Dubnium	106: Sg (266.1) Seaborgium	107: Bh (264.1) Bohrium	108: Hs (277.1) Hassium		
		89-102 Wissenschaftler							

Lanthanide		Actinide	
57: La (138.9) Lanthan	89: Ac (227.0) Actinium	61: Pm (145.0) Promethium	91: Pa (231.0) Protactinium
58: Ce (140.1) Cer	90: Th (232.0) Thorium	62: Sm (150.4) Samarium	92: U (238.0) Uran
59: Pr (140.9) Praseodym		63: Eu (152.0) Europium	
60: Nd (144.2) Neodym		64: Gd (157.3) Gadolinium	
61: Pm (145.0) Promethium		65: Tb (158.9) Terbium	
62: Sm (150.4) Samarium		66: Dy (162.5) Dysprosium	
63: Eu (152.0) Europium		67: Ho (164.9) Holmium	
64: Gd (157.3) Gadolinium		68: Er (167.3) Erbium	
65: Tb (158.9) Terbium		69: Tm (168.9) Thulium	
66: Dy (162.5) Dysprosium		70: Yb (173.0) Ytterbium	
67: Ho (164.9) Holmium			
68: Er (167.3) Erbium			
69: Tm (168.9) Thulium			
70: Yb (173.0) Ytterbium			

Die zweite Periode enthält acht Elemente Lithium (Li), Beryllium (Be), Bor (B), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Fluor (F) und Neon (Ne). Die in Klammern bei den jeweiligen Elementen angegebenen Elementsymbole leiten sich von lateinischen Namen ab; daher stimmen die Elementsymbole meist nicht mit den deutschen Bezeichnungen überein. So ist das Elementsymbol des Stickstoffs N, abgeleitet vom lateinischen „nitrogenium“ und das Elementsymbol des Sauerstoffs O, abgeleitet vom lateinischen „oxygenium“.

Die Spalten des PSE werden als Gruppen bezeichnet. Zu jeder der acht Hauptgruppen gehört eine Nebengruppe, die als solche mit dem Kennbuchstaben b bezeichnet wird.

Zur Nebengruppe IIb gehört in der 6. Periode eine Serie von 14 Elementen (57–70), die als Lanthanoide (abgeleitet von dem ersten Element dieser Serie-Lanthan) sowie in der 7. Periode eine Serie von weiteren 14 Elementen (89–102), die als Actinoide (abgeleitet von dem ersten Element dieser Serie-Actinium) bezeichnet werden.

Alle Elemente einer Gruppe besitzen ähnliche chemische Eigenschaften. So z.B. werden die Elemente der Hauptgruppe VIII (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon) als Edelgase bezeichnet. Alle sind bei Raumtemperatur gasförmig und chemisch so inert, dass sie kaum Reaktionen mit anderen Elementen des Periodensystems eingehen.

Die Elemente der Hauptgruppe VII (Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astatin) werden als Halogene bezeichnet. Der Name leitet sich vom griechischen halos ab und bedeutet „Salzbildner“. Alle Elemente dieser Gruppe reagieren sehr heftig mit anderen Elementen des PSE und bilden dabei salzförmige Stoffe.

Die Elemente der Hauptgruppe VI (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium) werden als Chalkogene (griechischer Begriff für „Erzbildner“, da Erze zumeist aus Metalloxiden bestehen) bezeichnet. Die Elemente dieser Gruppe reagieren wie die Halogene mit den meisten anderen Elementen des PSE und bilden dabei ebenfalls salzförmige Stoffe.

Die Elemente der Hauptgruppe I (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium) werden Alkali-elemente genannt. Alle Elemente dieser Gruppe reagieren heftig mit Sauerstoff und bilden Verbindungen, die Oxide genannt werden. Diese Oxide lösen sich sehr leicht in Wasser und bilden dabei alkalisch, d.h. basisch reagierende Stoffe. Das Element Wasserstoff stellt hierbei eine Ausnahme dar. Üblicherweise wird es in den Periodensystemen als erstes Element der Hauptgruppe I zugerechnet. In seinen chemischen Eigenschaften verhält es sich oft aber auch so, als gehöre es in die Hauptgruppe VII (Halogene), dem Element Helium unmittelbar vorausgehend.

Die Elemente der Hauptgruppe II (Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Radium) werden Erdalkali-elemente genannt. Die Elemente dieser Gruppe reagieren wie die Elemente der Gruppe I mit Sauerstoff (allerdings nicht ganz so heftig) und bilden dabei auch Oxide. Die Oxide dieser Erdalkali-elemente lösen sich ebenfalls in Wasser und bilden dabei basisch reagierende Stoffe.

Allerdings ist deren basische Wirkung etwas weniger ausgeprägt als bei wässrigen Lösungen der Alkalielement-Oxide.

Gemäß einer neueren IUPAC-Regel werden die Gruppen von links nach rechts mit 1 bis 18 durchnummeriert. Die in diesem Buch verwendete ältere Nummerierung mit römischen Zahlen und arabischen Buchstaben hat aber gegenüber der IUPAC-Empfehlung einen wesentlichen Vorteil. Die römischen Zahlen der Hauptgruppen entsprechen der Zahl der Valenzelektronen. Der arabische Buchstabe *a* gibt an, dass sich die Valenzelektronen des Elementes in einem *s*- oder in *s*- und *p*-Orbital befinden. Der arabische Buchstabe *b* gibt an, dass die *d*-Orbitale mit Elektronen befüllt werden. In dieser älteren Darstellung werden die Lanthanoide und die Actinoide aus der fortlaufenden Nummerierung der Gruppen herausgenommen und unterhalb des Periodensystems als eigener Block dargestellt. Hier werden die *f*-Orbitale mit Elektronen befüllt.

1.4.6 Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

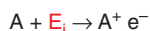
Alle bisher betrachteten Elemente des PSE bestehen aus elektrisch neutralen Atomen, d.h. in den Atomen ist die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Protonen. Ein solch neutrales Atom kann aber durchaus entweder eines oder mehrere seiner Elektronen (allerdings nur Elektronen auf der äußeren Schale, d.h. sog. Valenzelektronen) abgeben oder auch eines oder mehrere zusätzliche Elektronen in die Valenzschale aufnehmen.

Damit entstehen Teilchen, deren Anzahl von Protonen und Elektronen nicht gleich ist; solche Teilchen werden Ionen genannt. Gibt ein Atom ein Elektron ab, enthält es also mehr Protonen als Elektronen, und ist damit positiv geladen, nennt man das entstandene Ion auch Kation (Elektronendefizit). Nimmt ein Atom ein zusätzliches Elektron auf, enthält es also mehr Elektronen als Protonen, und ist damit negativ geladen, nennt man das entstandene Ion auch Anion (Elektronenüberschuss).

Zur Bildung eines Kations aus einem neutralen Atom (d.h. die Abgabe eines Valenzelektrons) muss Energie aufgewendet werden. Diese Energie nennt man Ionisierungsenergie E_i . Gemessen wird diese Energie in der Einheit Elektronenvolt (eV). Ein Elektronenvolt ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron gegen die Spannung von einem Volt zu transportieren.

Die Ionisierung eines Atoms *A* zu einem Kation A^+ kann man mit folgender Reaktionsgleichung (Abb. 1.37) formulieren:

Die Alkalielemente besitzen relativ niedrige Ionisierungsenergien E_i von ca. 4–5 eV, die Halogene dagegen relativ hohe Ionisierungsenergien E_i von ca. 10–17 eV. Die höchsten Ionisierungsenergien weisen die Edelgase Helium und Neon mit 25 bzw.



E_i ist die aufzuwendende Ionisierungsenergie

Abb. 1.37 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Bildung eines Kations.

22 eV auf. Dies bedeutet, dass ein Alkalielement wie Natrium sehr leicht in das Kation Na^+ überführt werden kann, da hierfür nur sehr wenig Energie (5 eV) aufgewendet werden muss. Ein Halogen wie Chlor allerdings kann nur sehr schwer in ein Kation Cl^+ überführt werden, da die aufzuwendende Energie zur Entfernung des Elektrons ca. 13 eV beträgt.

Noch sehr viel schwieriger ist die Erzeugung eines Kations He^+ , da zur Entfernung eines Elektrons im Helium-Atom 25 eV benötigt werden.

Die Bildung eines Anions aus einem neutralen Atom (d.h. die Aufnahme eines zusätzlichen Valenzelektrons) ist meist mit Energiefreisetzung (negatives Vorzeichen) verbunden. Diese Energie nennt man Elektronenaffinität E_A . Gemessen wird diese Energie ebenfalls in der Einheit Elektronenvolt (eV).

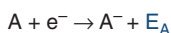
Die Ionisierung eines Atoms zu einem Anion kann man mit folgender Reaktionsgleichung (Abb. 1.38) formulieren:

Die Alkalielemente besitzen relativ niedrige (negative) Elektronenaffinitäten E_A von ca. -1 eV, die Halogene dagegen relativ hohe (negative) Elektronenaffinitäten E_A von ca. -4 eV. Dies bedeutet, dass ein Alkalielement wie Natrium sehr schwer in das Anion Na^- überführt werden kann, da hierfür nur sehr wenig Energie (-0,74 eV) freigesetzt wird. Ein Halogen wie Chlor allerdings kann sehr leicht in ein Anion Cl^- überführt werden, da die freiwerdende Energie bei Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons ca. -3,82 eV beträgt.

Damit steigen also sowohl die Ionisierungsenergie E_I als auch die Elektronenaffinität E_A dem Zahlenwert nach (bei verschiedenem Vorzeichen!) im Periodensystem von links nach rechts. Oder anschaulicher formuliert: Elemente auf der linken Seite des Periodensystems geben bevorzugt Elektronen ab und bilden dabei positiv geladene Kationen, Elemente auf der rechten Seite des Periodensystems nehmen bevorzugt Elektronen auf und bilden dabei negativ geladene Anionen.

Zugleich nennt man alle Elemente des PSE, die bevorzugt Kationen bilden, Metalle und alle Elemente, die bevorzugt Anionen bilden, Nichtmetalle. Halbmetalle sind alle Elemente, bei denen je nach Reaktionsbedingungen sowohl Elektronenaufnahmen als auch Elektronenabgaben vorkommen können. Im Periodensystem befinden sich diese Halbmetalle (Bor, Silicium, Germanium, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Astatin) im Übergangsbereich von Metallen und Nichtmetallen, der an der gestrichelten Linie zu erkennen ist (Abb. 1.39).

Die zuvor beschriebenen Prozesse von Elektronenabgabe (Metalle) und Elektronenaufnahme (Nichtmetalle) können nicht losgelöst voneinander ablaufen, da sonst freie Elektronen entstehen würden, oder freie Elektronen von irgendwoher genommen werden müssten. Freie Elektronen sind jedoch nicht stabil. Daher laufen Elektronenübertragungsprozesse nur gekoppelt ab. D.h. ein Metall kann nur dann Elektronen abgeben, wenn ein Nichtmetall genau diese Elektronen wiederum



E_A ist die freiwerdende Elektronenaffinität

Abb. 1.38 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Bildung eines Anions.

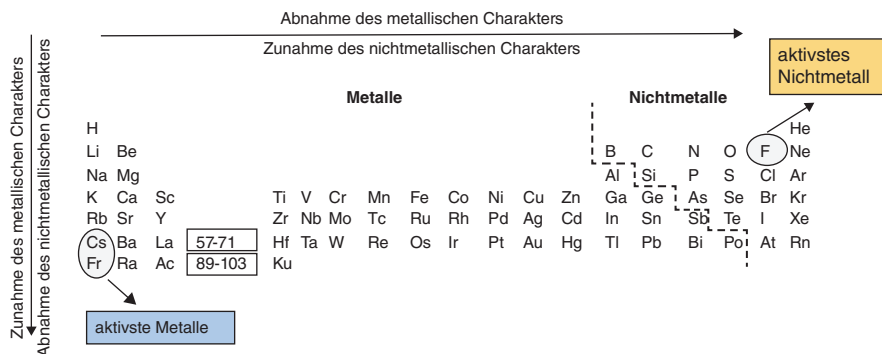


Abb. 1.39 Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem.

aufnimmt. Genau genommen muss sogar die Zahl der abgegebenen Elektronen exakt mit der Zahl der aufgenommenen Elektronen übereinstimmen, damit die Elektroneutralität (Zahl der positiven Ladung = Zahl der negativen Ladungen) des entstandenen Stoffes gewahrt bleibt. Den in einem solchen Elektronenübertragungsprozess aus Metall und Nichtmetall entstandenen Stoff nennt man Salz. Damit ist ein Salz eine ionische Verbindung aus einem Kation und einem Anion.

Beständige Salze von Hauptgruppenelementen bilden sich immer derart, dass in den jeweiligen Kationen und Anionen jedes Teilchen eine edelgasähnliche Struktur erhält. D.h. die in Salzen auftretenden Koeffizienten ergeben sich immer aus der Stellung der Elemente im Periodensystem (NaCl , Na_2O , Na_3N , KCl , CaCl_2 , AlCl_3).

Trägt man die Ionisierungsenergien der ersten 18 Elemente des Periodensystems gemäß der Abb. 1.40 auf, erkennt man die sog. Sägezahnkurve der Ionisierungsenergien.

Anhand dieser Sägezahnkurve erkennt man die Existenz und sogar die Auffüllreihenfolge der Orbitale mit Valenzelektronen.

Die Edelgase haben die höchsten Ionisierungsenergien, da eine hohe Energie aufgewendet werden muss, um eines der Valenzelektronen aus dem Verband zu entfernen. Das ist der Grund, warum die Edelgase He, Ne und Ar überhaupt keine und die folgenden Edelgase (Kr, Xe, Ra) nur sehr wenige chemische Reaktionen eingehen.

Die Ionisierungsenergien der Alkalienelemente (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) nehmen dann sehr deutlich ab, da das eine Valenzelektron der Alkalienelemente sehr leicht entfernt werden kann – es entsteht durch die Entfernung der Valenzelektronen quasi ein edelgasähnlicher Zustand, der wiederum sehr stabil ist.

Die Ionisierungsenergien der Erdalkalielemente (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) steigen wieder deutlich an, weil hier ein mit zwei Valenzelektronen vollgefülltes s -Orbital vorliegt und damit ein relativ stabiler Elektronenzustand erreicht ist.

Bei den nachfolgenden Erdelementen (B, Al, ...) wird zunächst ein p -Orbital mit einem Elektron gefüllt. Dieses p -Elektron kann relativ leicht entfernt werden und die Ionisierungsenergie ist niedriger als bei den vorausgehenden Elementen.

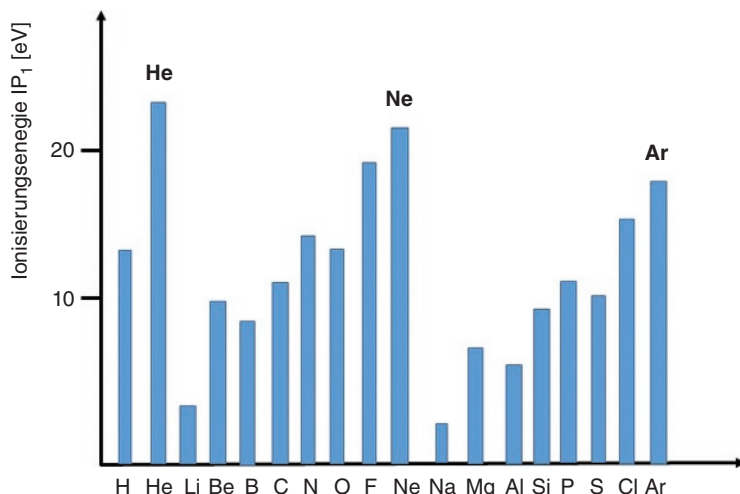


Abb. 1.40 Sägezahnkurve der Ionisierungsenergien.

Bei den nachfolgenden Elementen der Kohlenstoff-Gruppe (C, Si, ...) und der Stickstoff-Gruppe (N, P, ...) werden jeweils das zweite und das dritte Elektron in das p -Orbital aufgenommen.

Ab der Stickstoff-Gruppe ist das p -Orbital mit insgesamt drei Elektronen halb gefüllt. Dies ist wiederum ein relativ stabiler Zustand weshalb die Ionisierungsenergien hier relativ hoch sind.

In der nachfolgenden Sauerstoff-Gruppe (O, S, ...) wird das vierte Elektron in das p -Orbital aufgenommen, welches leichter entfernt werden kann und die Ionisierungsenergie daher wieder geringfügig abnimmt.

Anschließend erfolgt die Zunahme der Ionisierungsenergie in der Halogen-Gruppe (F, Cl, ...) sowie in der Edelgas-Gruppe.

Im Endeffekt kommt die hier beschriebene Sägezahnkurve zustande, weil sowohl voll besetzte, als auch halb besetzte Orbitale relativ stabil sind und die Entfernung eines Valenzelektrons aus einem vollbesetzten oder halbbesetzten Orbital mit einer höheren Ionisierungsenergie verbunden ist. Zudem ist die Ionisation leichter, je höher die Ordnungszahl Z eines Elementes ist, weil vom Atomkern weiter entfernte Valenzelektronen einfacher abgelöst werden können als Elektronen, die sich näher am Atomkern aufhalten.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Elektronenaffinität vor (Abb. 1.41). Die Abbildung zeigt die Elektronenaffinitäten (EA_1) in Abhängigkeit vom jeweiligen Element für die Reaktion $X + e^- \rightarrow X^-$.

Eine negative Energie heißt: Energie wird frei. Die Neigung Elektronen aufzunehmen, steigt von links nach rechts. Die EA -Veränderungen innerhalb einer Periode geben einen Hinweis auf die Existenz von s - und p -Orbitalen.

H							
-0,7							
Li	Be	B	C	N	O	F	
-0,54	+0,6	-0,3	-1,13	+0,2	-1,48	-3,62	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
-0,74	+0,3	-0,4	-1,90	-0,8	-2,07	-3,82	
					Se	Br	
					-1,7	-3,54	
					Te	J	
					-2,2	-3,24	

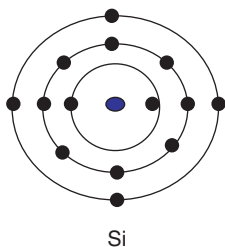
Abb. 1.41 Elektronenaffinitäten einiger Elemente (Elektronenaffinitäten EA_1 in eV).

Verständnisfragen zum Kapitel 1.4 „Struktur der Atomhülle“

1. Zeichnen Sie die Elektronenverteilung des Elementes Silicium (Si) gemäß dem Bohr'schen Atommodell.
2. Die Elektronenstruktur von Helium lautet: $1s^2$. Wie lautet die Elektronenstruktur von Stickstoff? Welches Element verbirgt sich hinter der Elektronenstruktur $1s^2 2s^2 2p^5$?
3. Über welche Gemeinsamkeit verfügen die Elemente des PSE, die sich innerhalb einer Gruppe befinden?
4. Über welche Gemeinsamkeit verfügen die Elemente des PSE, die sich innerhalb einer Periode befinden?
5. Ordnen Sie die nachfolgenden Elemente den Kategorien Metall, Nichtmetall und Halbmetall zu: Silber (Ag), Natrium (Na), Sauerstoff (O), Silicium (Si), Argon (Ar), Arsen (As), Mangan (Mn), Schwefel (S), Bor (B).
6. Nennen Sie die aktivsten Metalle und das aktivste Nichtmetall
7. Formulieren Sie eine allgemeine Reaktionsgleichung, die kenntlich macht, was die Ionisierungsenergie ist und eine zweite Reaktionsgleichung, aus der deutlich wird, was die Elektronenaffinität darstellt.

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zu Kapitel 1.4 „Struktur der Atomhülle“

1. Silicium: Ordnungszahl = 14, steht in der Hauptgruppe IV, d.h. besitzt 14 Elektronen, davon 4 Valenzelektronen



2. Die Elektronenstruktur von Stickstoff lautet: $1s^2 2s^2 2p^3$. Es handelt sich um das Element Fluor.
3. Gemeinsamkeit von Elementen innerhalb einer Gruppe des PSE: Gleiche Zahl von Valenzelektronen, damit ähnliche chemische Eigenschaften.
4. Gemeinsamkeit von Elementen innerhalb einer Periode des PSE: Gleiche Zahl von inneren Elektronenschalen und auch gleiche Anordnung dieser Elektronen in den inneren Schalen.
5. Metall: Ag, Na, Mn
Nichtmetall: O, Ar, S
Halbmetall: Si, As, B
6. Die aktivsten Metalle sind Cäsium und Francium, das aktivste Nichtmetall ist Fluor.
7. Eine allgemeine Reaktionsgleichung für die Ionisierungsenergie lautet:

$$A + E_I \rightarrow A^+ + e^-$$
 Eine allgemeine Reaktionsgleichung für die Elektronenaffinität lautet:

$$A + e^- \rightarrow A^- + E_A$$

1.5 Chemische Bindung

Die Frage, warum manche Elemente des PSE miteinander reagieren (z.B. das Metall Natrium, welches sich in der Hauptgruppe I befindet, reagiert sehr heftig mit dem Nichtmetall Chlor, welches sich in der Hauptgruppe VII befindet), andere Elemente jedoch überhaupt nicht miteinander reagieren (z.B. die Edelgase), kann im Wesentlichen mit den Ionisierungsenergien bzw. den Elektronenaffinitäten oder anschaulicher mit der Stellung der Elemente im Periodensystem beantwortet werden. Elemente, deren Valenzelektronenschalen vollgefüllt sind (z.B. Edelgase), befinden sich in einem niedrigen Energiezustand und wollen diesen auch nicht freiwillig aufgeben. Elemente, deren Valenzelektronenschalen mit nur wenigen Elektronen besetzt sind (z.B. Natrium) oder denen nur wenige Elektronen zur vollgefüllten Valenzschale fehlen (z.B. Chlor), befinden sich in einem höheren Energiezustand und sind bestrebt, in einen energieärmeren, edelgasähnlichen Zustand überzugehen. Dies erreicht das Element Natrium dadurch, indem es ein Elektron abgibt und damit die elektronische Struktur des vorausgehenden Edelgases (Neon) einnimmt. Man sagt, das gebildete Kation Na^+ besitzt die Edelgas-Konfiguration des Neons. Das Element Chlor erreicht den energieärmeren

Zustand dadurch, dass es ein Elektron aufnimmt und damit die elektronische Struktur des nachfolgenden Edelgases (Argon) einnimmt. Man sagt, das gebildete Anion Cl^- besitzt die Edelgas-Konfiguration des Argons. Da die beiden Prozesse nur gekoppelt ablaufen, bildet sich aus dem Metall Natrium und dem Nichtmetall Chlor somit das Salz Natriumchlorid (NaCl).

Die Triebkraft für die Reaktion zwischen Natrium und Chlor ist also das Bestreben, im Reaktionsprodukt der beiden Elemente (NaCl) einen niedrigeren Energiezustand als bei den Ausgangselementen (Natrium und Chlor) zu erreichen. Damit dieser niedrigere Energiezustand, in dem sich der Stoff NaCl nunmehr befindet, erhalten bleibt, und die Reaktion nicht wieder in umgekehrter Richtung abläuft (Rückbildung des Metalls Natrium und des Nichtmetalls Chlor aus dem Salz NaCl) müssen die Teilchen nahe genug beieinanderbleiben, indem sie einen festen Zusammenhalt miteinander eingehen. Diesen Zusammenhalt nennt man eine chemische Bindung. Damit sind in einer chemischen Bindung die elektrostatischen Anziehungskräfte der beteiligten Teilchen stärker als die Abstoßungskräfte. Die chemische Bindung kann sich je nach beteiligten Elementen recht unterschiedlich ausprägen. Im Nachfolgenden werden die vier bedeutendsten Arten der chemischen Bindung näher beschrieben: die Ionenbindung, die kovalente Atombindung, die polare Atombindung und die metallische Bindung.

1.5.1 Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung tritt überwiegend zwischen gleichartigen Nichtmetallatomen auf, z.B. bei zwei Wasserstoff-Atomen (H) zu einem Wasserstoff-Molekül (H_2), bei zwei Chlor-Atomen (Cl) zu einem Chlor-Molekül (Cl_2), bei zwei Sauerstoff-Atomen (O) zu einem Sauerstoff-Molekül (O_2) oder bei zwei Stickstoff-Atomen (N) zu einem Stickstoff-Molekül (N_2).

Im Falle des neutralen Wasserstoffgases besitzen alle H-Atome jeweils ein Elektron (Valenzelektron). Dieser Zustand ist energetisch äußerst ungünstig. Hätten die Wasserstoff-Atome ein weiteres Elektron, wäre die nachfolgende Edelgas-Konfiguration des Heliums und damit ein niedrigerer, also stabilerer Energiezustand erreicht. Sofern kein anderes Atom zur Verfügung steht, welches das fehlende Elektron liefern kann (z.B. ein Metall wie Natrium), arrangieren sich die Wasserstoff-Atome derart, dass sich immer zwei H-Atome die nunmehr insgesamt zwei vorhandenen Elektronen teilen. Zwei einzelne Elektronen (\bullet) treten zusammen zu einem Elektronenpaar (\blacksquare) und bilden eine kovalente chemische Bindung („Einfachbindung“) zwischen den beiden H-Atomen [$\text{H}\bullet + \text{H}\bullet \rightarrow \text{H}\blacksquare\text{H}$].

Die Reaktionsenthalpie für diesen Vorgang beträgt $\Delta H = -435 \text{ kJ/mol} = -4,51 \text{ eV/Molekül}$. Der Vorgang ist also exotherm.

Die Ausbildung der Wasserstoff-Einfachbindung kann man sich auch in Form des nachfolgenden Kugelmodells vorstellen. Zwei kugelsymmetrische H-Atome (H_A und H_B) mit jeweils einem Elektron in der Valenzschale nähern sich einander soweit, dass sich die beiden Elektronenhüllen der Atome überlagern. In der Schnittmenge der beiden Kugeln halten sich nunmehr die beiden Elektronen als Elektronenpaar

auf und bilden dadurch die Wasserstoff-Einfachbindung. Das Elektronenpaar gehört sowohl dem H-Atom H_A als auch dem H-Atom H_B , da die beteiligten H-Atome absolut gleichwertig sind.

Im Ergebnis gehören damit die beiden Elektronen sowohl dem H-Atom A als auch dem H-Atom B und damit hat jedes der beteiligten H-Atome die nachfolgende Edelgas-Konfiguration des Heliums erreicht. Die Abbildung 1.42 zeigt die Verhältnisse in einer Orbitaldarstellung. Man erkennt, dass die chemische Bindung durch ein Überlappen der zwei s-Orbitale zustande kommt.

Diese Art der Bindung zwischen Nichtmetallatomen wird kovalente Bindung oder auch Atombindung genannt. Diesen Begriffen synonym sind auch die Bezeichnungen Elektronenpaar-Bindung (zwei einsame Elektronen treten zusammen zu einem Elektronenpaar) oder homöopolare Bindung (gleichartige Polarität = Ladung).

Vergleichbar den Wasserstoff-Atomen sind auch Chlor-Atome in der Lage, kovalente Einfachbindungen zu bilden. Alle Cl-Atome besitzen gemäß der Stellung im PSE jeweils sieben Valenzelektronen. Dieser Zustand ist energetisch äußerst ungünstig. Hätten die Chlor-Atome ein weiteres Elektron, wäre die nachfolgende Edelgas-Konfiguration des Argons und damit ein niedrigerer, also stabilerer Energiezustand erreicht. Sofern kein anderes Atom zur Verfügung steht, welches das fehlende Elektron liefern kann (z.B. ein Metall wie Natrium), arrangieren sich auch hier die Chlor-Atome derart, dass sich immer zwei Cl-Atome die nunmehr insgesamt zwei vorhandenen bindenden Elektronen teilen. Zwei einzelne Elektronen (\bullet) treten zusammen zu einem Elektronenpaar (\blacksquare) und bilden eine kovalente chemische Bindung („Einfachbindung“) zwischen den beiden Cl-Atomen. Im Ergebnis gehören damit die beiden Elektronen sowohl dem einen als auch dem anderen Cl-Atom und damit hat jedes der beteiligten Cl-Atome die nachfolgende Edelgas-Konfiguration des Argons erreicht.

Analog bilden Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) ebenfalls Atombindungen. Hier jedoch kann die energetisch günstige Edelgas-Konfiguration des nachfolgenden Edelgases Neon nur dadurch erreicht werden, dass zwei bzw. drei Valenzelektronen des gleichartigen Partnermoleküls in die Atombindung mit aufgenommen werden. Damit entsteht im Fall des Sauerstoffs eine Doppelbindung und im Fall des Stickstoffs eine Dreifachbindung. Damit entstehen aus zwei Chlor-Atomen ein Chlor-Molekül, aus zwei Sauerstoff-Atomen ein Sauerstoff-Molekül und aus zwei Stickstoff-Atomen ein Stickstoff-Molekül. Aus genannten Stabilitätsgründen kommen in der Regel die genannten Elemente in der Natur auch nur als diatomare Moleküle vor (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2).

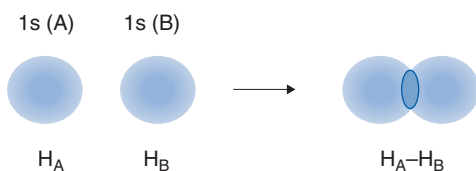


Abb. 1.42 Bildung des Diwasserstoff-Moleküls aus zwei Wasserstoff-Atomen.

Einfachbindung



Doppelbindung



Dreifachbindung

**Abb. 1.43** Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung.

Die Vorgänge der Chlor-, Sauerstoff- und Stickstoff-Bildung zeigt die Abbildung 1.43 als sog. Lewis-Formeln. Je nach Stellung des Elementes im Periodensystem müssen zum Erreichen der Edelgasstrukturen Einfach-, Doppel- oder sogar Dreifach-Bindungen ausgebildet werden.

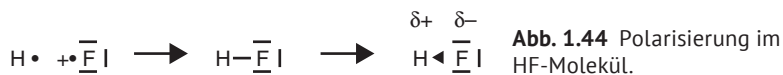
Überprüft man in diesen Molekülen die Anzahl der Valenzelektronen, die jedes Atom für sich beisteuert, ergeben sich genau die Anzahl an Valenzelektronen, die der Stellung des Elementes im PSE entspricht (Cl: 7 Elektronen, O: 6 Elektronen, N: 5 Elektronen). Andererseits ist jedes Atom von genau acht Elektronen umgeben, wenn man die Elektronenpaare innerhalb der Atombindung sowohl dem einen als auch dem anderen Partner zurechnet. Damit können alle Atome formal die Edelgas-Konfiguration des im PSE nachfolgenden Edelgases (Argon) erreichen (Oktettregel).

1.5.2 Polare Atombindung

1.5.2.1 Allgemeines

Wird eine Atombindung nicht durch zwei genau gleiche Atome (z.B. O_2), sondern durch verschiedene Atome (z.B. H und F in Fluorwasserstoff) gebildet, die sich in ihrer Elektronegativität unterscheiden, spricht man von einer polaren Atombindung, da die entstehende Bindung elektrisch polarisiert vorliegt, d.h. die Elektronen, die die chemische Bindung ausbilden (sog. bindenden Elektronenpaare), befinden sich nicht genau in der Mitte der beteiligten Atome, sondern sind leicht nach einer Seite hin (hier auf die Seite des F) verschoben (Abb. 1.44).

Dies bewirkt, dass das Atom Fluor ein bisschen negativ und das Atom Wasserstoff ein bisschen positiv geladen ist. Die dadurch entstandenen Partialladungen (Teil-ladungen) werden mit dem griechischen Buchstaben Delta (δ) bezeichnet.



Diese Verschiebung der Elektronen kommt dadurch zustande, dass die Fähigkeit, Elektronen anzuziehen, für das Element Fluor stärker ausgeprägt ist als für das Element Wasserstoff. Die Fähigkeit eines Atoms, in einer kovalenten Bindung Elektronen anzuziehen, wird Elektronegativität (EN) genannt. Die Elektronegativität ist also eine dimensionslose Verhältniszahl, die angibt, wie stark ein Atom in der Lage ist, Elektronen zu sich herüberzuziehen. Das Element Fluor besitzt die größte Elektronegativität (4,0), gefolgt von Sauerstoff (3,5), Chlor und Stickstoff (jeweils 3,0) sowie Brom (2,8) und Kohlenstoff, Schwefel und Iod (jeweils 2,5). Das Element Wasserstoff besitzt die Elektronegativität 2,1 und alle Metalle kleiner 2 (Abb. 1.45).

Die Elektronegativität darf nicht mit der Elektronenaffinität verwechselt werden. Während die Elektronegativität eine praktikable Verhältniszahl darstellt, die hilfreich ist, um Polarisierungen von Bindungen vorherzusagen, ist die Elektronenaffinität eine Energie, die frei gesetzt wird, wenn aus einem Atom durch Elektronenübertragung ein Anion gebildet wird.

Verbinden sich Atome mit gleicher Elektronegativität (z.B. O_2), ist die Ladungsverteilung in der Bindung symmetrisch und die Bindung damit unpolar. Je größer jedoch die Differenz der Elektronegativitäten zweier Atome in einem Molekül ist (z.B. HF), um so unsymmetrischer ist die Ladungsverteilung und umso polarer die Bindung.

Weitere Beispiele von Molekülen mit polaren Atombindungen sind Wasser (H_2O), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Kohlendioxid (CO_2). Die Ladungsverteilungen in diesen Molekülen sind in der Abb. 1.46 dargestellt.



H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9	d-Elemente: 1,3 bis 2,4 f-Elemente: 1,1 bis 1,3					

Abb. 1.45 Elektronegativitätskoeffizienten einiger Elemente.

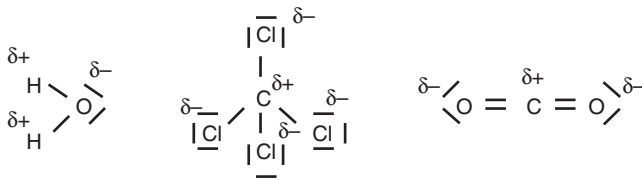


Abb. 1.46 Ladungsverteilungen bei polaren Atombindungen.

Ist der Elektronegativitätsunterschied der Atome innerhalb eines Moleküls extrem groß, wie z.B. zwischen Na (0,9) und Cl (3,0), bildet sich keine polare Atombindung aus. Es findet dann nicht nur eine Elektronenverschiebung, sondern eine echte Elektronenübertragung vom Na auf das Cl statt (Na^+Cl^-). Es bildet sich hierbei also eine Ionenbindung aus. Die polare Atombindung ist somit eine Übergangsform zwischen kovalenter Atombindung und Ionenbindung. Der Übergang von Ionenbindung (NaCl) über Ionenbindung mit kovalentem Anteil (HF) bis zur polaren kovalenten Bindung (H_2O , CH_4 , CO_2) ist recht fließend und kann durch die Abb. 1.47 verdeutlicht werden.

Der Übergang zwischen kovalenter Atombindung, Ionenbindung und Metallbindung kann durch die Abb. 1.48 verdeutlicht werden.

Bei Molekülen mit polaren Atombindungen können sich die Ladungsverschiebungen innerhalb des Moleküls nach außen hin wieder aufheben, sofern die Schwerpunkte von negativer Ladung und positiver Ladung räumlich zusammenfallen. Das ist dann der Fall, wenn das betreffende Molekül symmetrisch ist (CH_4 oder CO_2).

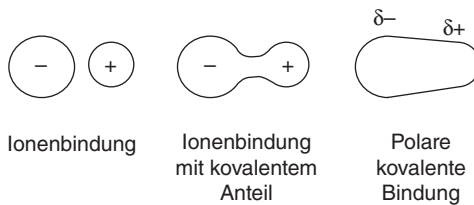


Abb. 1.47 Übergang von Ionenbindung zu polarer kovalenter Bindung.

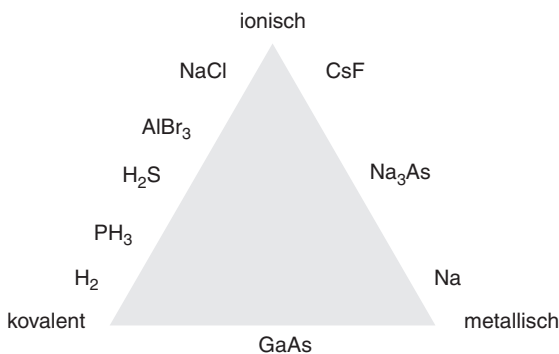


Abb. 1.48 Kovalente Atombindung, Ionenbindung und Metallbindung im Vergleich.

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

1.5.2.2 Auswirkungen der Wasserstoff-Brückenbindung

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

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

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

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

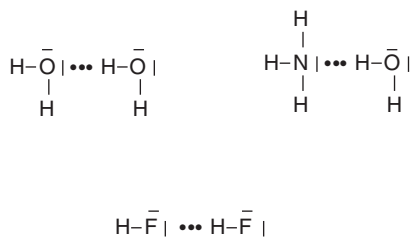


Abb. 1.49 Wasserstoff-Brückenbindungen in Wasser, wässrigem Ammoniak und Fluorwasserstoff.

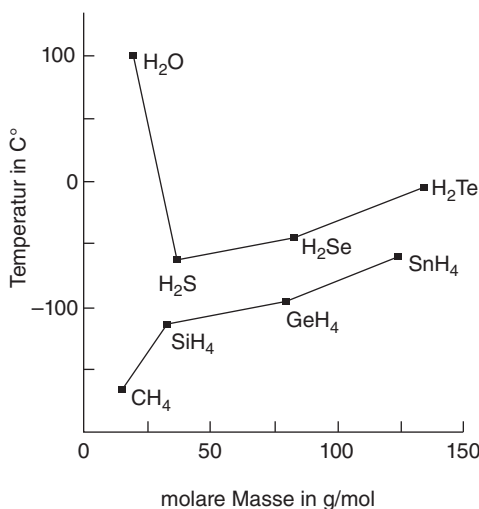


Abb. 1.50 Siedepunkte von homologen Wasserstoff-Verbindungen.

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

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

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

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

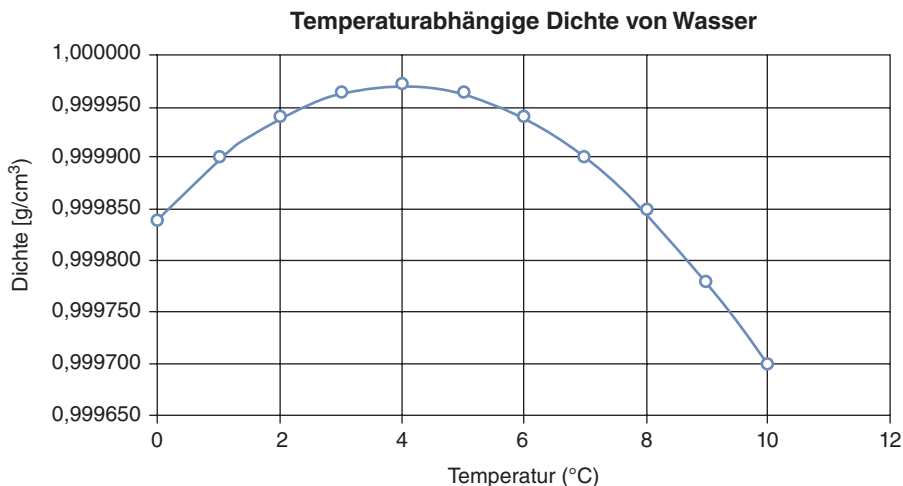


Abb. 1.51 Dichteanomalie des Wassers.

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

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

1.5.3 Ionenbindung

1.5.3.1 Allgemeines

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

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

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

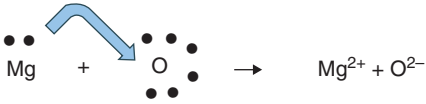
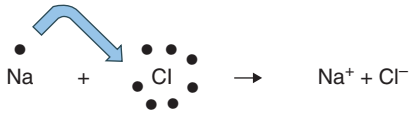


Abb. 1.52 Elektronenübertragung bei der Ionenbildung.

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

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

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



















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

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

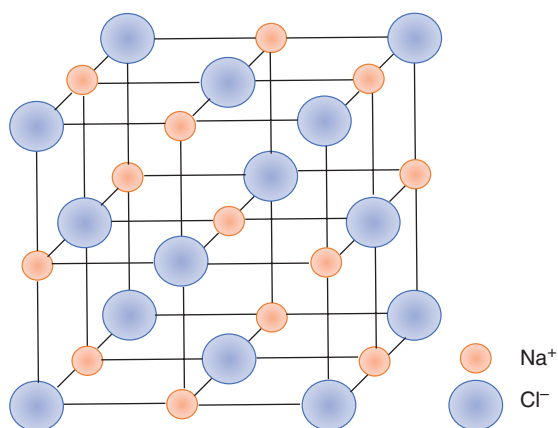


Abb. 1.54 Gittersymmetrie von NaCl.

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

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

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

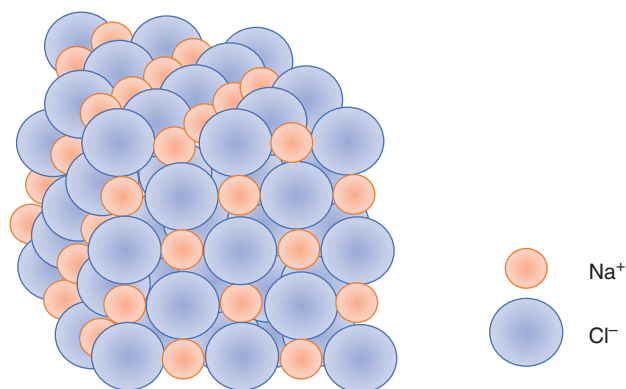


Abb. 1.55 Richtige Darstellung von Größe und Abständen im NaCl.

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

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

1.5.3.2 Gitterenergie und Hydratationsenergie

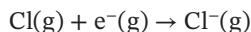
Die Bildung eines Salzes wie NaCl aus den Elementen kann man sich in drei Schritten zerlegt vorstellen:

Schritt 1: Ionisierung von Na



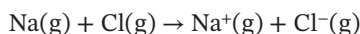
Die Ionisierungsenergie für diesen Vorgang beträgt **+494 kJ/mol**. Dieser Energiebetrag trägt ein positives Vorzeichen, die Energie muss also aufgewendet werden.

Schritt 2: Ionisierung von Cl



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

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

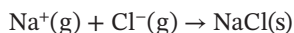


Die Energiebilanz dieser beiden Schritte beträgt daher

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

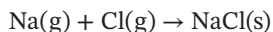
Diese Energiebilanz ist positiv, d.h. es muss in Summe Energie hineingesteckt werden, um ein Na^+ -Kation sowie ein Cl^- -Anion zu bilden.

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



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

Summiert man nun alle drei Einzelschritte erhält man die Gesamtreaktion



Die Energiebilanz dieser drei Schritte beträgt daher

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

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

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

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

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

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

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

1.5.4 Metallbindung

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

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

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

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

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

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

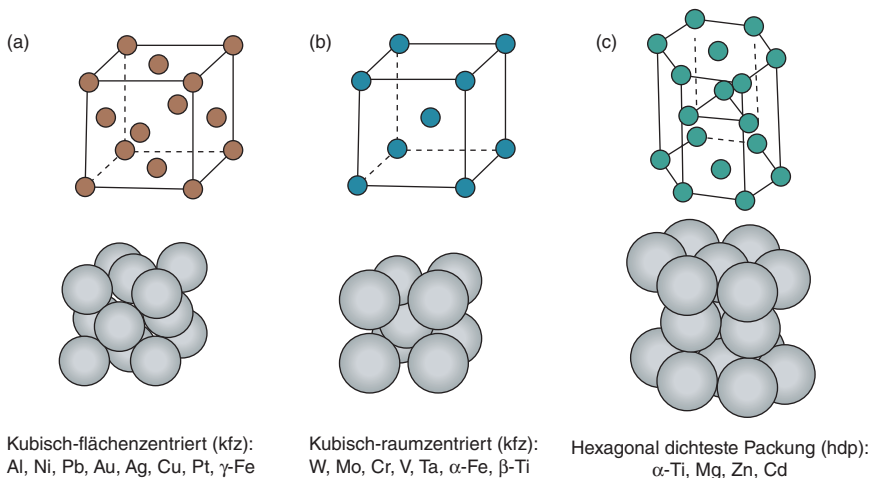


Abb. 1.56 Typische Gitterstrukturen von Metallen. *Quelle:* Wiley-VCH Grundlagen der Konstruktionswerkstoffe für Studium und Praxis, Kapitel 1 Metallkunde, Seite 3, Abb. 1.2 (a–c).

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

Verständnisfragen zum Kapitel 1.5 „Chemische Bindung“

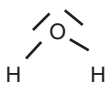
1. Welche zwei Kräfte sind maßgeblich an der Ausbildung einer chemischen Bindung beteiligt?
2. Formulieren Sie unter Berücksichtigung der Stellung der beteiligten Atome im PSE die Reaktionsgleichungen, die zur Bildung von Magnesiumchlorid (MgCl_2) aus Magnesium (Mg) und Chlor (Cl_2) sowie zur Bildung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

Musterlösungen zu den Verständnisfragen zum Kapitel 1.5 „Chemische Bindung“

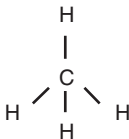
1. Kräfte bei der Ausbildung der chemischen Bindung sind elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte
2. Reaktionsgleichungen zur Bildung von MgCl_2 und Na_2O :

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

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

4. Elektronenstrukturen H_2O , CH_4 , NO und NO_2 :

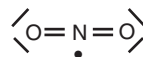
Das O-Atom
ist von acht
Elektronen
umgeben



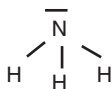
Das C-Atom
ist von acht
Elektronen
umgeben



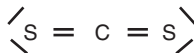
Das N-Atom
ist von sieben
Elektronen
umgeben



Das N-Atom
ist von neun
Elektronen
umgeben

5. Elektronenstrukturen NH_3 , CS_2 , LiBr , CH_3Cl :

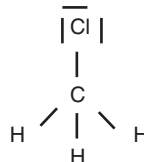
Dipol



Kein Dipol



Dipol



Dipol

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

1.6 Nomenklatur und Stöchiometrie

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

1.6.1 Benennung chemischer Verbindungen

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

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

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

Tab. 1.10 Trivialnamen, Formeln und chemische Bezeichnungen.

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

Tab. 1.11 Formeln und Namen anorganischer Säuren und Laugen.

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

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

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

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

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

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

Tab. 1.12 Häufig vorkommende Anionen.

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

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

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

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

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

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

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

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

Kationischer Komplex



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

Anionischer Komplex



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

Abb. 1.57 Allgemeiner Aufbau eines Komplexes.

Tab. 1.13 Benennung von kationischen Komplexen.

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

Tab. 1.14 Benennung von anionischen Komplexen.

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

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

1.6.2 Stöchiometrie

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

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

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Intention der Stöchiometrie verdeutlichen.

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

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

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

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

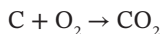
Frage: 90 mmol eines einatomigen Elementes haben eine Masse von 0,36 g. Welche relative Atommasse besitzt das Element? Um welches Element handelt es sich?

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

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

Im Folgenden ein weiteres Rechenbeispiel:

Kohlenstoff und Sauerstoff reagieren zu Kohlendioxid gemäß folgender Reaktionsgleichung



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

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

Verständnisfragen zum Kapitel 1.6 „Nomenklatur und Stöchiometrie“

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

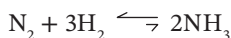
Musterlösungen zu Verständnisfragen zu Kapitel 1.6 „Nomenklatur und Stöchiometrie“

1. K_2S , K_2SO_3 , K_2SO_4
2. Distickstoffmonoxid
3. Hexammincobalt(III)-chlorid
4. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
5. 1 mol NaCl entspricht 58,44 g NaCl, dann entsprechen 3,5 mol NaCl 204,54 g. Damit sind 3,5 mol NaCl in 250 mL 204,54 g:250 mL=818,16 g/L. Es müssen also 204,54 g NaCl in 250 mL Wasser gelöst werden.
6. $420 \text{ g} + 87 \text{ g} = 507 \text{ g}$. 507 g entsprechen 100 %. 87 g entsprechen dann wie viel %? Durch Dreisatz ergibt sich dann als Antwort 17,1 %. Die so hergestellte Lösung ist also 17,1 %ig.

1.7 Chemisches Gleichgewicht

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

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

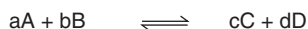


Der Doppelpfeil bedeutet, dass die Reaktion reversibel ist, d.h. NH_3 kann aus N_2 und H_2 gebildet werden, kann aber auch in N_2 und H_2 zerfallen. In welcher Richtung der Prozess abläuft, hängt von äußeren Bedingungen ab.

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

1.7.1 Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage

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



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

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

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

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

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

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

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

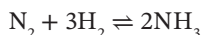
Abb. 1.58 Herleitung des Massenwirkungsgesetzes.

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

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

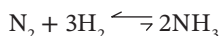
Sobald die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich sind, liegt ein chemisches Gleichgewicht vor und man kann damit auch die beiden Gleichungen der Hin- und Rückreaktion gleichsetzen, wodurch der Quotient $k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$ gebildet wird. Sowohl k_{hin} als auch $k_{\text{rück}}$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

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



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

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



1.7.2 Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes

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

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

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

1.7.2.1 Änderung der Konzentration

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

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

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

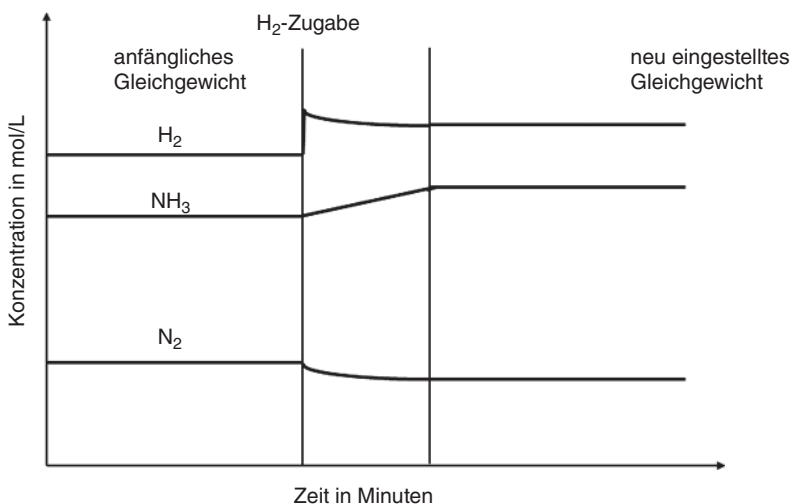


Abb. 1.59 Konzentrations-/Zeitdiagramm der Ammoniak-Bildung.

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

1.7.2.2 Änderung des Druckes

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

Einige Beispiele aus der Praxis:



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

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

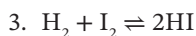
Das bedeutet: **Die Ammoniakausbeute wird durch Druckerhöhung gesteigert.**



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

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

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



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

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

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

1.7.2.3 Änderung der Temperatur

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

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

Einige Beispiele aus der Praxis:

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



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



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

1.7.3 Technische Umsetzung der Ammoniak-Synthese

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

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

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

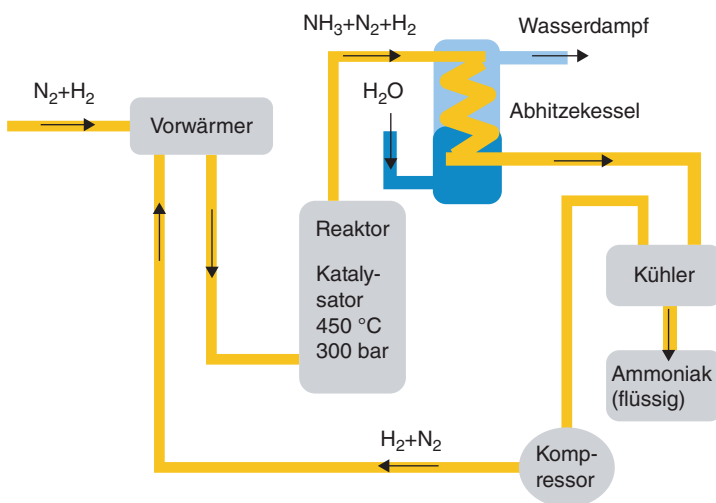


Abb. 1.60 Ammoniak-Syntheseanlage.

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

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

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

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

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

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

Verständnisfragen zum Kap. 1.7 „Chemisches Gleichgewicht“

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

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

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

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

1.8 Chemische Reaktionstypen

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

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

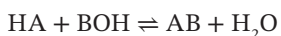
1.8.1 Säure/Base-Reaktionen

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

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

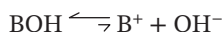
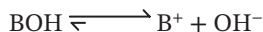
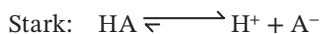
1.8.1.1 Säure/Base-Theorie von Arrhenius

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



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

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



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

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

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

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

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

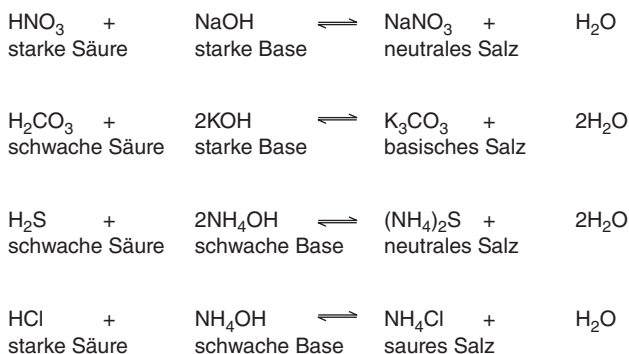


Abb. 1.61 Beispiele von Säure/Base-Reaktionen.

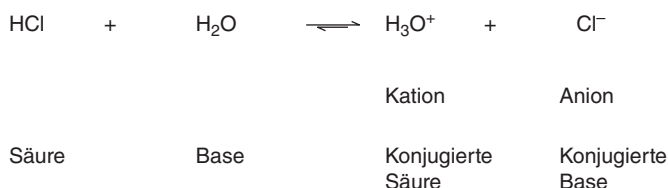
Damit man als Umweltwissenschaftler mögliche Reaktionen von Säuren und Basen einschätzen kann, sollte man die wichtigsten schwachen und starken Säuren und Basen kennen, die in Natur und Technik auftreten können.

1.8.1.2 Säure/Base-Theorie von Brönsted und Lowry

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

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

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

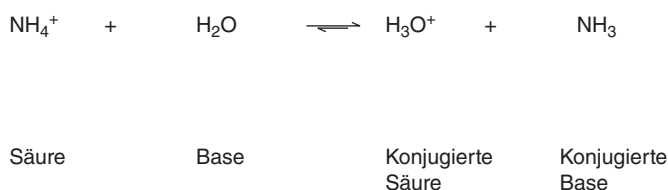


HCl und Cl⁻ ist ein konjugiertes Säure/Base-Paar.

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

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

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



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

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

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

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

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

Konjugierte Säure/Base-Paare

In wässriger Lösung vollständig dissoziiert

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

In wässriger Lösung vollständig protoniert

Abb. 1.64 Konjugierte Säure/Base-Paare.

1.8.1.3 Säure/Base-Theorie von Lewis

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

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

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

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

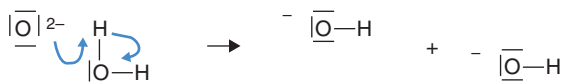


Abb. 1.65
Elektronenübertragung am
Beispiel des Oxid-Ions.

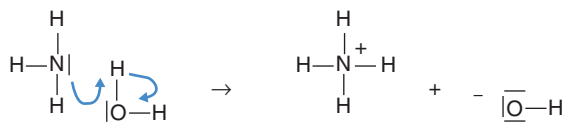


Abb. 1.66
Elektronenübertragung
am Beispiel des
Ammoniak-Moleküls.

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

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

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

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

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

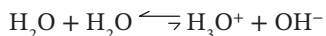
Lewis-Säure	Lewis-Base	Reaktionsprodukt	Reaktionstyp
BF_3	$+ \quad \text{NH}_3$	$\rightarrow \quad \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{B}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array}$	Unvollständiges Elektronenoktett
Cu^{2+}	$+ \quad 4 \quad \text{NH}_3$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

Abb. 1.67 Lewis-Säuren im Überblick.

1.8.1.4 Quantitative Betrachtung

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

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



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

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

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

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

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

Die grundlegende Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers lautet also:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eingesetzt in das Ionenprodukt ergibt sich folgender Zusammenhang:

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

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

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

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

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

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

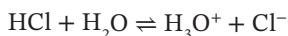
Der Umschlagsbereich von Methylrot liegt bei einem pH-Wert von 4–6. Es gibt eine Vielzahl solcher Indikatoren, die alle einen definierten Umschlagsbereich von einem oder zwei pH-Einheiten anzeigen. Universalindikatorpapier ist mit einer Mischung verschiedener Indikatoren getränkt. Diese Mischung ist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

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

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

Das nachfolgende Beispiel soll dies zeigen.

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



und damit

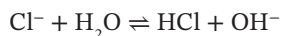
Tab. 1.16 pH-Werte von Flüssigkeiten.

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

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

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

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



und damit

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

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

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

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

Daraus folgt:

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

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

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

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

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

Es gilt weiterhin (Logarithmen-Rechenregel):

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

und damit:

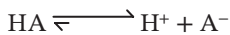
$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

1.8.1.5 pH-Wert-Berechnungen

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

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

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

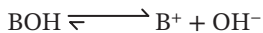


Aus einem Teilchen HA entsteht somit genau ein Teilchen H^+ bzw. H_3O^+ . Damit kann aus der grundlegenden Definition des pH-Wertes dieser direkt aus der Konzentration der starken Säure berechnet werden.

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

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

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



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

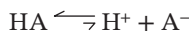
Definition einer Base: $pOH = -\log OH^-$

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

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

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

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



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

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

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

Mit diesen Annahmen kann nun formuliert werden:

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

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

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

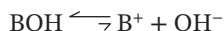
$$\text{pH} = -\log(\sqrt{K_s \cdot [\text{HA}_0]}) = 1/2 \cdot (\text{p}K_s - \log[\text{HA}_0]),$$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

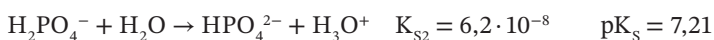
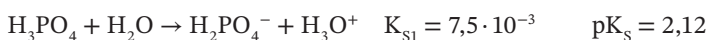
Säure	Base	$\text{p}K_S$	K_S
HClO_4	ClO_4^-	-10	$1 \cdot 10^{10}$
HCl	Cl^-	-7	$1 \cdot 10^7$
HNO_3	NO_3^-	-1,37	$2,34 \cdot 10^1$
H_3PO_4	H_2PO_4^-	+2,12	$7,5 \cdot 10^{-3}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	+4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	HCO_3^-	+6,35	$4,47 \cdot 10^{-7}$
NH_4^+	NH_3	+9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$

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

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

1.8.1.6 Mehrprotonige Säuren

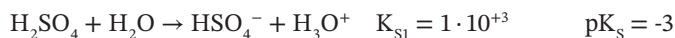
Mehrprotonige Säuren (z.B. H_3PO_4) geben zunächst nur ein Proton ab. Die dadurch entstandene konjugierte Base kann daraufhin ein weiteres Proton abgeben, und zwar solange, bis kein weiteres absplittbares Proton mehr verfügbar ist.



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

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

Eine weitere mehrprotonige Säure ist Schwefelsäure.



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

1.8.1.7 Pufferlösungen

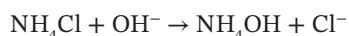
Gibt man eine schwache Säure mit ihrer konjugierten Base in ungefähr gleichen Anteilen zusammen, entsteht eine Pufferlösung, z.B. die schwache Säure NH_4Cl und die konjugierte Base NH_4OH bilden eine basische Pufferlösung.

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

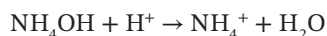
Eine starke Säure mit ihrer konjugierten Base sowie eine starke Base mit ihrer konjugierten Säure bilden **keine** Pufferlösungen.

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

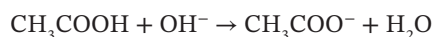
In der basischen Pufferlösung $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ werden eintretende OH^- -Ionen durch folgende Reaktion neutralisiert:



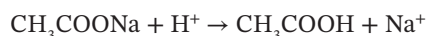
Gelangen H^+ -Ionen in die Lösung, läuft die folgende Neutralisation ab:



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



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



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

Beispiele für natürlich vorkommende Puffersysteme sind:

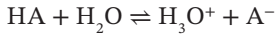
Blut (enthält eine Mischung aus $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ sowie $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$): pH = 7,4

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

Meerwasser (enthält unterschiedliche Puffersysteme): pH = 8

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

Aus dem Protolysegleichgewicht für schwache Elektrolyte folgt



Damit gilt für die Säurekonstante K_s :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Für den Puffer NaAz/HAz gilt:

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

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

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

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

1.8.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen

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

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

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

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

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

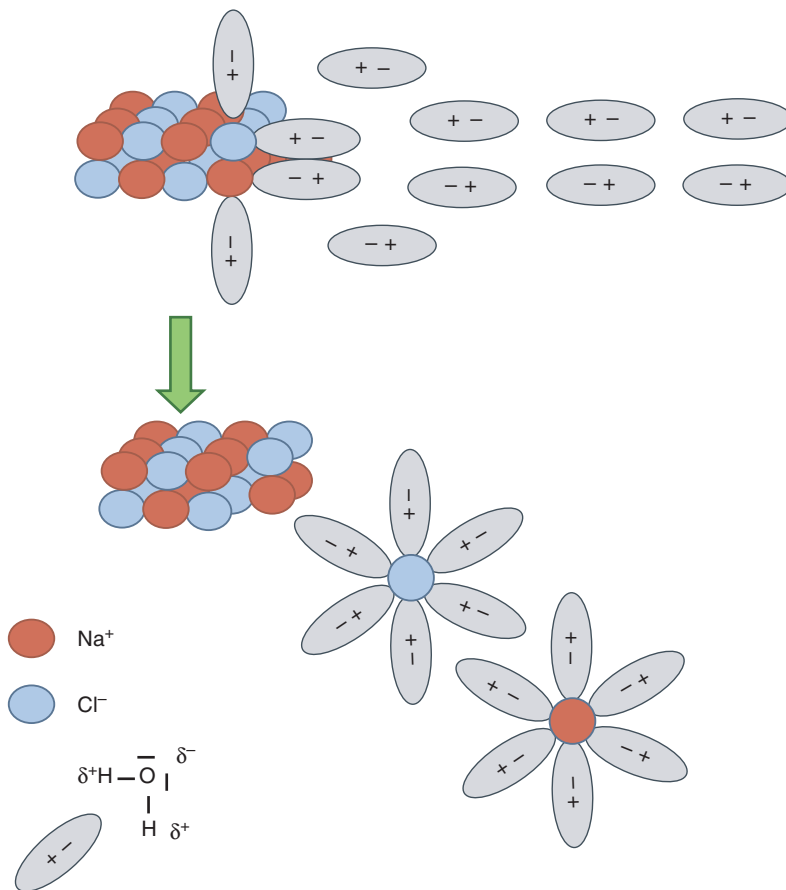


Abb. 1.68 Hydratation des NaCl-Kristalls.

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

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

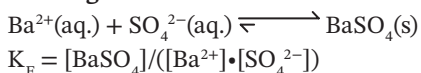
In schwerlöslichen Salzen (z.B. CaSO_4) sind die Gitterkräfte zwischen Ca^{2+} und SO_4^{2-} so groß, der Zusammenhalt der Ionen damit so stark, dass die Dipolwirkung des H_2O -Moleküls nicht ausreicht, einzelne Ionen aus dem Verband heraus zu brechen.

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

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

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

Fällung:



Wiederauflösung:

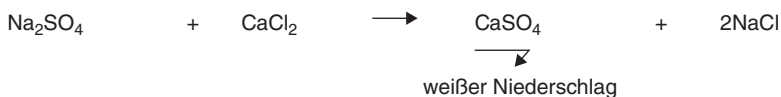
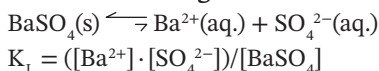
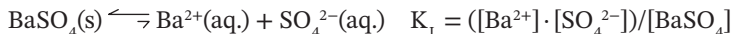


Abb. 1.69 Fällung von CaSO_4 aus Na_2SO_4 und CaCl_2 .

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

1.8.3 Komplexbildungsreaktionen

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

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



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

Weitere Beispiele von Komplexbildungsreaktionen sind:



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

Oxokomplexe: KMnO_4 oder Na_2CrO_4

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

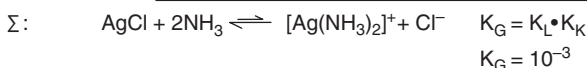
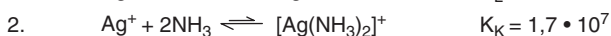
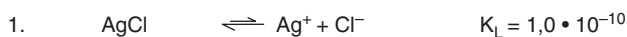
Chlorokomplexe: $\text{K}_3[\text{FeCl}_6]$ oder $\text{Na}_2[\text{TiCl}_6]$

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

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

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

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



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

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

1.8.3.1 Koordinationslehre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.8.3.2 Kristallfeldtheorie

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

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

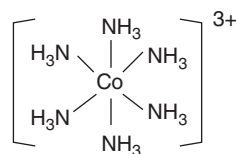


Abb. 1.71 Räumliche Struktur des Komplexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

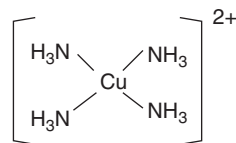


Abb. 1.72 Räumliche Struktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

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

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

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

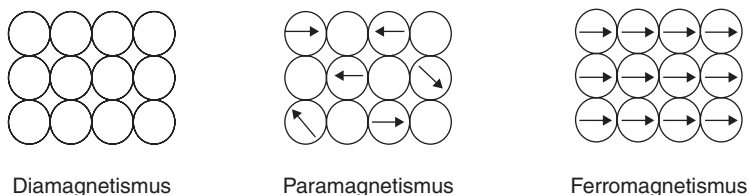


Abb. 1.73 Spineinstellungen von paramagnetischen und ferromagnetischen Stoffen.

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

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

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

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

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

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

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

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

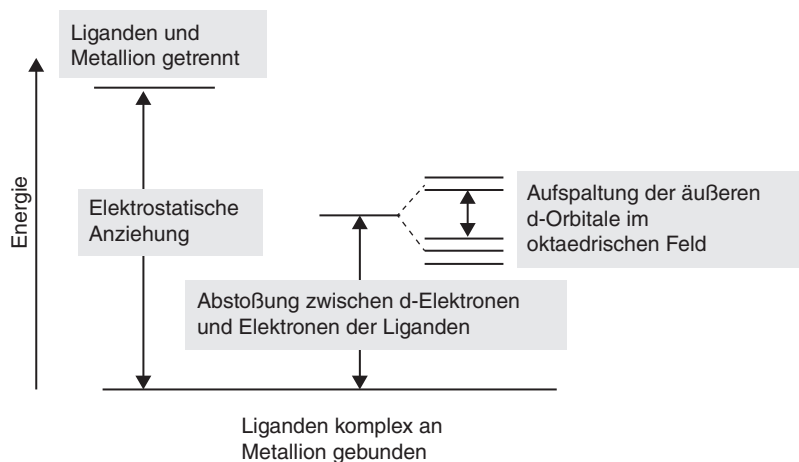


Abb. 1.74 Energetische Aufspaltung der d -Orbitale durch die Liganden.

Tab. 1.18 Spektrochemische Reihe der Liganden.

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

Fluorid-Anionen, die nur ein schwaches Feld erzeugen, führen zu einer geringen Aufspaltung der d -Energieniveaus. Es verbleiben 4 ungepaarte Elektronen, da die notwendige Energie zur Spinumkehr größer ist, als die Energiedifferenz Δ_1 . Man nennt eine solche Verbindung High-spin-Komplex. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ist daher paramagnetisch.

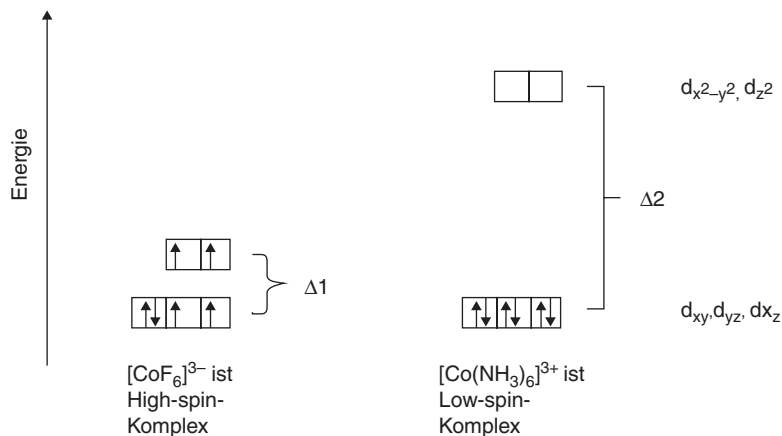


Abb. 1.75 Energetische Aufspaltung bei schwachem und bei starkem Feld.

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

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

Bei der Farbe von Komplexverbindungen gelten einige allgemeine Grundsätze:

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

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

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

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

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

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

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

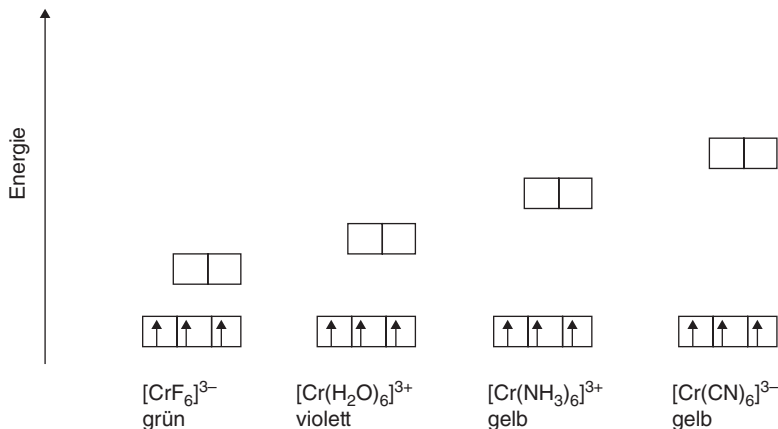


Abb. 1.76 Farben von Cr^{3+} -Komplexen in Abhängigkeit der Ligandenfeld-Aufspaltungen.

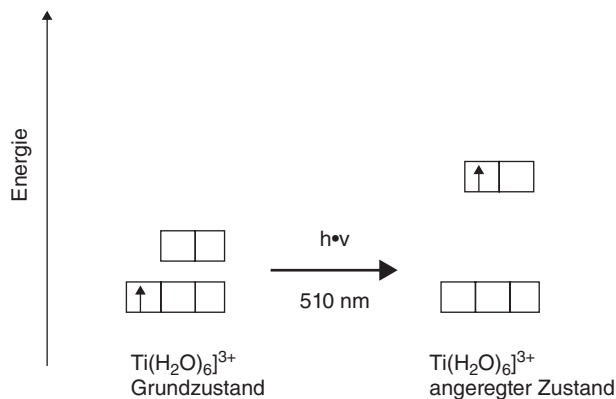


Abb. 1.77 Anregung eines Elektrons durch sichtbare Strahlung am Beispiel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

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

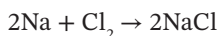
Elementares Titan besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^2$. Die Elektronenkonfiguration von Ti^{3+} lautet $[\text{Ar}]3d^1$. Die Komplexverbindung $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ist orange, weil grünes Licht der Wellenlänge 510 nm absorbiert wird.

1.8.4 Redoxreaktionen

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

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

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



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

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

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

Moderne Definitionen von Oxidation und Reduktion lauten wie folgt:

Oxidation ist die Elektronenabgabe bzw. die Zunahme der Oxidationszahl.

Reduktion ist die Elektronenaufnahme bzw. die Abnahme der Oxidationszahl.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Oder allgemein:

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

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

1.8.4.1 Oxidationszahlen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.8.4.2 Aufstellen von Redoxreaktionen

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

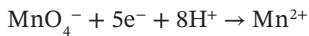
1. Schreiben Sie zunächst Edukt und Produkt von Oxidations- und Reduktionsreaktion auf.
2. Versetzen Sie jedes wesentliche Edukt und Produkt mit der Oxidationszahl.
3. Schreiben Sie zunächst die Reduktionsreaktion auf und gleichen Sie diese Teilgleichung in drei Schritten (Elektronenübergang, Ladungsausgleich,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

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

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

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

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



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



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

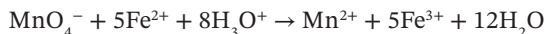
4. Oxidationsgleichung: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
 - a) Elektronenübergang: Es muss ein Elektron abgegeben werden, um von der Oxidationszahl +2 auf +3 zu kommen, also

$$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$$
 - b) Ladungsausgleich: Es gibt zwei positive Ladungen auf der linken Seite und zwei positive Ladungen auf der rechten Seite. Es muss also nichts weiter veranlasst werden.
 - c) Atomausgleich: Ein Atomausgleich ist nicht mehr notwendig, da es ein Eisenatom auf der linken Seite und ein Eisenatom auf der rechten Seite gibt.
 - d) Nunmehr könnte die Reduktionsgleichung und die Oxidationsgleichung addiert werden. Allerdings stimmt die Anzahl der Elektronen in beiden Teilgleichungen nicht überein, wodurch nach der Addition freie Elektronen übrigbleiben würden. Freie Elektronen können nicht existieren. Daher muss die Oxidationsgleichung mit der Zahl 5 multipliziert werden, damit in beiden Teilgleichungen Elektronengleichheit vorliegt. Die Oxidationsgleichung lautet daher: $5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 5\text{e}^-$.
5. Gesamtgleichung (Redoxgleichung): Die Addition von Reduktionsgleichung und Oxidationsgleichung führt zur folgenden Gesamtgleichung:

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+} + 5\text{e}^-$$
 Die fünf Elektronen können nunmehr herausgekürzt werden und die Gesamtgleichung lautet damit:

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
6. Zur Plausibilitätskontrolle kann abschließend nochmals die Korrektheit von Ladungsausgleich und Atomausgleich überprüft werden. Auf der linken Seite gibt es 17 positive Ladungen, ebenso auf der rechten Seite. Auf der linken Seite ein Manganatom, vier Sauerstoffatome, fünf Eisenatome und acht Wasserstoffatome, genauso wie auf der rechten Seite. Wenn an dieser Stelle keine Gleichheit von Ladungen und Atomen herrscht, wurde vorher ein Fehler gemacht.
7. Die unter 5. Aufgestellte Redoxgleichung ist dem Grunde nach bereits richtig. Allerdings existieren in einer Lösung keine freien H^+ -Ionen. Diese liegen real als H_3O^+ -Ionen vor. Diesen „Schönheitsfehler“ kann man einfach beheben, indem man in

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



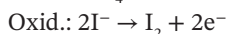
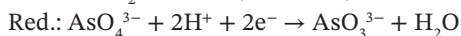
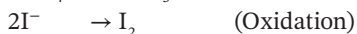
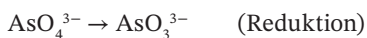
Selbstverständlich kann man bereits vorher unter 3b) den Ladungsausgleich nicht mit H^+ -Ionen, sondern gleich mit H_3O^+ -Ionen durchführen. Diese Vorgehensweise wird aber nicht empfohlen, da hierdurch das korrekte Aufstellen der Gleichungen verkompliziert und damit fehleranfälliger wird.

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

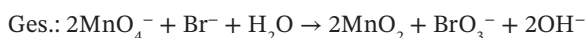
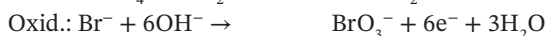
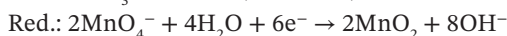
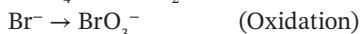
Treten auf einer Seite der Gesamtgleichung sowohl H^+ -, als auch OH^- -Ionen auf, müssen daraus H_2O -Moleküle gebildet werden. Sofern dann auch auf der anderen Seite H_2O -Moleküle auftreten, muss auch hier entsprechend gekürzt werden.

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

Oxidation von Iodid mit Arsenat(V) in saurem Milieu



Oxidation von Bromid mit MnO_4^- im alkalischen Milieu



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

Verständnisfragen zum Kap. 1.8 „Chemische Reaktionstypen“

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

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

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

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

Klausuraufgaben zum Kap. 1 „Allgemeine Chemie“

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

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

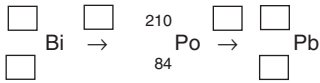
Isotop	Anzahl Protonen	Anzahl Elektronen	Anzahl Neutronen
$^{56}_{26}\text{Fe}$	–	–	–
$^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	–	–	–
$^{16}_8\text{O}^{2-}$	–	–	–

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

Druck:

Konzentration:

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



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

H_2S : _____;

H_2SO_4 : _____;

H_2SO_3 : _____;

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

a) Oxidation:

b) Reduktion:

Gesamtgleichung:

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

____; ____; ____; ____; ____; ____

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



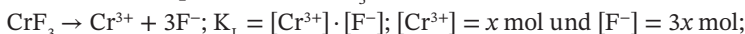
Wie kann im Hinblick auf Temperatur, Druck und Konzentration die Lage des Gleichgewichtes nach Le Chatelier beeinflusst werden. Begründen Sie Ihre Aussage.

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

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

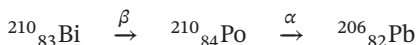
Konzentration: Ausbeuteerhöhung durch Entziehen von z.B. CO aus dem Gleichgewicht (z.B. durch Adsorption als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oder Ausfrieren).

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

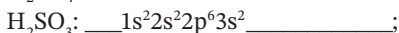
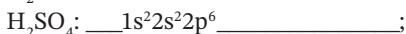
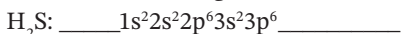


$$K_L = x \cdot (3x)^3 = 27x^4 \text{ mit } x = 1,28 \cdot 10^{-3}; K_L = 27(1,28 \cdot 10^{-3})^4 = 7,25 \cdot 10^{-11}.$$

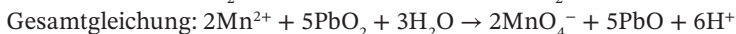
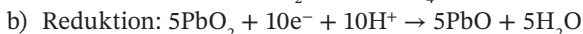
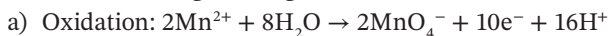
14. Ergänzen Sie die fehlenden Zahlen und Buchstaben bei den nachfolgenden radioaktiven Zerfallsreaktionen aus der Uran/Radium-Reihe.



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



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



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

Cs; Sr; Ca; Al; C; F

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

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

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

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

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

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

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

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

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